

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ANTİFERROELEKTRİK SERAMİKLERİN YÜKSEK ENERJİ
YOĞUNLUĞUNA SAHİP KAPASİTÖR VE ELEKTROKALORİK
UYGULAMALAR İÇİN İNCELENMESİ

NAMIK KEMAL GÖZÜAÇIK
DOKTORA TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2023

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ANTİFERROELEKTRİK SERAMİKLERİN
YÜKSEK ENERJİ YOĞUNLUĞUNA SAHİP
KAPASİTÖR VE ELEKTROKALORİK
UYGULAMALAR İÇİN İNCELENMESİ

NAMIK KEMAL GÖZÜAÇIK
DOKTORA TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. SEDAT ALKOY

GEBZE
2023

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

INVESTIGATION OF
ANTIFERROELECTRIC CERAMICS FOR
HIGH ENERGY DENSITY CAPACITOR AND
ELECTROCALORIC APPLICATIONS

NAMIK KEMAL GÖZÜAÇIK
A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
DOCTOR OF PHILOSOPHY
DEPARTMENT OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

THESIS SUPERVISOR
PROF. DR. SEDAT ALKOY

GEBZE
2023



DOKTORA JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 13/07/2023 tarih ve 2023/39 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 24/07/2023 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Namık Kemal GÖZÜAÇIK'ın tez çalışması Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Sedat ALKOY

ÜYE

: Doç. Dr. Aligül BÜYÜKAKSOY

ÜYE

: Prof. Dr. Mir Hasan SEYİTSOY

ÜYE

: Doç. Dr. Emre ERDEM

ÜYE

: Prof. Dr. Filiz ŞAHİN

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

ÖZET

Üstün özelliklere sahip olan lantan katkılı kurşun zirkonat titanat (PLZT) seramikler piezoelektrik ve elektro-optik uygulamalar için oldukça popülerdir ve akıllı sensörlerde, optik işleme cihazlarında çokça kullanılmaktadır. Elektrik alan kaynaklı faz geçişi ve kompozisyon ile kontrol edilebilen elektriksel özellikler de sergileyen PLZT ve lantan katkılı kurşun zirkonat titanat (PLZST) gibi antiferroelektrik seramik malzemeler, yüksek güçte enerji depolama cihaz uygulamalarında ve soğutma cihazlarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Yüksek piezoelektrik ve ferroelektrik özellikleri nedeniyle bizmut sodyum titanat (BNT) esaslı piezoelektrik seramikler, kurşun esaslı piezoelektrik seramiklere alternatif olarak araştırılmıştır. Bizmut sodyum titanat -bizmut potasyum titanat-baryum titanat (BNT-BKT-BT) üçlü seramik sistemi, BNT-BT veya BNT-BKT gibi diğer BNT esaslı seramiklerle kıyaslandığında yüksek piezoelektrik özellik, depolarizasyon/Curie sıcaklığı ve düşük kalıntı polarizasyon nedeniyle enerji depolama uygulamalarında çok daha fazla ön plana çıkmıştır. Bu tez çalışmasında, farklı oranlarda lantan katkılı PLZT ve farklı nadir toprak elementleri katkılı BNT-BKT-BT (BNKBT) seramikler katı hal reaksiyonu yöntemi ile üretilmiş, yapısal ve elektriksel karakterizasyonlar gerçekleştirilerek yüksek enerji yoğunluğuna sahip kapasitör ve elektrokalorik uygulamalar için incelenmiştir. PLZT seramiklerde, molce %8 La katkılanması ile birlikte relaksör ferroelektrik karakter baskın hale gelmiştir. Nadir toprak elementi katkılanması, BNKBT seramiklerde yüksek enerji yoğunluklu kapasitör uygulamaları için geri kazanılabilir enerji yoğunluğunu (W_{re}) arttırmada oldukça başarılı olmuştur. Molce %1 Nd katkılı seramikte katkısız seramiğe kıyasla beş kat daha yüksek W_{re} elde edilmiştir. En yüksek elektrik alan kaynaklı gerinim seviyeleri, molce %0,5 Gd ve %1 Ce katkılı BNKBT seramiklerde 65 kV/cm'de sırasıyla %0,58 ve %0,35 olarak ölçülmüştür. En yüksek geri kazanılabilir enerji yoğunlukları, molce %1 Nd ve %1 Ce katkılı BNKBT seramiklerde 65 kV/cm'de sırasıyla 0,64 J/cm³ ve 0,54 J/cm³ olarak hesaplanmıştır. En yüksek elektrokalorik sıcaklık değişimi (ΔT_{max}), molce %8 La katkılı PLZT seramikte 60 kV/cm'de 1,15 K olarak hesaplanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Antiferroelektrik, Faz Geçiş, PLZT, BNT-BKT-BT, Yüksek Enerji Yoğunluklu Kapasitör, Elektrokalorik.

SUMMARY

Lanthanum doped lead zirconate titanate (PLZT) ceramics with superior properties are very popular for piezoelectric and electro-optical applications and are widely used in smart sensors and optical processing devices. Antiferroelectric ceramic materials such as PLZT and lanthanum doped lead zirconate stannate titanate (PLZST), which also exhibit electric field-induced phase transition and composition-controllable electrical properties, are widely used in high-power energy storage device applications and cooling devices. Due to their high piezoelectric and ferroelectric properties, bismuth sodium titanate (BNT)-based piezoelectric ceramics have been investigated as an alternative to lead-based piezoelectric ceramics. Bismuth sodium titanate-bismuth potassium titanate-barium titanate (BNT-BKT-BT) ternary ceramic system stands out more in energy storage applications due to its high piezoelectricity, depolarization/Curie temperature and low remnant polarization compared to other BNT-based ceramics such as BNT-BT or BNT-BKT. In this thesis, different ratios of lanthanum doped PLZT and different rare earth elements doped BNT-BKT-BT (BNKBT) ceramics were fabricated by solid-state reaction method, and investigated for high energy density capacitor and electrocaloric applications by carrying out structural and electrical characterizations. In PLZT ceramics, the relaxor ferroelectric character became dominant with 8 mol% La doping. Rare earth element doping has been quite successful in increasing the releasable energy density (W_{re}) for high energy density capacitor applications in BNKBT ceramics. Five times higher W_{re} was obtained in 1 mol% Nd doped ceramic, when compared to undoped ceramic. The highest electric field-induced strain levels were measured as 0.58% and 0.35% at 65 kV/cm for 0.5 mol% Gd and 1 mol% Ce doped BNKBT ceramics, respectively. The highest releasable energy densities were calculated as 0.64 J/cm³ and 0.54 J/cm³ at 65 kV/cm for 1 mol% Nd and 1 mol% Ce doped BNKBT ceramics, respectively. The highest electrocaloric temperature change (ΔT_{max}) was calculated as 1.15 K at 60 kV/cm for 8 mol% La doped PLZT ceramic.

Key Words: Antiferroelectric, Phase Transition, PLZT, BNT-BKT-BT, High Energy Density Capacitor, Electrocaloric.

TEŞEKKÜR

Doktora eğitimim boyunca akademik bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan ve yardımlarını hiçbir zaman benden esirgemeyen değerli tez danışmanım Prof. Dr. Sedat Alkoy'a teşekkürlerimi sunuyorum. Akademik destekleri, bilgi ve tecrübeleri, yapıcı yorumlarını benimle paylaştığı için değerli hocam Prof. Dr. Ebru Menşur Alkoy'a çok teşekkür ederim. Tez izleme sürecinde bana vermiş oldukları katkılardan dolayı değerli tez izleme komite üyelerim Prof. Dr. Mir Hasan Seyitsoy ve Doç. Dr. Aligül Büyükkaksoy'a teşekkürlerimi sunarım.

Doktora tez çalışmam boyunca bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan, sürekli fikir alışverişinde bulunduğum, bana yoldaşlık eden çok değerli arkadaşım doktora öğrencisi Arş. Gör. Ezgi Yalçın'a çok teşekkür ederim. Ayrıca, tez çalışmama olan katkıları ve destekleri için değerli arkadaşlarım doktora öğrencileri Hüseyin Alptekin Sarı ve Muhammet Boz başta olmak üzere tüm Piezoaygıtlar Araştırma Grubu üyelerine teşekkürlerimi sunuyorum.

X-ışını kırınımı (XRD) analizleri için teknisyen Adem Şen'e, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile mikroyapı analizleri için Öğr. Gör. Ahmet Nazım'a teşekkür ederim. Elektrokalorik ölçüm analizleri için İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği bölümünden Dr. Öğr. Üyesi Mahmut Barış Okatan'a teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak, bugünlere gelmemi sağlayan, her zaman yanımda olan, maddi ve manevi olarak her koşulda benden desteklerini asla esirgemeyen sevgili annem Sevcaye Gözüaçık'a ve babam Kadir Sami Gözüaçık'a en içten şükranlarımı sunuyorum. Desteklerini her zaman hissettiren kardeşlerim Necip Gözüaçık ve Necla Karaduman'a ayrıca çok teşekkür ediyorum.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
TABLolar DİZİNİ	xxiii
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı, Literatüre Katkısı ve İçeriği	2
2. LİTERATÜR ÖZETİ	4
2.1. Elektroseramikler	4
2.1.1. Piezoelektrik Özellik	5
2.1.2. Ferroelektrik Özellik	7
2.1.2.1. Relaksör Ferroelektrik Özellik	12
2.1.2.2. Antiferroelektrik Özellik	15
2.2. Kurşun Lantan Zirkonat Titanat (PLZT) Katı Eriyiği	18
2.3. Bizmut Sodyum Titanat-Bizmut Potasyum Titanat-Baryum Titanat (BNT-BKT-BT) Katı Eriyiği	22
2.4. Seramik Kapasitörler	23
2.5. Elektroklorik Etki	28
2.5.1. Elektroklorik Etki Ölçüm Yöntemleri	30
2.5.1.1. Doğrudan Ölçüm	31
2.5.1.2. Dolaylı Ölçüm	33
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	35
3.1. Antiferroelektrik Seramik Kompozisyonlarının Toz Sentezi	35
3.1.1. PLZT Seramik Kompozisyonlarının Hazırlanması	35
3.1.2. BNKBT Seramik Kompozisyonlarının Hazırlanması	37
3.2. Kütlesel Numunelerin Üretimi ve Sinterlenmesi	38
3.3. Seramiklerin Yapısal Karakterizasyonu	40

3.3.1. Faz Analizleri ve Mikroyapı İncelemeleri	40
3.4. Elektriksel Karakterizasyon	40
3.4.1. Dielektrik ve Ferroelektrik Özelliklerin İncelenmesi	41
3.4.2. Elektrokalorik Ölçümlerin Analizi	42
3.5. Çok Katmanlı Seramik Kapasitörün Üretimi, Elektriksel ve Yapısal Karakterizasyonu	43
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	46
4.1. Sinterleme Sonrası Faz Analiz ve Mikroyapı İnceleme Sonuçlarının Değerlendirilmesi	46
4.1.1. Faz Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi	46
4.1.2. Mikroyapı İnceleme Sonuçlarının Değerlendirilmesi	53
4.2. Seramiklerin Elektriksel Karakterizasyon Sonuçları	56
4.2.1. PLZT Seramik Kompozisyonlarının Elektriksel Özellikleri	56
4.2.2. BNKBT Seramik Kompozisyonlarının Elektriksel Özellikleri	82
4.2.3. Enerji Yoğunluğu Hesaplamaları	117
4.2.4. Elektrokalorik Ölçümler	125
4.3. Çok Katmanlı Seramik Kapasitörün Elektriksel ve Yapısal Karakterizasyon Sonuçları	139
5. GENEL SONUÇLAR	144
KAYNAKLAR	149
ÖZGEÇMİŞ	158
EKLER	159

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u> <u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklamalar</u>
Å	: Angström
ϵ_r	: Bağıl geçirgenlik veya dielektrik sabiti
>	: Büyüktür
λ	: Dalga boyu
°	: Derece
ϵ	: Dielektrik geçirgenlik
<	: Küçüktür
°C	: Santigrat derece
ϵ_0	: Vakumun geçirgenliği
2 θ	: X-ışını kırınım açısı
γ	: Yayınma sabiti
%	: Yüzde
Ag	: Gümüş
Ce	: Seryum
cm	: Santimetre
dk.	: Dakika
E	: Elektrik alan
E_c	: Zorlayıcı elektrik alan
F	: Farad
Gd	: Gadolinyum
Hz	: Hertz
J	: Joule
K	: Kelvin
kHz	: Kiloherzt
kV	: Kilovolt
La	: Lantan
m	: Metre
MHz	: Megahertz
MPa	: Megapaskal

μC	: Mikro Coulomb
μF	: Mikrofarad
μm	: Mikrometre
mF	: Milifarad
mm	: Milimetre
ms	: Milisaniye
Nd	: Neodyum
nF	: Nanofarad
nm	: Nanometre
P	: Polarizasyon
P_{max}	: Maksimum polarizasyon
P_r	: Kalıntı polarizasyon
P_s	: Kendiliğinden polarizasyon
pC/N	: Piko Coulomb/Newton
Pd	: Paladyum
pF	: Pikofarad
T_c	: Curie sıcaklığı
T_d	: Depolarizasyon sıcaklığı
$\tan\delta$	: Dielektrik kayıp tanjantı
Ti	: Titanyum
V	: Volt
vb.	: Ve benzeri
vd.	: Ve diğerleri
W_{loss}	: Kayıp enerji yoğunluğu
W_{re}	: Geri kazanılabilir enerji yoğunluğu
W_{st}	: Depolanan enerji yoğunluğu
AC	: Alternatif akım
AFE	: Antiferroelektrik
BNT-BKT-BT	: Bizmut sodyum titanat-bizmut potasyum titanat-baryum titanat
ÇKSK	: Çok katmanlı seramik kapasitör
DC	: Doğru akım
EC	: Elektroklorik
ECE	: Elektroklorik etki

FE	: Ferroelektrik
MFS	: Morfotropik faz sınırı
PE	: Paraelektrik
PLZT	: Lantan katkılı kurşun zirkonat titanat
PZT	: Kurşun zirkonat titanat
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
SFE	: Relaksör ferroelektrik
XRD	: X-ışını kırınımı

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: a) Düz ve b) ters piezoelektrik etki: i) küçülme; ii) büyüme.	6
2.2: Elektriksel ve mekanik özellikler arasındaki ilişkileri gösteren Heckmann diyagramı.	6
2.3: Simetri nokta gruplarına göre piezoelektrik, piroelektrik ve ferroelektrik etki gösteren kristallerin sınıflandırılması.	7
2.4: Tipik bir ferroelektrik kristal malzemenin P-E histerezis döngüsü.	9
2.5: ABO_3 tipi perovskit yapıya ait birim hücre.	10
2.6: Ferroelektrik bir seramikte polarizasyonun yeniden yönlendirilmesi ile ilişkili gerinim değişiminin şematik gösterimi.	12
2.7: $A(B_{I,1/2}B_{II,1/2})O_3$ tipi perovskitin kristal yapı modelleri: a) düzenli yapı b) düzensiz yapı [içi boş halka = B_I (düşük valanslı katyon), içi dolu halka = B_{II} (yüksek valanslı katyon)].	14
2.8: PMN için geçirgenlik (ϵ) ve dielektrik kayıp tanjantının ($\tan\delta$) farklı ölçüm frekanslarında (kHz) sıcaklığa bağlı olarak değişimi: (1) 0,4, (2) 1, (3) 45, (4) 450, (5) 1500, (6) 4500.	15
2.9: Antiferroelektrik bir malzemeye ait P-E histerezis döngüsü.	16
2.10: a) Ferroelektrik ve b) antiferroelektrik yapılarda polarizasyonun şematik gösterimi.	17
2.11: PLZT sisteminin oda sıcaklığındaki faz diyagramı.	20
2.12: Farklı PLZT seramik kompozisyonlarından elde edilen tipik P-E histerezis döngüleri; a) FE doğrusal bellek b) FE yönlendirilebilen bellek c) SFE hafızasız ve d) AFE hafızasız.	21
2.13: BNT–BKT–BT seramik sistemine ait üçlü faz diyagramı (T: tetragonal, R: rombohedral, MPB: morfotropik faz sınırı).	23
2.14: Bir elektrostatik kapasitörün şematik olarak gösterimi.	25
2.15: a) Çok katmanlı seramik kapasitör ve b) seramik disk kapasitör yapılarının şematik olarak gösterimi.	25
2.16: Çok katmanlı seramik kapasitör üretimine ait akış şeması.	27

2.17:	Elektrokalerik döngünün şematik gösterimi.	29
2.18:	Elektrokalerik döngü esnasında entropi değişiminin şematik gösterimi (E_1 ve E_2 : sabit elektrik alanları).	30
3.1:	PLZT seramik kompozisyonu için toz üretim akış şeması.	36
3.2:	Katkısız BNKBT seramik kompozisyonu için toz üretim akış şeması.	38
3.3:	İki katmanlı seramik kapasitörün tasarım ve üretiminin şematik olarak gösterimi.	44
3.4:	Sinterlenmiş seramik disk numunelerin elektrotlama işlemi öncesinde maskelenmesi.	45
3.5:	Yüzeylerin elektrotlanması ve seramik disk numunelerin üst üste istiflenmesi.	45
3.6:	Ag-Pd elektrot katmanlarının birlikte pişirilmesi ($600^{\circ}\text{C} - 30$ dk.).	45
3.7:	Elektrot katmanları birlikte pişirilmiş iki katmanlı ve kütsel seramik kapasitörler.	45
4.1:	Farklı oranlarda La katkılı PLZT seramik kompozisyonlarına ait X-ışını kırınım desenleri.	47
4.2:	Katkısız ve farklı nadir toprak elementleri katkılı BNKBT seramik kompozisyonlarına ait X-ışını kırınım desenleri.	47
4.3:	PLZT'nin a) Haertling ve Land [1971] tarafından oluşturulan eski faz diyagramı ve b) Dai vd. [1996] tarafından revize edilen yeni faz diyagramının bu tez çalışmasında incelenen kısımları (Kırmızı noktalar tezde incelenen PLZT bileşimlerini göstermektedir).	48
4.4:	PLZT seramik kompozisyonlarına ait (002)/(200) piklerinin detaylı gösterimi.	49
4.5:	BNKBT seramik kompozisyonlarına ait (002)/(200) piklerinin detaylı gösterimi.	50
4.6:	Bu tez çalışmasında incelenen BNKBT bileşimi, Trelcat vd. [2012] tarafından oluşturulan BNT-BKT-BT üçlü faz diyagramında sarı yıldız ile işaretlenmiştir. Bileşim, tetragonal –	51

	rombohedral morfortropik faz sınırı bölgesinin tetragonal tarafında yer almaktadır.	
4.7:	PLZT seramiklerin parlatılmış kesit yüzeylerine ait SEM görüntüleri a) %5 b) %6 c) %8 d) %8,6 e) %9 f) %9,6 g) %10 h) %12 La.	55
4.8:	BNKBT seramiklerin parlatılmış kesit yüzeylerine ait SEM görüntüleri a) Katkısız b) %1 Nd c) %1 Ce d) %2,1 Ce e) %2,7 Ce f) %0,1 Gd g) %0,5 Gd h) %1 Gd.	56
4.9:	%5 La katkılı PLZT seramiği için dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp tanjantı değerlerinin sıcaklık ve frekansa bağlı olarak değişimi.	57
4.10:	%6 La katkılı PLZT seramiği için dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp tanjantı değerlerinin sıcaklık ve frekansa bağlı olarak değişimi.	57
4.11:	%8 La katkılı PLZT seramiği için dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp tanjantı değerlerinin sıcaklık ve frekansa bağlı olarak değişimi.	58
4.12:	%8,6 La katkılı PLZT seramiği için dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp tanjantı değerlerinin sıcaklık ve frekansa bağlı olarak değişimi.	58
4.13:	%9 La katkılı PLZT seramiği için dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp tanjantı değerlerinin sıcaklık ve frekansa bağlı olarak değişimi.	59
4.14:	%9,6 La katkılı PLZT seramiği için dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp tanjantı değerlerinin sıcaklık ve frekansa bağlı olarak değişimi.	59
4.15:	%10 La katkılı PLZT seramiği için dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp tanjantı değerlerinin sıcaklık ve frekansa bağlı olarak değişimi.	60
4.16:	%12 La katkılı PLZT seramiği için dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp tanjantı değerlerinin sıcaklık ve frekansa bağlı olarak değişimi.	60

4.17:	Tüm PLZT seramik kompozisyonları için dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp tanjantı değerlerinin 100 kHz’de sıcaklığa bağlı olarak değişimi.	62
4.18:	%5 La katkılı PLZT seramiğine ait a) P-E histerezis ve b) S-E gerinim-elektrik alan ölçümleri.	63
4.19:	%6 La katkılı PLZT seramiğine ait a) P-E histerezis ve b) S-E gerinim-elektrik alan ölçümleri.	64
4.20:	%8 La katkılı PLZT seramiğine ait a) P-E histerezis ve b) S-E gerinim-elektrik alan ölçümleri.	65
4.21:	%8,6 La katkılı PLZT seramiğine ait a) P-E histerezis ve b) S-E gerinim-elektrik alan ölçümleri.	66
4.22:	%9 La katkılı PLZT seramiğine ait a) P-E histerezis ve b) S-E gerinim-elektrik alan ölçümleri.	67
4.23:	%9,6 La katkılı PLZT seramiğine ait a) P-E histerezis ve b) S-E gerinim-elektrik alan ölçümleri.	68
4.24:	%10 La katkılı PLZT seramiğine ait a) P-E histerezis ve b) S-E gerinim-elektrik alan ölçümleri.	69
4.25:	%12 La katkılı PLZT seramiğine ait a) P-E histerezis ve b) S-E gerinim-elektrik alan ölçümleri.	70
4.26:	%5 La katkılı PLZT seramiğine ait unipolar gerinim-elektrik alan ölçümü.	71
4.27:	%6 La katkılı PLZT seramiğine ait unipolar gerinim-elektrik alan ölçümü.	71
4.28:	%8 La katkılı PLZT seramiğine ait unipolar gerinim-elektrik alan ölçümü.	72
4.29:	%8,6 La katkılı PLZT seramiğine ait unipolar gerinim-elektrik alan ölçümü.	72
4.30:	%9 La katkılı PLZT seramiğine ait unipolar gerinim-elektrik alan ölçümü.	73
4.31:	%9,6 La katkılı PLZT seramiğine ait unipolar gerinim-elektrik alan ölçümü.	73
4.32:	%10 La katkılı PLZT seramiğine ait unipolar gerinim-elektrik alan ölçümü.	74

4.33:	%12 La katkılı PLZT seramiğine ait unipolar gerinim-elektrik alan ölçümü.	74
4.34:	Farklı oranlarda La katkılı PLZT seramiklerine ait a) P-E histerezis ve b) S-E gerinim-elektrik alan ölçümleri.	75
4.35:	Farklı oranlarda La katkılı PLZT seramiklerine ait unipolar gerinim-elektrik alan ölçümleri.	76
4.36:	La katkılmasında yapıda meydana gelmesi beklenen değişikliklerin şematik olarak gösterimi.	78
4.37:	Çeşitli La konsantrasyonları için simüle edilmiş oda sıcaklığındaki histerezis döngüleri.	79
4.38:	Deneylerden elde edilen ve simülasyonlarda paraelektrik ve ferroelektrik faz enerjilerinin denkliği yoluyla bulunan geçiş sıcaklıkları.	79
4.39:	Katkısız BNKBT seramiği için dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp tanjantı değerlerinin sıcaklık ve frekansa bağlı olarak değişimi.	83
4.40:	%1 Nd katkılı BNKBT seramiği için dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp tanjantı değerlerinin sıcaklık ve frekansa bağlı olarak değişimi.	83
4.41:	%1 Ce katkılı BNKBT seramiği için dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp tanjantı değerlerinin sıcaklık ve frekansa bağlı olarak değişimi.	84
4.42:	%2,1 Ce katkılı BNKBT seramiği için dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp tanjantı değerlerinin sıcaklık ve frekansa bağlı olarak değişimi.	84
4.43:	%2,7 Ce katkılı BNKBT seramiği için dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp tanjantı değerlerinin sıcaklık ve frekansa bağlı olarak değişimi.	85
4.44:	%0,001 Gd katkılı BNKBT seramiği için dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp tanjantı değerlerinin sıcaklık ve frekansa bağlı olarak değişimi.	85
4.45:	%0,01 Gd katkılı BNKBT seramiği için dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp tanjantı değerlerinin sıcaklık ve frekansa bağlı olarak değişimi.	86

4.46:	%0,1 Gd katkılı BNKBT seramiği için dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp tanjantı değerlerinin sıcaklık ve frekansa bağlı olarak değişimi.	86
4.47:	%0,5 Gd katkılı BNKBT seramiği için dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp tanjantı değerlerinin sıcaklık ve frekansa bağlı olarak değişimi.	87
4.48:	%1 Gd katkılı BNKBT seramiği için dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp tanjantı değerlerinin sıcaklık ve frekansa bağlı olarak değişimi.	87
4.49:	%5 Gd katkılı BNKBT seramiği için dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp tanjantı değerlerinin sıcaklık ve frekansa bağlı olarak değişimi.	88
4.50:	Katkısız ve Ce katkılı BNKBT seramikler için dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp tanjantı değerlerinin 100 kHz'de sıcaklığa bağlı olarak değişimi.	89
4.51:	Katkısız ve Gd katkılı BNKBT seramikler için dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp tanjantı değerlerinin 100 kHz'de sıcaklığa bağlı olarak değişimi.	89
4.52:	Katkısız ve molce %1 Nd, %1 Ce ve %1 Gd katkılı BNKBT seramikler için dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp tanjantı değerlerinin 100 kHz'de sıcaklığa bağlı olarak değişimi.	90
4.53:	Katkısız BNKBT seramiğine ait a) P-E histerezis ve b) S-E gerinim-elektrik alan ölçümleri.	94
4.54:	%1 Nd katkılı BNKBT seramiğine ait a) P-E histerezis ve b) S-E gerinim-elektrik alan ölçümleri.	95
4.55:	%1 Ce katkılı BNKBT seramiğine ait a) P-E histerezis ve b) S-E gerinim-elektrik alan ölçümleri.	96
4.56:	%2,1 Ce katkılı BNKBT seramiğine ait a) P-E histerezis ve b) S-E gerinim-elektrik alan ölçümleri.	97
4.57:	%2,7 Ce katkılı BNKBT seramiğine ait a) P-E histerezis ve b) S-E gerinim-elektrik alan ölçümleri.	98
4.58:	%0,001 Gd katkılı BNKBT seramiğine ait a) P-E histerezis ve b) S-E gerinim-elektrik alan ölçümleri.	99

4.59:	%0,01 Gd katkılı BNKBT seramiğine ait a) P-E histerezis ve b) S-E gerinim-elektrik alan ölçümleri.	100
4.60:	%0,1 Gd katkılı BNKBT seramiğine ait a) P-E histerezis ve b) S-E gerinim-elektrik alan ölçümleri.	101
4.61:	%0,5 Gd katkılı BNKBT seramiğine ait a) P-E histerezis ve b) S-E gerinim-elektrik alan ölçümleri.	102
4.62:	%1 Gd katkılı BNKBT seramiğine ait a) P-E histerezis ve b) S-E gerinim-elektrik alan ölçümleri.	103
4.63:	%5 Gd katkılı BNKBT seramiğine ait a) P-E histerezis ve b) S-E gerinim-elektrik alan ölçümleri.	104
4.64:	Katkısız BNKBT seramiğine ait unipolar gerinim-elektrik alan ölçümü.	105
4.65:	%1 Nd katkılı BNKBT seramiğine ait unipolar gerinim-elektrik alan ölçümü.	105
4.66:	%1 Ce katkılı BNKBT seramiğine ait unipolar gerinim-elektrik alan ölçümü.	106
4.67:	%2,1 Ce katkılı BNKBT seramiğine ait unipolar gerinim-elektrik alan ölçümü.	106
4.68:	%2,7 Ce katkılı BNKBT seramiğine ait unipolar gerinim-elektrik alan ölçümü.	107
4.69:	%0,001 Gd katkılı BNKBT seramiğine ait unipolar gerinim-elektrik alan ölçümü.	107
4.70:	%0,01 Gd katkılı BNKBT seramiğine ait unipolar gerinim-elektrik alan ölçümü.	108
4.71:	%0,1 Gd katkılı BNKBT seramiğine ait unipolar gerinim-elektrik alan ölçümü.	108
4.72:	%0,5 Gd katkılı BNKBT seramiğine ait unipolar gerinim-elektrik alan ölçümü.	109
4.73:	%1 Gd katkılı BNKBT seramiğine ait unipolar gerinim-elektrik alan ölçümü.	109
4.74:	%5 Gd katkılı BNKBT seramiğine ait unipolar gerinim-elektrik alan ölçümü.	110

4.75:	Farklı nadir toprak elementleri katkılı BNKBT seramiklerine ait a) P-E histerezis ve b) S-E gerinim-elektrik alan ölçümleri.	111
4.76:	Farklı nadir toprak elementleri katkılı BNKBT seramiklerine ait unipolar gerinim-elektrik alan ölçümleri.	112
4.77:	%8,6 La katkılı PLZT seramiği için enerji yoğunluğu hesaplamasının şematik gösterimi.	118
4.78:	%6 La katkılı PLZT seramiği için enerji yoğunluğu hesaplamasının şematik gösterimi.	119
4.79:	%9 La katkılı PLZT seramiği için enerji yoğunluğu hesaplamasının şematik gösterimi.	119
4.80:	%12 La katkılı PLZT seramiği için enerji yoğunluğu hesaplamasının şematik gösterimi.	120
4.81:	%5, %6, %8, %9,6, %10 ve %12 La katkılı PLZT seramikler için geri kazanılabilir enerji yoğunluğunun sıcaklığa bağlı olarak değişimi.	123
4.82:	%5 La katkılı PLZT seramiğine ait a) 30 kV/cm ve b) 35 kV/cm'de sıcaklığa bağlı olarak alınan P-E histerezis ölçümleri.	126
4.83:	%6 La katkılı PLZT seramiğine ait a) 30 kV/cm ve b) 35 kV/cm'de sıcaklığa bağlı olarak alınan P-E histerezis ölçümleri.	127
4.84:	%8 La katkılı PLZT seramiğine ait a) 30 kV/cm ve b) 35 kV/cm'de sıcaklığa bağlı olarak alınan P-E histerezis ölçümleri.	128
4.85:	%9,6 La katkılı PLZT seramiğine ait a) 30 kV/cm ve b) 35 kV/cm'de sıcaklığa bağlı olarak alınan P-E histerezis ölçümleri.	129
4.86:	%10 La katkılı PLZT seramiğine ait a) 30 kV/cm ve b) 35 kV/cm'de sıcaklığa bağlı olarak alınan P-E histerezis ölçümleri.	130
4.87:	%12 La katkılı PLZT seramiğine ait a) 30 kV/cm ve b) 35 kV/cm'de sıcaklığa bağlı olarak alınan P-E histerezis ölçümleri.	131
4.88:	%5 La katkılı PLZT seramiği için a) 30 kV/cm ve b) 35 kV/cm'de sıcaklığa bağlı olarak hesaplanan sıcaklık değişimleri.	132
4.89:	%6 La katkılı PLZT seramiği için a) 30 kV/cm ve b) 35 kV/cm'de sıcaklığa bağlı olarak hesaplanan sıcaklık değişimleri.	132
4.90:	%8 La katkılı PLZT seramiği için a) 30 kV/cm ve b) 35 kV/cm'de sıcaklığa bağlı olarak hesaplanan sıcaklık değişimleri.	132

4.91:	%9,6 La katkılı PLZT seramiği için a) 30 kV/cm ve b) 35 kV/cm’de sıcaklığa bağlı olarak hesaplanan sıcaklık değişimleri.	133
4.92:	%10 La katkılı PLZT seramiği için a) 30 kV/cm ve b) 35 kV/cm’de sıcaklığa bağlı olarak hesaplanan sıcaklık değişimleri.	133
4.93:	%12 La katkılı PLZT seramiği için a) 30 kV/cm ve b) 35 kV/cm’de sıcaklığa bağlı olarak hesaplanan sıcaklık değişimleri.	133
4.94:	%8 La katkılı PLZT seramiğine ait a) 55 kV/cm ve b) 60 kV/cm’de sıcaklığa bağlı olarak alınan P-E histerezis ölçümleri.	135
4.95:	%9,6 La katkılı PLZT seramiğine ait a) 55 kV/cm ve b) 60 kV/cm’de sıcaklığa bağlı olarak alınan P-E histerezis ölçümleri.	136
4.96:	%8 La katkılı PLZT seramiği için 55 kV/cm’de gerçekleştirilen elektrokalik ölçümlere ait analiz sonuçları.	137
4.97:	%9,6 La katkılı PLZT seramiği için 55 kV/cm’de gerçekleştirilen elektrokalik ölçümlere ait analiz sonuçları.	137
4.98:	%8 La katkılı PLZT seramiği için 60 kV/cm’de gerçekleştirilen elektrokalik ölçümlere ait analiz sonuçları.	138
4.99:	%9,6 La katkılı PLZT seramiği için 60 kV/cm’de gerçekleştirilen elektrokalik ölçümlere ait analiz sonuçları.	138
4.100:	2 katmanlı seramik kapasitörde kapasitans ve dielektrik kayıp tanjantı değerlerinin frekansa bağlı olarak değişimi.	140
4.101:	2 katmanlı seramik kapasitörde kapasitans ve dielektrik kayıp tanjantı değerlerinin sıcaklık ve frekansa bağlı olarak değişimi.	140
4.102:	600 µm kalınlığındaki kütleli seramik kapasitörde kapasitans ve dielektrik kayıp tanjantı değerlerinin sıcaklık ve frekansa bağlı olarak değişimi.	141
4.103:	2 katmanlı seramik kapasitör ve 600 µm kalınlığındaki kütleli seramik kapasitörde kapasitans ve dielektrik kayıp tanjantı değerlerinin 100 kHz’de sıcaklığa bağlı olarak değişimi.	141
4.104:	2 katmanlı seramik kapasitörün kesitinden SEM ile farklı büyütmelelerde alınan mikroyapı görüntüleri.	143

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>		<u>Sayfa</u>
4.1:	PLZT seramik kompozisyonlarına ait 100 kHz’de ölçülen dielektrik özellikler.	62
4.2:	PLZT seramik kompozisyonlarına ait ferroelektrik ve piezoelektrik özellikler.	76
4.3:	BNKBT seramik kompozisyonlarına ait 100 kHz’de ölçülen dielektrik özellikler.	90
4.4:	BNKBT seramik kompozisyonlarına ait ferroelektrik ve piezoelektrik özellikler.	112
4.5:	PLZT seramik kompozisyonları için hesaplanan enerji yoğunlukları.	122
4.6:	BNKBT seramik kompozisyonları için hesaplanan enerji yoğunlukları.	122
4.7:	%5, %6, %8, %9,6, %10 ve %12 La katkılı PLZT seramikler için farklı sıcaklıklarda hesaplanan geri kazanılabilir enerji yoğunlukları.	123
4.8:	Literatürde çalışılmış olan kurşunsuz antiferroelektrik seramik kompozisyonları için hesaplanmış enerji yoğunluğu ve verimlilik değerleri.	124
4.9:	2 katmanlı seramik kapasitör ve 600 µm kalınlığındaki kütleli seramik kapasitörün oda sıcaklığındaki kapasitans ve dielektrik kayıp tanjantı değerleri.	142
4.10:	2 katmanlı seramik kapasitör ve 600 µm kalınlığındaki kütleli seramik kapasitörün maksimum kapasitans ve Curie sıcaklığı değerleri.	143

1. GİRİŞ

Kurşun zirkonat titanat (PZT) piezoelektrik seramikler; sensörler, eyleyiciler ve dönüştürücülerde kullanımları açısından üst düzey elektroseramik malzemelerdir. PZT seramiklerde kurşun konumunda bulunan kurşun iyonlarının lantan iyonları ile yer değiştirmesi sonucunda; lantanın PZT sisteminde yüksek çözünürlüğe sahip olması, perovskit yapıda fazla bir bozulmaya sebep olmaması ve yüksek yoğunluk elde edilmesi sayesinde piezoelektrik ve elektro-optik özellikler gelişme göstermektedir. Piezoelektrik ve elektro-optik uygulamalar için büyük potansiyele ve üstün özelliklere sahip olan lantan katkılı kurşun zirkonat titanat (PLZT) seramikler çok popülerdir ve akıllı sensörlerde ve optik işleme cihazlarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Optimum enerji depolama performansı gösteren dielektrik malzemelere olan ihtiyaç son yıllarda artış göstermektedir. Darbeli güç uygulamalarında özellikle yüksek enerji yoğunluğuna sahip seramik kapasitörlere ihtiyaç duyulmaktadır. Elektrik alan kaynaklı faz geçişi ve bileşim ile kontrol edilebilen elektriksel özellikler sergileyen PZT esaslı seramikler, yüksek güçte enerji depolama, soğutma cihazları ve darbeli sistemlerde yaygın olarak kullanılmaktadır [Gözüaçık vd., 2019].

Bununla birlikte, kurşun zirkonat (PZ), PZT, PLZT ve lantan katkılı kurşun zirkonat titanat (PLZST) gibi seramikleri kapsayan antiferroelektrik seramik malzemeler de kapsamlı bir şekilde incelenmiş ve daha çok tercih edilen yüksek enerji yoğunluğu performansı nedeniyle mevcut enerji depolama verimliliğini arttırmayı umarak bugüne kadar cihaz uygulamalarında kullanılmıştır. Seramik kapasitörler genellikle enerji depolama için kullanılırlar ve ayrıca darbeli güç sistemlerinde de kendilerine kullanım alanı bulmaktadırlar. Bununla birlikte, darbeli güç sistemlerinde, seramik kapasitörler genellikle ağırlık ve hacmin büyük bir bölümünü kaplar, bu nedenle darbeli güç sistemlerini minyatürleştirmek için enerji yoğunluğunun ve yüksek enerji yoğunluklu kapasitörlerin verimliliğinin iyileştirilmesi zorunludur. İdeal bir kapasitörden işlevsel uygulamaları için, yüksek güç yoğunluğuna, yüksek enerji depolama yoğunluğuna, iyi deşarj verimliliğine ve düşük dielektrik kaybına sahip olması beklenir [Gözüaçık vd., 2019].

PZT esaslı piezoelektrik seramikler üstün piezoelektrik ve elektromekanik özelliklerinden dolayı sensörler, eyleyiciler, ziller, rezonatörler ve ultrasonik dönüştürücüler gibi çoğu elektromekanik cihazda yaygın olarak kullanılmakla birlikte,

kurşunun toksisitesi ve kurşun esaslı seramiklerin kullanımının neden olduğu çevre ve sağlık sorunları nedeniyle kurşunsuz piezoelektrik seramikler de son yıllarda çok daha fazla ilgi görmeye başlamıştır. Kurşun esaslı piezoelektrik seramiklere alternatif olarak, kurşunsuz bizmut sodyum titanat (BNT) esaslı piezoelektrik seramikler yüksek piezoelektrik ve ferroelektrik özellikleri nedeniyle geniş çapta araştırılmıştır. İstenen piezoelektrik ve dielektrik özelliklerin elde edilebilmesi için katkısız BNT seramiklerin kutuplanması, yüksek zorlayıcı elektrik alan ve elektriksel iletkenlikleri nedeniyle zordur. Bu nedenle, rombohedral BNT ve tetragonal BaTiO₃ (BT) veya Bi_{0.5}K_{0.5}TiO₃ (BKT) ve Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃–SrTiO₃ (BNT–ST) arasındaki ikili veya üçlü kurşunsuz seramik sistemleri, kurşun esaslı piezoelektrik seramikler için olası alternatifler olarak incelenmiştir. Bu seramikler, morfortropik faz sınırının (MFS) varlığı ve elektrik alan kaynaklı faz geçişi ve sıcaklığa bağlı dielektrik geçirgenlikte frekansa bağlı yerel maksimum gibi relaksör benzeri özellikler nedeniyle yüksek piezoelektrik özellikler sergilemektedir [Gozuacik vd., 2021].

Yüksek polarizasyon ve düşük kalıntı polarizasyon nedeniyle, BNT esaslı kurşunsuz seramiklerin modifikasyonları da depolarizasyon sıcaklığı (T_d) yakınında enerji depolama uygulamaları için ümit veren malzemelerdir. Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃–Bi_{0.5}Li_{0.5}TiO₃–Bi_{0.5}K_{0.5}TiO₃ (BNT–BLT–BKT) gibi bazı üçlü seramik sistemler de depolarizasyon ve Curie sıcaklığı ile birlikte piezoelektrik özelliği geliştirmek için literatürde önerilmiştir. BNT–BT veya BNT–BKT gibi diğer BNT esaslı seramik sistemlerle karşılaştırıldığında, hem yüksek piezoelektrik özelliği hem de depolarizasyon/Curie sıcaklığı nedeniyle, BNT–BKT–BT üçlü seramik sistemi çok daha fazla dikkat çekmiştir [Gozuacik vd., 2021].

1.1. Tezin Amacı, Literatüre Katkısı ve İçeriği

Bu doktora tez çalışmasının temel bilimsel ve teknolojik amaçları; farklı oranlarda La katkılı PLZT ve farklı nadir toprak elementleri katkılı BNKBT antiferroelektrik seramiklerin katı hal reaksiyonu (kuru presleme) yöntemi ile kütleli olarak üretilmesi ve seçilen bir kompozisyonun aynı zamanda çok katmanlı seramik kapasitör olarak da üretilmesi, yapısal ve elektriksel karakterizasyonlar yapılarak yüksek enerji yoğunluğuna sahip kapasitör, çok yüksek gerinim seviyelerine sahip eyleyici ve elektrokalorik katı hal soğutma uygulamaları için incelenmesidir.

Bu doktora tez çalışması kapsamında üretilen molce %1 Nd ve %1 Ce katkılı BNKBT seramikler ile yüksek geri kazanılabilir enerji yoğunluğuna sahip kapasitörlerin üretimine olanak sağlanması; molce %0,5 Gd ve %1 Ce katkılı BNKBT seramiklerin elektrik alan etkisiyle tetiklenen faz geçişleri sayesinde çok yüksek gerinimler sergileyebilmesi ve bu sayede eyleyici uygulamalarında kullanıma uygun olması; molce %8 ve %9,6 La katkılı PLZT seramiklerin uygulanan bir elektrik alanı altında sıcaklık değişimi gösterebilmeleri sayesinde elektrokalorik uygulamalar için de kullanılabilecek olması gibi nedenlerle bilimsel ve teknolojik olarak literatüre önemli katkılar sağlanmıştır.

Bu tez çalışmasının özgün değeri; literatürde daha önce birebir çalışılmamış ve üretilmemiş farklı kompozisyonlarda kurşun esaslı ve kurşunsuz antiferroelektrik seramiklerin sistematik bir şekilde kuru presleme yöntemi ile üretimlerinin gerçekleştirilmiş olması ve bu antiferroelektrik seramik sistemlerin gösterdiği yapısal ve elektriksel özelliklerin yüksek enerji yoğunluğuna sahip kapasitör uygulamaları ve elektrokalorik uygulamalar için uygunluğunun sergilenmiş olmasıdır. Bu doktora tez çalışmasının gerçekleştirilmesi ve sonuçlanması ile birlikte kurşun esaslı ve kurşunsuz olarak farklı kompozisyonlarda üretilmiş olan antiferroelektrik seramik sistemler ile özellikle yüksek enerji yoğunluğuna sahip kapasitör ve yüksek gerinim sergileyen eyleyici uygulamaları için literatüre alternatif olarak yararlanılabilir ve tercih edilebilir farklı antiferroelektrik seramik kompozisyonlar kazandırılmıştır. Bu tez çalışmasının sonuçlarının endüstriyel seviyede uygulanması ile birlikte ekonomik, sosyal ve toplumsal refaha da olası katkıları artacaktır.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1. Elektroseramikler

İleri teknoloji seramik malzemeler kimyasal, optik, yapısal, elektronik, manyetik, biyolojik ve nükleer seramikler olarak sınıflandırılmaktadır. Uygulama alanları açısından bakıldığında, ileri teknoloji seramiklerinin bir alt grubu olan elektronik seramikler (elektroseramikler); manyetik, piezoelektrik, dielektrik, yalıtkan, iletken ve optoelektronik seramikleri içermekte ve kapasitörlerden bilgisayarlara kadar çeşitli cihazlarda kullanılmaktadır [Umakantham ve Rao, 1998].

Elektroseramikler, çoğunlukla oksitler, nitrürler, niyobatlar, titanatlar, karbürler vb. gibi birçok inorganik malzemeden oluşan kapsamlı bir gruptur. Bu ileri teknoloji seramikler üstün performanslarından dolayı elektronik ekipman ve cihazlarda bileşen olarak kullanılmaktadır. Elektroseramik malzemeler yüksek ergime noktası, yüksek sertlik, düşük ısı iletkenlik, yüksek manyetik geçirgenlik, hızlı iyon iletkenliği, yüksek öz direnç, yüksek piezoelektrik bağlama katsayısı, optik geçirgenlik ve yüksek sıcaklıkta mekanik dayanım gibi özellikleri sayesinde üstün performans göstermektedir [Umakantham ve Rao, 1998].

Elektroseramik malzemeler, yüksek dielektrik sabitine sahip baryum titanat gibi malzemelerin bulunması ile birlikte 20. yüzyılın ortalarından itibaren pek çok uygulamada kullanılan ileri teknoloji seramiklerin bir alt grubudur. Diğer ileri teknoloji seramik malzemelerle kıyaslandığında, elektroseramik malzemeler dünya genelindeki kullanım oranları daha düşük olmasına rağmen yüksek katma değerlere sahip oldukları için seramik pazarı içerisinde de büyük bir pazar payına sahiptir. Elektroseramiklerin kullanım alanları oldukça fazladır. Elektroseramik malzemeler dielektrik özellikleri sayesinde kapasitörlerde; yarı-iletken özellikleri sayesinde ısıtıcılarda, elektrotlarda, gaz dedektörlerinde, varistörlerde ve termistörlerde; iyonik iletkenlik özellikleri sayesinde pillerde; optik özellikleri sayesinde de optik fiberlerde kendilerine uygulama alanları bulmaktadır. Bu gibi uygulama alanlarına ilave olarak, elektroseramikler içerisinde ‘piezoelektrik seramikler’ adı verilen alt bir seramik grubu ise genellikle sualtı görüntüleme, dinleme, haberleşme (sonar, hidrofon), otomatik ateşleme sistemleri ve medikal görüntüleme (ultrason) gibi uygulamalarda kullanılmaktadır [Carter ve Norton, 2007].

Elektroseramikler çok çeşitli elektriksel, optik ve manyetik uygulamalarda kullanılmaktadır. Düşük dielektrik sabitlerine sahip elektroseramikler entegre devreler için altlık haline getirilirken, yüksek dielektrik sabitlerine sahip olan elektroseramikler kapasitörlerde kullanılmaktadır. İyi manyetik özelliklere sahip elektroseramikler trafo çekirdekleri için kullanılabilirken, piezoelektrik özellik gösteren elektroseramik malzemeler ise mikrofonlar için dönüştürücülerde kendilerine uygulama alanı bulmaktadır. Bazı elektroseramik malzemeler, flüoresan aydınlatma ve lazerlerde kullanılan lüminesans ve lazer işaretleme gibi optik özellikler sergilemektedir. Elektrik alanların uygulanması üzerine optik özelliklerinde değişiklik gösteren elektroseramikler (elektro-optik seramikler) modülatör, optik haberleşmede elektrik anahtarı vb. olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır [Banerjee ve Tyagi, 2012].

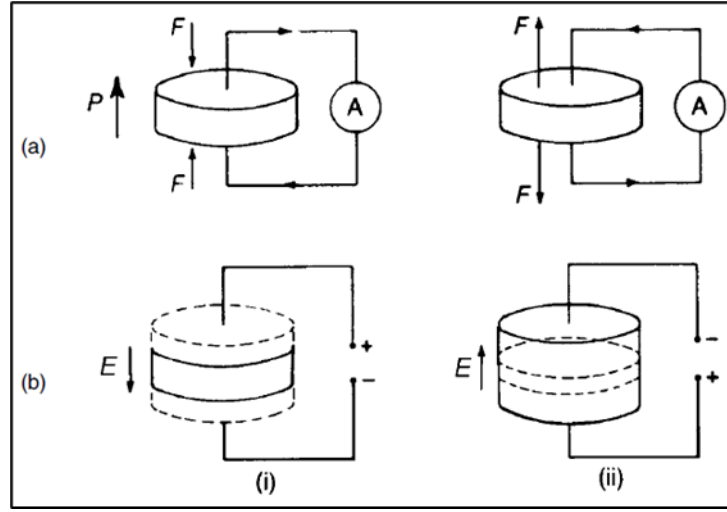
Özellikle piezoelektrik, ferroelektrik, dielektrik vb. özellikleri için keşfedilmiş ve yüksek kapasiteli dielektrik cihazlarda, uçucu olmayan belleklerde (DRAM'lar), enerji depolama ve dönüştürme malzemelerinde kullanılmaya başlanmış birçok oksit esaslı malzeme mevcuttur [Moulson ve Herbert, 2003], ancak ABO_3 yapısal formülü olan $BaTiO_3$, $SrTiO_3$, $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$, $KNbO_3$, $LiNbO_3$ ve $BiFeO_3$ gibi perovskit yapıdaki malzemeler ve bunların modifikasyonları halen birçok araştırma grubu tarafından detaylı olarak araştırılmaktadır [Kolte vd., 2015], [Ade vd., 2018], [Vrejoiu vd., 2006], [Li vd., 2006], [Du vd., 2007], [Sakata ve Masuda, 1974].

2.1.1. Piezoelektrik Özellik

Piezoelektrik özellik, 1880 yılında Jacques ve Pierre Curie tarafından kuvars, çinko sülfür ve turmalin gibi kristallerde basıncın elektriksel yük üretimine etkisi üzerine olan sistematik çalışmalar sırasında keşfedilmiştir [Haertling, 1999]. “Piezo” sözcüğü, Yunancada “basınç” anlamına gelen “piezein” sözcüğünden türetilmiştir [Kao, 2004], [Newnham, 2005].

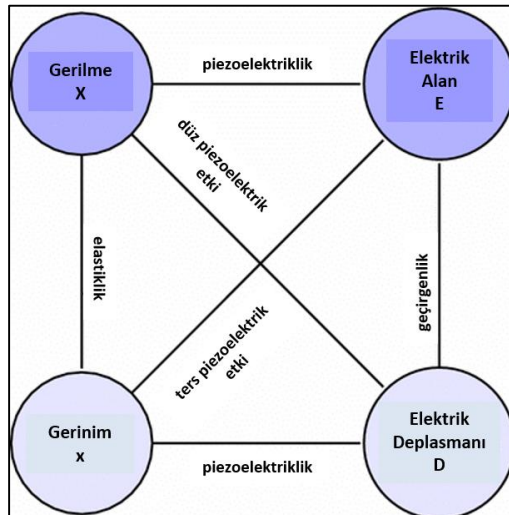
Simetri merkezi içermeyen yapıdaki polar moleküllerden oluşan kristaller piezoelektrik etki göstermektedir. Piezoelektrik kristallerde genellikle ‘düz etki’ ve ‘ters etki’ olmak üzere iki tür piezoelektrik etki görülür. Kristal malzemeye mekanik bir gerilme uygulanarak elektriksel yük (polarizasyon) üretilmesi ‘düz piezoelektrik etki’ olarak ifade edilir. Kristal malzemeye elektrik alan uygulandığında mekanik bir şekil değişiminin gerçekleşmesi ise ‘ters piezoelektrik etki’ olarak tanımlanır

[Haertling, 1999], [Kao, 2004]. Düz piezoelektrik etki ve ters piezoelektrik etkiye ait şematik gösterimler Şekil 2.1’de verilmiştir [Moulson ve Herbert, 2003].



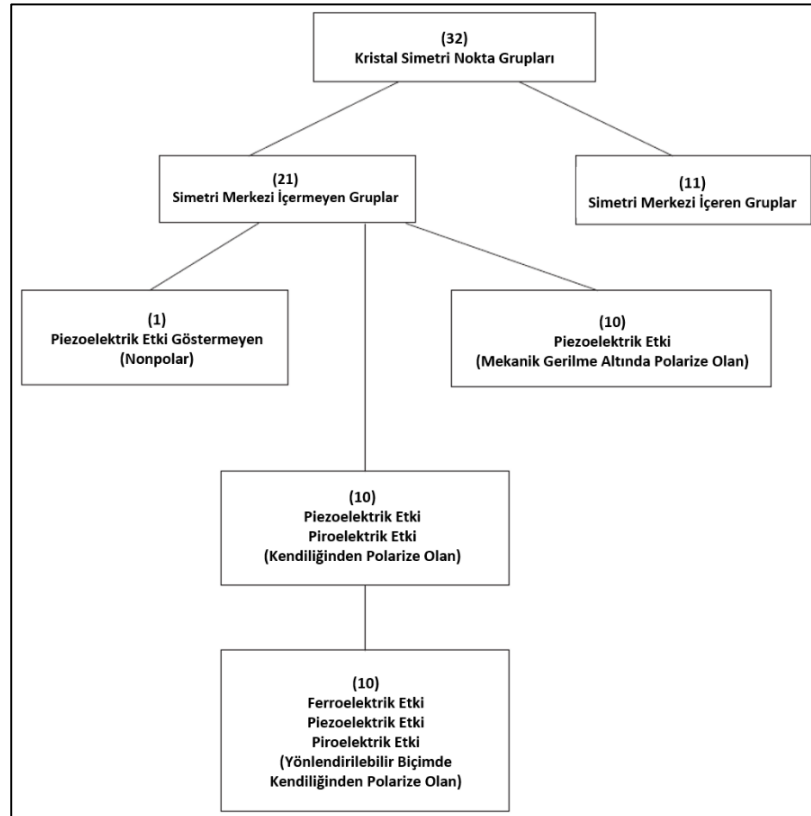
Şekil 2.1: a) Düz ve b) ters piezoelektrik etki: i) küçülme; ii) büyüme.

Heckmann diyagramı, malzemelerin elektriksel, mekanik ve ısı özellikleri arasındaki karşılıklı ilişkileri tanımlamakta ve göstermektedir. Piezoelektrik malzemelerde elektriksel ve mekanik özellikler arasındaki karşılıklı ilişkilerin tanımlandığı ve gösterildiği Heckmann diyagramının bir bölümü Şekil 2.2’de verilmiştir [Newnham, 2005], [Padilla vd., 2018], [Waqar vd., 2022].



Şekil 2.2: Elektriksel ve mekanik özellikler arasındaki ilişkileri gösteren Heckmann diyagramı.

Bütün kristalin malzemeler, Şekil 2.3'te görüldüğü gibi simetri elementlerine göre 32 nokta grubuna ayrılabilir. Bu nokta grupları 7 temel kristal sistemin alt bölümleridir. Kristal sistemler, artan simetriye göre triklinik, monoklinik, ortorombik, tetragonal, rombohedral (trigonal), hegzagonal ve kübik olarak sıralanmaktadır. 32 nokta grubundan 21'i simetri merkezi içermemektedir ve bu durum piezoelektrikliğin gözlenmesi için gerekli bir koşuldur. 21 nokta grubundan 20 tanesi piezoelektrik özellik göstermektedir. 1 nokta grubu ise simetri merkezi içermemesine rağmen diğer simetri elementlerinin birleşiminden dolayı piezoelektrik özellik göstermemektedir. Piezoelektrik özellik gösteren 20 nokta grubundan 10 tanesi mekanik gerilme altında polarize olmakta iken, diğer 10 tanesi ise kendiliğinden polarize olmaktadır. Kendiliğinden polarize olan nokta grupları, hem piezoelektrik hem de piroelektrik özellik göstermektedir. Yönlendirilebilir biçimde kendiliğinden polarize olan nokta gruplarında ise ferroelektrik, piezoelektrik ve piroelektrik özelliklerin tümü görülmektedir [Haertling, 1999], [Kao, 2004], [Bain ve Chand, 2017].



Şekil 2.3: Simetri nokta gruplarına göre piezoelektrik, piroelektrik ve ferroelektrik etki gösteren kristallerin sınıflandırılması.

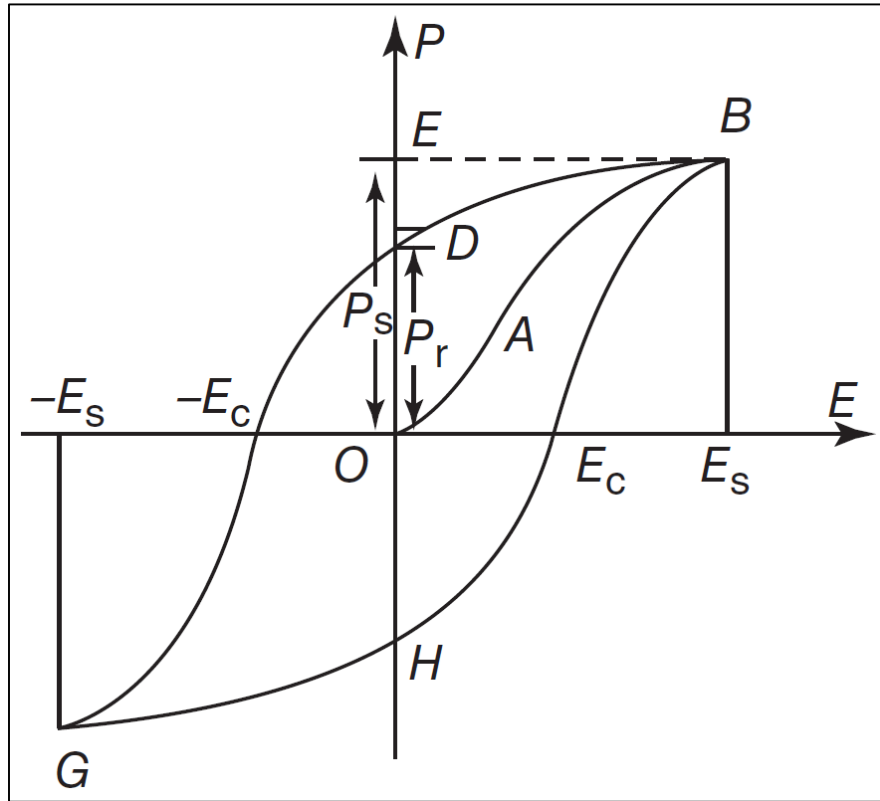
2.1.2. Ferroelektrik Özellik

Dielektrik malzemelerde kristal yapıya bağlı olarak pozitif ve negatif yük merkezleri harici bir elektrik alan uygulanmadığında bile çakışmayabilir. Bu tür kristallerin kendiliğinden bir polarizasyona sahip oldukları söylenir. Dielektrik malzemenin kendiliğinden olan polarizasyonu, harici bir elektrik alanının uygulanması ile tersine çevrilebiliyorsa bu dielektrik malzeme ‘ferroelektrik’ olarak adlandırılabilir. Bu tür dielektrik malzemeler ferroelektrik özellik gösteren malzemelerdir. Her dielektrik malzeme ferroelektrik değildir. Ferroelektrik özellik, 1920 yılında Joseph Valasek tarafından Rochelle tuzunda keşfedilmiştir [Bain ve Chand, 2017], [Uchino, 2010].

Baryum titanat ($BaTiO_3$) ve Rochelle tuzu gibi ferroelektrik malzemeler, yapısal birimleri çok küçük elektrik dipolleri olan kristallerden oluşmaktadır, yani her bir birimde pozitif ve negatif yük merkezleri kısmen ayrılmıştır. Bazı kristallerde bu elektrik dipolleri ‘domain’ adı verilen bölgelerde kendiliğinden dizilirler ve ferroelektrik malzemelerde bu bölgeler, kuvvetli bir harici elektrik alan uygulanarak ağırlıklı olarak bir yönde yönlendirilebilir. Harici elektrik alanın ters yönde uygulanması, ferroelektrik domainlerin baskın yönünü de terse çevirir ancak domainlerin yeni bir yöne geçişi, harici elektrik alandaki değişiklik süresine kıyasla biraz gecikmeli gerçekleşir. Elektriksel polarizasyonun bu gecikmesi ferroelektrik histerezisidir. Malzemedeki ferroelektrik özellik, o malzemenin ‘Curie sıcaklığı’ olarak adlandırılan karakteristik bir sıcaklığın üzerinde kaybolur çünkü ısı dipolleri kendiliğinden hizalayan kuvvetlerin üstesinden gelmek için yeterli düzeyde uyarır [Bain ve Chand, 2017].

Ferroelektrik malzemeler, piezoelektriklik, doğrusal olmayan yüksek optik aktivite, değiştirilebilir polarizasyon, piroelektriklik ve doğrusal olmayan dielektrik davranış dâhil olmak üzere geniş bir fonksiyonel özellik yelpazesi sergilemektedir. Yüksek dielektrik sabitli kapasitörler, piroelektrik cihazlar, tıbbi teşhis için dönüştürücüler, piezoelektrik navigasyon ve sonarlar, elektro-optik ışık valfleri, elektromekanik dönüştürücüler, sensörler, mikro eyleyiciler, kızılötesi dedektörler, mikrodalga faz filtreleri ve uçucu olmayan bellekler gibi elektronik cihazlarda kullanılması bakımından bu fonksiyonel özellikler oldukça önemlidir [Bain ve Chand, 2017].

Tipik bir ferroelektrik kristal için polarizasyon-elektrik alan (P-E) histerezis döngüsü Şekil 2.4'te görülmektedir. Uygulanan elektrik alanın şiddeti arttıkça, domainler pozitif yönde hizalanmaya başlar ve bu da polarizasyonda hızlı bir artışa neden olur (OB). Çok yüksek elektrik alan seviyelerinde polarizasyon bir doyum değerine ulaşır (B). Harici elektrik alan ortadan kaldırıldığında polarizasyon sıfıra düşmez. Elektrik alan sıfır olduğunda, domainlerin bazıları pozitif yönde hizalanmış olarak kalır; dolayısıyla kristal malzeme kalıntı bir polarizasyon (P_r) gösterecektir (OD). Negatif yönde E_c büyüklüğünde bir elektrik alan uygulanana kadar kristal malzeme tamamen depolarize edilemez. Polarizasyonu sıfıra düşürmek için gerekli olan elektrik alan, 'zorlayıcı elektrik alan' (E_c) olarak isimlendirilir. Elektrik alan daha negatif bir değere yükseltirse, polarizasyonun yönü değişir ve dolayısıyla bir histerezis döngüsü elde edilir. Kendiliğinden polarizasyonun (P_s) değeri (OE), eğrinin polarizasyon eksenleri üzerine ekstrapolasyonu ile elde edilir (BE) [Bain ve Chand, 2017].

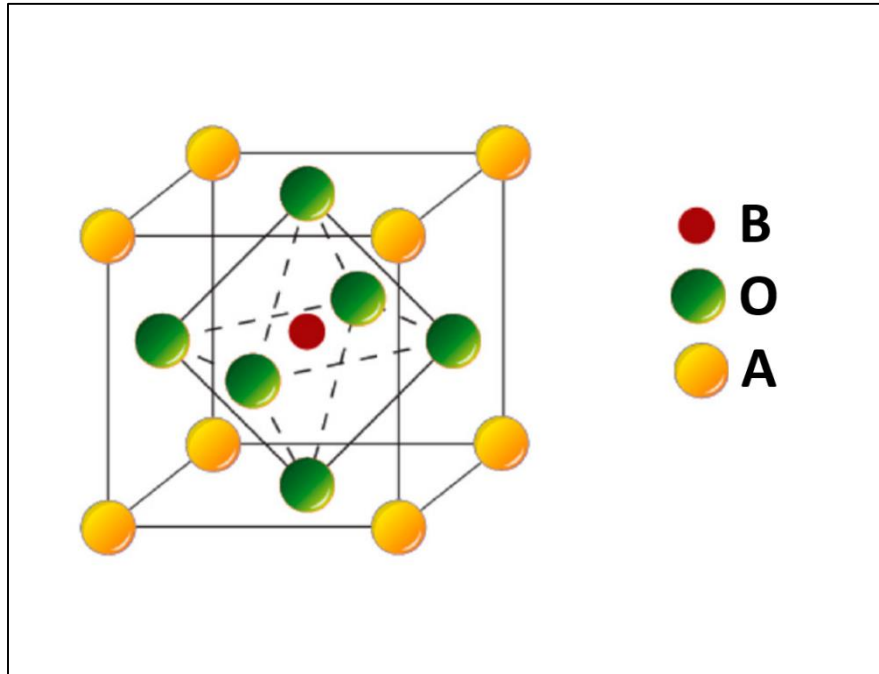


Şekil 2.4: Tipik bir ferroelektrik kristal malzemenin P-E histerezis döngüsü.

Birim hücre yapısına dayalı tipi temsil eden tipik örneklerle birlikte ferroelektrik malzemeler alt kategori olarak dört çeşit ferroelektrik seramik grubu şeklinde

sınıflandırılabilir. Bu seramik grupları; tungsten-bronz grubu, oksijen oktahedral (ABO_3 tipi perovskit seramikler) grubu, piroklor grubu ve bizmut tabakalı-yapı grubu olarak isimlendirilmektedir. Bu gruplar arasında ikinci grup olan ABO_3 tipi perovskit seramikler, ekonomik açıdan en önemli kategori olarak öne çıkmaktadır. Bu kategoride yer alan baryum titanat ($BaTiO_3$), kurşun zirkonat titanat (PZT), lantan katkılı kurşun zirkonat titanat (PLZT), kurşun titanat (PT), kurşun magnezyum niyobat (PMN) ve potasyum sodyum niyobat ($(K,Na)NbO_3$) gibi seramik kompozisyonları, dünya genelinde üretilen ferroelektrik seramiklerin büyük bir bölümünü temsil etmektedir [Haertling, 1999].

Şekil 2.5'te tipik bir ABO_3 tipi perovskit birim hücre yapısı görülmektedir [Sgourou vd., 2020]. Bir örnek verecek olursak, PLZT birim hücresi, oktahedral kafes içerisinde B konumlarını dolduran Zr^{+4} ve Ti^{+4} iyonları ile oksijen oktahedrası ve bağlantılı oktahedra tarafından yaratılan boşluklarda (A konumları) yer alan Pb^{+2} ve La^{+3} iyonları ile oluşturulan köşe bağlantılı bir ağı içermektedir. Pb^{+2} ve La^{+3} iyonları arasındaki valans değeri farklılığının bir sonucu olarak, yapıdaki elektriksel nötralliyi korumak için A ve B konumlarındaki bazı yerler boş olarak kalır [Haertling, 1999].



Şekil 2.5: ABO_3 tipi perovskit yapıya ait birim hücre.

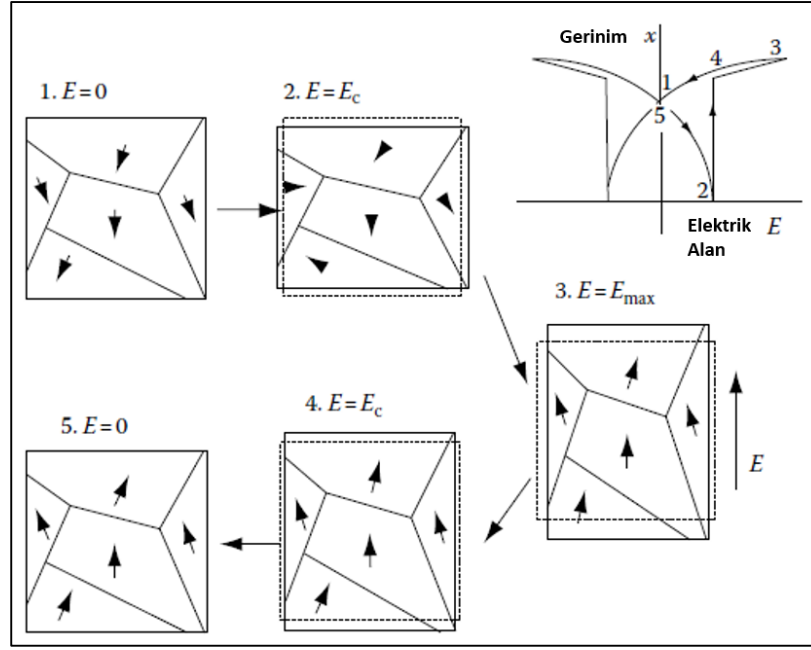
Bu birim hücreye bir elektrik alan uygulandığında, Ti^{+4} ya da Zr^{+4} iyonları uygulanan elektrik alanın yönü boyunca yeni bir konuma hareket eder. Kristalit ve

dolayısıyla birim hücre rastgele yönelmiş olduğundan ve iyonlar yalnızca birim hücrenin belirli kristalografik doğrultuları boyunca hareket etmek üzere sınırlandırıldığından, çoğu zaman sadece tek bir iyonik hareketin elektrik alanı ile hizalanmaya çok yakın olduğu bir durum söz konusu olmaktadır, fakat bu iyonik hareketin gerçekleşmesi, birim hücrenin ve bir bütün olarak seramiğin boyutlarında makroskopik bir değişikliğe neden olur. Boyutsal değişim, elektrik alan yönünde bindelik seviyelerde ve diğer iki ortogonal doğrultuda bu miktarın yaklaşık olarak yarısı kadar büyük olabilir. Domain polarizasyon vektörlerinin orijinal bir şekilde rastgele olarak yönelmesi (bakir durum), malzemenin Curie sıcaklığının üzerine ısıtılması ile geri getirilebilir. Bu işlem ‘ısı depolarize olma’ olarak bilinmektedir [Haertling, 1999].

Faz geçişi, termodinamik sistemin bir fazdan veya madde halinden diğerine dönüşümüdür. Faz geçişi, bazı simetri değişikliklerini içerir. Paul Ehrenfest’e göre faz geçişleri, geçişin süreksiz veya sürekli olmasına bağlı olarak birinci ve ikinci dereceden geçişler olarak adlandırılan iki ana gruba ayrılabilir [Bain ve Chand, 2017]. Birinci dereceden faz geçişleri, bazı termodinamik değişkenlere göre serbest enerjinin birinci türevinde bir süreksizlik sergiler. İkinci dereceden faz geçişleri, serbest enerjinin birinci türevinde sürekli, fakat serbest enerjinin ikinci türevinde bir süreksizlik gösterir [Ross, 1957].

Bu faz geçiş türleri, geçiş sırasında polarizasyonun nasıl değiştiğine bağlı olarak isimlendirilmektedir. Sıcaklık yükseldikçe, toplam polarizasyonun azaldığının ve Curie sıcaklığında aniden kaybolduğunun gözlemlenmesi yaygındır. Birinci dereceden faz geçişinde polarizasyon Curie sıcaklığına kadar sürekli olarak değişir ve bu sıcaklıkta bir süreksizlik vardır. İkinci dereceden faz geçişinde polarizasyon sıcaklığın bir fonksiyonu olarak sürekli, fakat Curie sıcaklığındaki birinci türevinde bir süreksizlik vardır [Bain ve Chand, 2017].

Ferroelektrik bir seramikte domainlerin yeniden yönlendirilmesinin şematik olarak gösterimi Şekil 2.6’da verilmiştir [Uchino, 2010].



Şekil 2.6: Ferroelektrik bir seramikte polarizasyonun yeniden yönlendirilmesi ile ilişkili gerinim değişiminin şematik gösterimi.

Ferroelektrik bir malzemenin başlangıçta negatif yönde kutuplandığı ve pozitif yönde bir elektrik alan uygulandığı varsayıldığında, kristal ilk başta elektrik alan artışı ile büzülme, çünkü elektrik alan kalıntı polarizasyona zıt yöndedir. Sonrasında, her bir tanede polarizasyonun tersine dönmeye başladığı zorlayıcı elektrik alan değerinde deformasyon minimuma ulaşır. Zorlayıcı elektrik alanın üzerinde, kristal maksimum elektrik alana kadar genişlemeye başlar. Maksimum elektrik alan civarında tüm tersine çevrilebilir polarizasyonlar tersine dönmüş olur ve kristal, küçük histerezis ile bir kez daha piezoelektrik davranış gösterir. Elektrik alanın azaltılması işleminde, iç gerilmelere sahip bazı kararsız domainler dışında polarizasyonun tersine çevrilmesi için bir gereklilik yoktur. Elektrik alan sıfıra düşene kadar gerinim tekdüze bir biçimde azalır. Elektrik alan sıfır olduğundaki son durum, başlangıç durumuna eşdeğerdir ancak polarizasyon yönü tersine çevrilmiştir [Uchino, 2010].

2.1.2.1. Relaksör Ferroelektrik Özellik

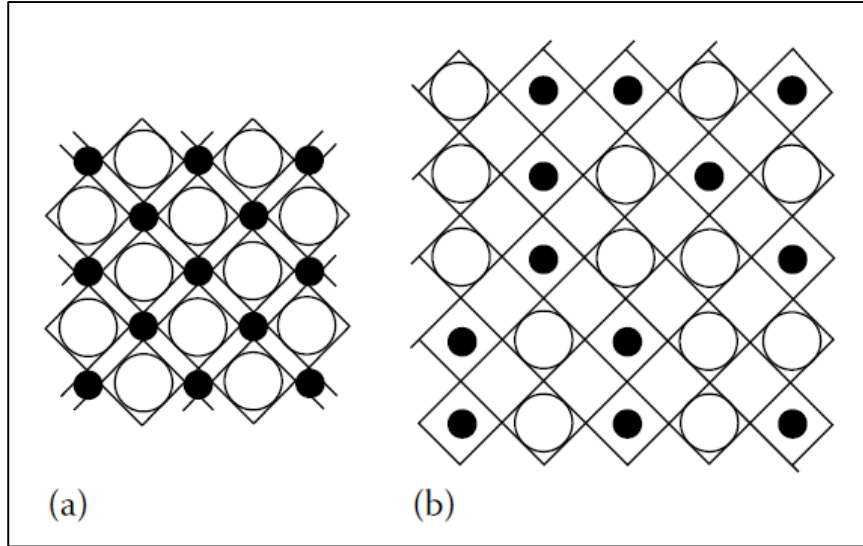
Relaksör ferroelektrik malzemeler, çok kristalli formda veya tek kristaller olarak üretilebilir. Relaksör ferroelektrikler, paraelektrik fazdan ferroelektrik faza yayvan bir faz geçişi sergilemesi, dielektrik sabitinin frekansa kuvvetli bir şekilde bağlı olması (dielektrik gevşeme) ve zayıf bir kalıntı polarizasyon sergilemesi bakımından normal

ferroelektrik malzemelerden farklıdır. Kurşun esaslı relaksör ferroelektrik malzemeler karmaşık düzensiz perovskit yapılara sahiptir [Uchino, 2010].

Kurşun magnezyum niyobat-kurşun titanat $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ (PMN-PT) katı eriyiği gibi relaksör tipte elektrostriktif (elektriksel boyut değişimli) malzemeler, eyleyici uygulamaları için oldukça uygundur. Bu relaksör ferroelektrik malzeme ayrıca elektrik alanla indüklenmiş bir piezoelektrik etki gösterir. Yani, elektromekanik bağlaşma faktörü (k_t), uygulanan DC ön gerilim elektrik alanıyla değişir. DC ön gerilim alanı arttıkça, bağlaşma artar ve doyuma ulaşır. Bu davranış tekrarlanabilir olduğundan, bu malzemeler ön gerilim alanı ile ayarlanabilen ultrasonik dönüştürücüler olarak kullanılabilir [Takeuchi vd., 1990].

$\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN) ve $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PZN) gibi relaksör ferroelektrik malzemeler, çok kompakt çip kapasitörlerde kullanılmaktadır. Bu karmaşık perovskit yapıdaki relaksör ferroelektrik malzemelerin kapasitör uygulamaları için tercih edilmesinin başlıca nedenleri; geçirgenliklerinin çok yüksek olması ve normal ferroelektrik perovskit katı eriyiklere kıyasla sıcaklığa duyarsız karakteristiklere, yani yayılan (diffuse) faz geçişine sahip olmalarıdır. Relaksör ferroelektrik malzemeler, ‘dielektrik gevşeme (dielectric relaxation)’ (geçirgenliğin frekansa bağlı olması) olarak adlandırılan bir karakteristik sergiler [Uchino, 2010].

Düzensiz perovskit yapıya sahip relaksör ferroelektrik malzemelerin yüksek geçirgenliğini açıklamak için sezgisel bir kristalografik model (hareketli iyon modeli) ortaya atılmıştır [Uchino vd., 1980]. Bir $\text{A}(\text{B}_{\text{I},1/2}\text{B}_{\text{II},1/2})\text{O}_3$ perovskit kristaline ait düzenli ve düzensiz yapılar Şekil 2.7’de gösterilmektedir. Rijit bir iyon modeli varsayıldığında, düzensiz yapıdaki daha küçük B iyonları için geniş bir hareket alanı beklenir, çünkü büyük B iyonları kafes çerçeveyi açar (Şekil 2.7(b)). Komşu atomların küçük B iyonlarının etrafında sistematik olarak yığıldığı düzenli yapıda ise hareket alanının çok daha az olması beklenir (Şekil 2.7(a)) [Uchino, 2010].

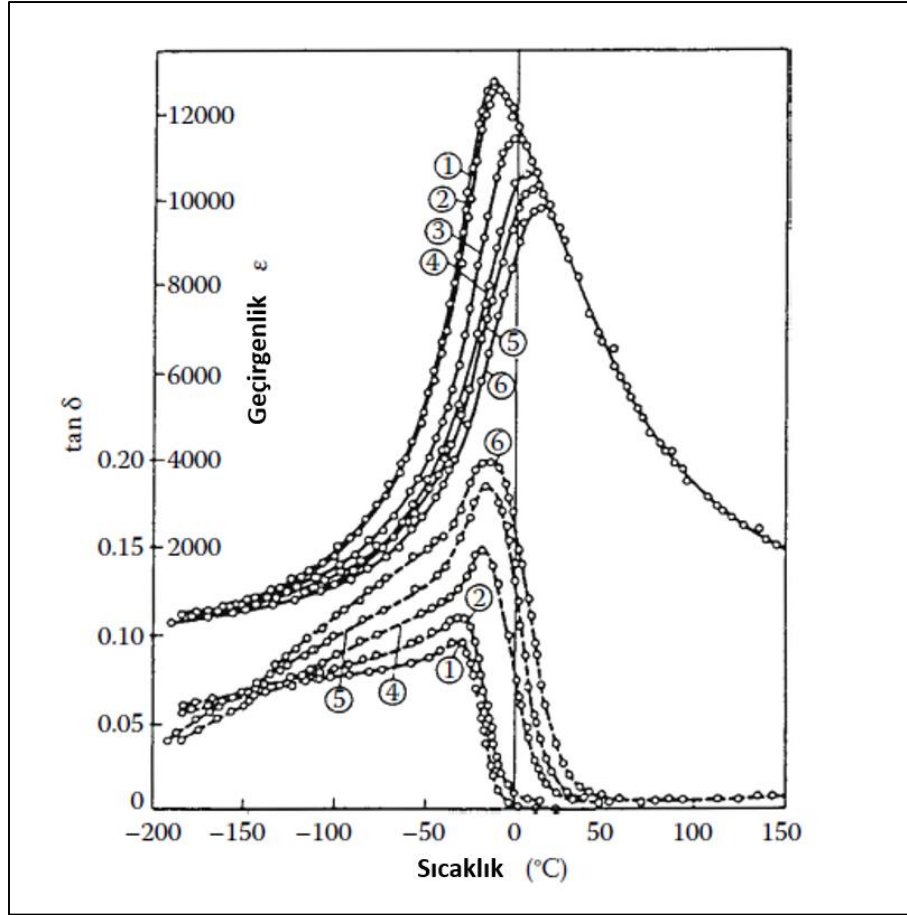


Şekil 2.7: $A(B_{I,1/2}B_{II,1/2})O_3$ tipi perovskitin kristal yapı modelleri: a) düzenli yapı b) düzensiz yapı [içi boş halka = B_I (düşük valanslı katyon), içi dolu halka = B_{II} (yüksek valanslı katyon)].

Düzensiz yapıdaki perovskite bir elektrik alan uygulandığında, geniş bir hareket alanına sahip olan B iyonları (genellikle yüksek valanslı iyonlar) oksijen çerçevesini bozmadan kolay bir şekilde yerini değiştirebilir. Elektrik alanın birim büyüklüğü için daha yüksek bir polarizasyon beklenebilir; başka bir deyişle, bu durumda daha yüksek dielektrik sabitleri ve daha yüksek Curie-Weiss sabitleri elde edilmelidir. Öte yandan, çok küçük bir hareket alanına sahip olan düzenli yapıdaki perovskitlerde, B iyonları oksijen oktahedronunu bozmadan kolay bir şekilde hareket edemez. Bu durumda, daha düşük dielektrik sabitleri ve daha düşük Curie-Weiss sabitlerinin elde edilmesi beklenir [Uchino, 2010].

Relaksör ferroelektrik malzemelerde faz geçişinin yayvan bir şekilde olmasının kesin nedeni henüz tam olarak açıklığa kavuşturulmamıştır. Relaksör ferroelektrikler için en yaygın kabul gören modellerden biri, ‘mikroskobik bileşim değişimi’ modelidir. Ferroelektrikliğin görülebileceği minimum boyuttaki tek bir polar bölge içerisinde, tipik olarak 10 – 100 nm mertebesinde, bir $Pb(B_{I,1/3}B_{II,2/3})O_3$ relaksör ferroelektrik malzemeye uygulanan model, B_I^{+2} ve B_{II}^{+5} iyonlarının bölgesel bir değişimini varsayar [Kanzig, 1951], [Rolov, 1963], [Uchino vd., 1981].

Relaksör ferroelektrik malzemelerin önemli karakteristiklerinden birisi de dielektrik gevşeme, yani frekansa bağlı geçirgenliktir. $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PMN) için farklı ölçüm frekanslarında geçirgenliğin sıcaklığa bağlı olarak değişimi Şekil 2.8’de verilmiştir [Smolenskii, 1961].

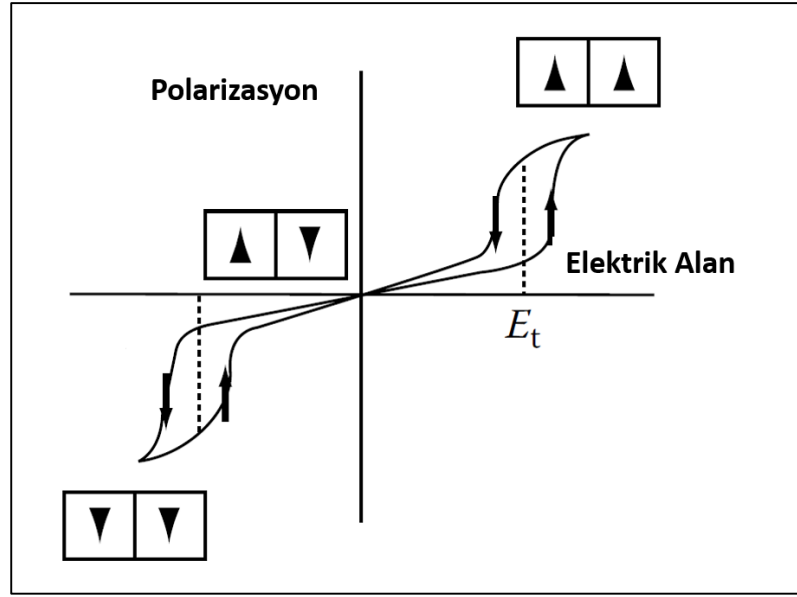


Şekil 2.8: PMN için geçirgenlik (ϵ) ve dielektrik kayıp tanjantının ($\tan\delta$) farklı ölçüm frekanslarında (kHz) sıcaklığa bağlı olarak değişimi: (1) 0.4, (2) 1, (3) 45, (4) 450, (5) 1500, (6) 4500.

2.1.2.2. Antiferroelektrik Özellik

Kristal bir malzeme, paraelektrik davranış sergiliyorsa, yani geçiş noktasının üzerinde azalan sıcaklıkla birlikte dielektrik sabiti artıyorsa, fakat net bir kendiliğinden polarizasyon göstermiyorsa ve dielektrik sabiti, geçiş noktasının altında oldukça düşükse antiferroelektriktir. Antiferroelektrik kristal malzemelere tipik bir örnek, kurşun zirkonat (PbZrO_3) kristalidir [Kao, 2004]. Antiferroelektrik (AFE) malzemeler, sıfır elektrik alanda birim hücre bazında birbirini yok edecek şekilde antiparalel olarak düzenlenmiş, tanımlanabilir, kendiliğinden sıralı dipol momentlere sahiptir, fakat yeterli büyüklükte bir elektrik alanı, paralel dipol moment düzenine sahip bir ferroelektrik (FE) faza bir faz geçişini indükleyebilir. AFE fazı tipik olarak, prototip ve/veya paraelektrik (PE) faz olarak bilinen daha yüksek bir sıcaklık fazından yapısal faz geçişinin bir sonucudur [Randall vd., 2021].

İdeal bir antiferroelektrik malzemeye ait P-E histerezis döngüsü Şekil 2.9’da gösterilmektedir. Antiferroelektrik bir fazda, düşük elektrik alanında, indüklenen polarizasyon elektrik alanı ile orantılıdır ve elektrik alan belirli bir kritik değeri aştığında, elektrik alan kaynaklı bir faz geçişi gerçekleşir, kristal ferroelektrik olur ve polarizasyon elektrik alana göre histerezis sergiler. Elektrik alanın kaldırılmasından sonra, kristal antipolar durumuna geri döner ve bu nedenle kendiliğinden polarizasyon bir bütün olarak gözlemlenemez. Bu olay, ‘çift histerezis eğrisi’ olarak isimlendirilir [Uchino, 2010].

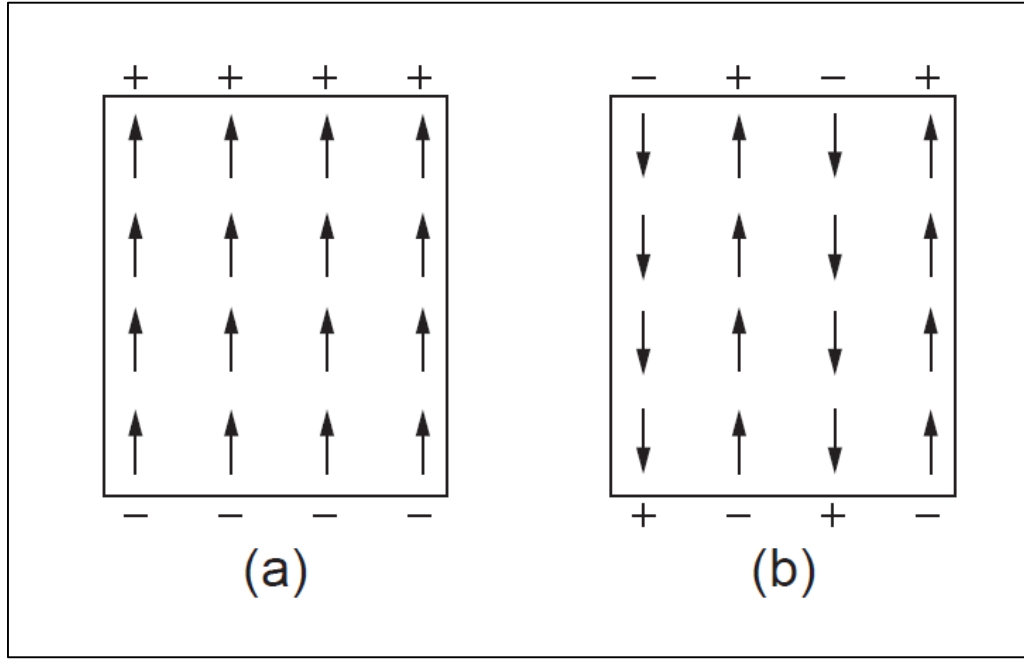


Şekil 2.9: Antiferroelektrik bir malzemeye ait P-E histerezis döngüsü.

Antiferroelektrik malzemeler, mikro eyleyiciler ve yüksek enerji depolama kapasitörleri olarak ümit verici özellikler göstermektedir [Yamakawa vd., 1995], [Seveno vd., 2001], [Xu vd., 1998], [Jang vd., 1998], [Xu vd., 2000], [Sengupta vd., 1995], [Xu vd., 1999], [Gaskey vd., 1995]. Antiferroelektrik malzemeler, antiferroelektrik fazdan ferroelektrik faza elektrik alan kaynaklı olarak gerçekleşen geçiş sonucunda elektrik alanla indüklenmiş yüksek bir gerinim sergiler [Fesenko vd., 1978]. Antiferroelektrik fazdan ferroelektrik faza geçişin gerçekleştiği elektrik alan, numune kalınlığına bağlı olduğu kadar sıcaklığa da bağlıdır. Elektrik alanla indüklenmiş olan ferroelektrik faz, yalnızca yeteri kadar yüksek elektrik alan altında karardır ve düşük elektrik alan değerlerinde antiferroelektrik faza geri döner.

Antiferroelektrik faz ile ferroelektrik faz arasındaki faz geçişi, hidrostatik basınçla da değiştirilebilir [Zhai ve Chen, 2003].

Ferroelektrik ve antiferroelektrik durumlar arasındaki temel farkın iki boyutlu olarak gösterimi şekil 2.10'da verilmiştir. Ferroelektrik durumda, dikey yönde polarizasyon vardır ve yatay yönde polarizasyon yoktur; antiferroelektrik durumda ise, ne dikey ne de yatay yönde net polarizasyon yoktur [Kao, 2004].



şekil 2.10: a) Ferroelektrik ve b) antiferroelektrik yapılarda polarizasyonun şematik gösterimi.

Antiferroelektrik malzemeler, yeterince yüksek bir elektrik alanına maruz kaldığında ferroelektrik duruma geri dönen, esasen polar olmayan, ferroelektrik olmayan seramiklerdir. Dielektrik sabitlerinin genellikle daha düşük olması, ferroelektrik durumu indüklemek için genellikle daha yüksek elektrik alanlarına ihtiyaç duyulması, ferroelektrik durumun başlangıcı ve antiferroelektrik durumun geri dönüşünün genellikle oldukça ani olması nedeniyle antiferroelektrik malzemeler, görünürde relaksör ferroelektrik malzemelere benzememektedir ve farklılık göstermektedir. Bu durum, antiferroelektrik malzemelerin P-E histerezis döngüsüne pozitif ve negatif kutuplama gerilimlerinde iki alt döngülü bir görünüm vermektedir [Haertling, 1999].

2.2. Kurşun Lantan Zirkonat Titanat (PLZT) Katı Eriyiği

Kurşun lantan zirkonat titanat (PLZT) katı eriyiği, perovskit yapıdaki kurşun zirkonat titanatın (PZT) A konumlarına La^{+3} iyonlarının katkılanması ile elde edilen şeffaf bir ferroelektrik seramiktir. PLZT'nin genel formülü $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y)_{1-x/4}\text{O}_3$ $\text{V}_{0.25x}\text{O}_3$ ve $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)_{1-0.5x}(\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y)\text{V}_{0.5x}\text{O}_3$ ile ifade edilmektedir. İlk formül, La^{+3} iyonlarının A konumuna gittiğini ve yük dengesini sağlamak için B konumunda boşlukların oluşturulduğunu varsayar. İkinci formül ise, boşlukların A konumunda oluşturulduğunu varsayar. Esas yapı, A ve B konumlarında oluşturulan boşlukların birleşiminden meydana geliyor olabilir [Bain ve Chand, 2017].

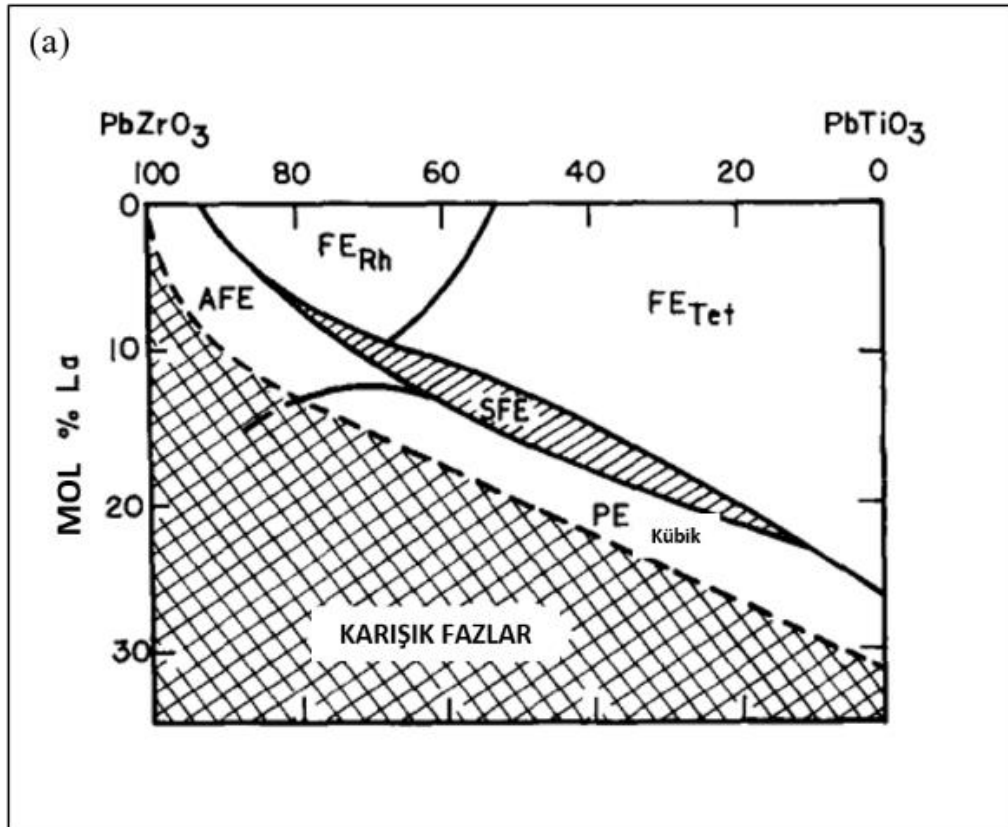
PLZT seramikler, piezoelektrik uygulamalar için en uygun olanlardan piroelektrik cihazlar için özel olarak tasarlanmış olanlara kadar geniş bir kompozisyon kategorisi oluştursa da şüphesiz ki en yaygın olarak, yüksek optik şeffaflıkları ve onları ışık kapatıcılar, eşevreli modülatörler, renk filtreleri, parçalı ekranlar, doğrusal kapı dizileri ve görüntü depolama cihazları gibi uygulamalar için çok uygun kılan, arzu edilen elektrooptik özellikleri ile bilinirler [Haertling, 1987].

Haertling vd. [1987] tarafından yapılan çalışmalar sonucu PLZT sisteminin oda sıcaklığındaki faz diyagramı Şekil 2.11(a)'da görülmektedir. Faz diyagramındaki farklı fazlar; tetragonal ferroelektrik (FE_{Tet}), rombohedral ferroelektrik (FE_{Rh}), kübik relaksör ferroelektrik (SFE), ortorombik antiferroelektrik (AFE) ve kübik paraelektrik ($\text{PE}_{\text{Kübik}}$) fazlarıdır [Haertling, 1987].

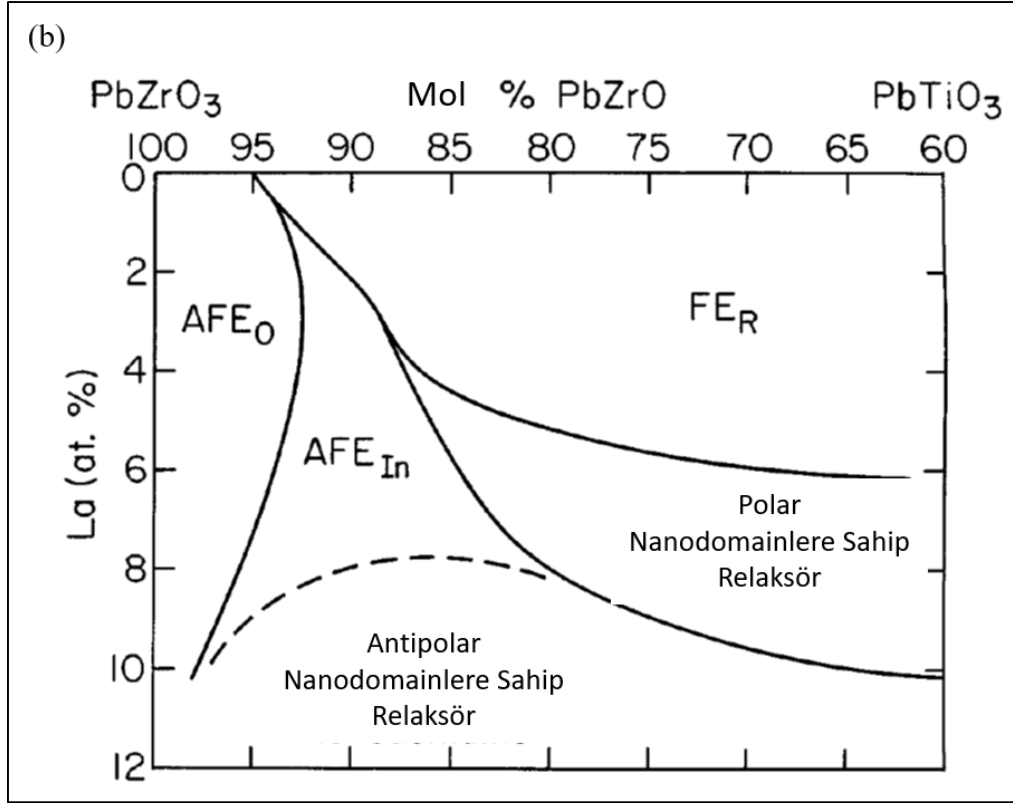
PZT sisteminin lantan oksit (La_2O_3) katkılanması ile modifiye edilmesi, histerezis döngüsünün artan kareliği, azalan zorlayıcı elektrik alan, artan dielektrik sabiti, maksimum elektromekanik bağlaşma katsayıları, artan mekanik uyumluluk ve gelişmiş optik şeffaflık gibi malzemenin temel özelliklerinin birçoğu üzerinde belirgin bir faydalı etkiye sahiptir [Bain ve Chand, 2017], [Haertling, 1987]. PZT'nin tetragonal ferroelektrik ve/veya rombohedral ferroelektrik gibi yapılara sahip olarak ferroelektrik olmasına rağmen, PLZT'nin yüksek optik şeffaflığı kübik paraelektrik yapısından kaynaklanmaktadır [Bain ve Chand, 2017]. Piezoelektrik uygulamalar için, PLZT sistemi içerisindeki kompozisyonlar genellikle yaklaşık olarak molce %6 veya daha az La ile sınırlıdır. Elektrooptik seramikler ise genellikle molce %6'dan daha fazla La içermektedir. Rombohedral ferroelektrik ve tetragonal ferroelektrik fazları ayıran morfotropik faz sınırının (MFS) tetragonal tarafında yer alan kompozisyonlar 'sert' (yüksek zorlayıcı elektrik alan) malzemeler olarak adlandırılır ve morfotropik

faz sınırının rombohedral tarafında yer alan kompozisyonlar ‘yumuşak’ (düşük zorlayıcı elektrik alan) malzemeler olarak adlandırılır. Piroelektrik uygulamalar, sistem boyunca azaltılmış Curie sıcaklıklarına sahip bir dizi kompozisyon için mevcuttur. Faz diyagramının antiferroelektrik bölgesinde yer alan kompozisyonlar, yüksek elektrik alan gerilimi altında yüksek kararlılıkta kapasitörler olarak kullanılabilir [Haertling, 1987], [Xu, 1991].

Daha yakın bir zamanda yapılan bir dizi çalışmada Dai vd. [2014] detaylı geçirimli elektron mikroskobu ve elektron kırınımı incelemeleri ile desteklenen dielektrik ve ferroelektrik ölçüm sonuçlarıyla oluşturulmuş yeni bir PLZT faz diyagramını literatüre katmışlardır. Bu doktora tez çalışmasında incelenen PLZT kompozisyonlarının elektriksel özelliklerinin tartışılmasında ve değerlendirilmesinde yararlı olacağı için bu faz diyagramı da Şekil 2.11(b)’de verilmiştir. Molce %60 Zr içeren PZT’nin molce %12’ye kadar La katkısı ile modifiye edildiği bileşimlere odaklanan bu diyagramda faz bölgeleri diğerine göre bir miktar değişiktir.



Şekil 2.11: PLZT sisteminin oda sıcaklığındaki faz diyagramı a) Haertling vd.’ne göre.



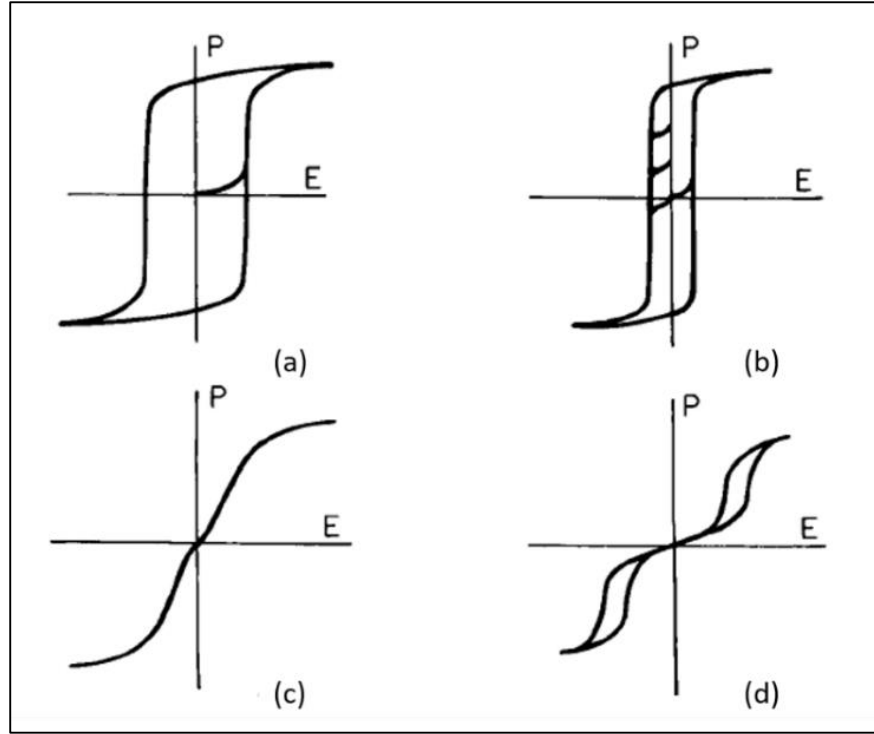
Şekil 2.11: (Devamı) ve b) Dai vd.'ne göre.

PLZT'nin optik şeffaflığı, 1960'ların sonunda, PZT sistemine yapılan çeşitli katkılarının derinlemesine incelenmesi sonucunda keşfedilmiştir [Wang vd., 1992]. PZT'ye belirli oranlarda yapılan lantan katkılmasının, özelliklerini ferroelektrik dönüştürücüden elektrooptik özelliklere değiştirdiği bilinmektedir [Chen vd., 1996].

PLZT faz diyagramındaki elektrooptik kompozisyonlar genellikle üç uygulama alanına ayrılır: hafızasız ikinci dereceden, hafıza (bellek) ve doğrusal. Hafızasız ikinci dereceden malzemeler, ferroelektrik-paraelektrik faz sınırı boyunca, çoğunlukla relaksör ferroelektrik faz bölgesinde yer alır. Kararlı, elektriksel olarak yönlendirilebilir polarizasyona ve optik durumlara sahip olan hafıza kompozisyonları, büyük ölçüde rombohedral ferroelektrik faz bölgesinde yer alır. Yönlendirilemeyen, doğrusal gerinim ve elektrooptik etkilere sahip olan doğrusal malzemeler, tetragonal ferroelektrik faz bölgesini kapsayan alanla sınırlıdır [Haertling, 1999], [Bain ve Chand, 2017].

Histerezis döngüsü, elektriksel davranışını karakterize etmek için ferroelektrik elektrooptik bir seramik üzerinde yapılabilen en önemli tek ölçümdür. Farklı PLZT seramik kompozisyonlarından elde edilen tipik P-E histerezis döngüleri Şekil 2.12'de gösterilmektedir [Haertling, 1987]. Antiferroelektrik bölgede yer alan PLZT

seramikler, antiferroelektrik malzemeden beklenen bir histerezis döngüsü gösterir. Bu bölgede bulunan PLZT kompozisyonları, bellek uygulamaları için kullanılmaktadır [Wang vd., 1992], [Chen vd., 1996], [Nakamura vd., 2008], [Yagi, 2009], [Huang vd., 2014], [Miyazu vd., 2011].



Şekil 2.12: Farklı PLZT seramik kompozisyonlarından elde edilen tipik P-E histerezis döngüleri; a) FE doğrusal bellek, b) FE yönlendirilebilen bellek, c) SFE hafızasız ve d) AFE hafızasız.

Bellek malzemeleri kalıntı polarizasyona sahiptir ve elektriksel ve/veya optik bilgi, histerezis döngüsünden geçerken polarizasyonun artımlı olarak yönlendirilmesi ile seramikte depolanır. Bellek malzemeleri için istenilen özellikler, yüksek kalıntı polarizasyon ve düşük zorlayıcı elektrik alanıdır [Haertling, 1987].

Relaksör ferroelektrik (SFE), ikinci dereceden PLZT seramik kompozisyonları kalıcı polarizasyona sahip değildir, ancak bir elektrik alanına maruz kaldıklarında önemli, indüklenmiş polarizasyon sergilerler. Bu elektriksel olarak indüklenmiş polarizasyon etkisi, aslında paraelektrik, optik olarak izotropik durumdan ferroelektrik, optik olarak aktif, anizotropik duruma elektriksel olarak indüklenmiş bir faz değişimidir. Bu malzemelerdeki optik etkiler anlıktır ve yalnızca elektrik alanı uygulandığında fark edilir; elektrik alanının kaldırılması, malzemelerin izotropik, aktif olmayan durumuna geri dönmelerine izin verir. Bu malzemelerin elektriksel olarak

indüklenmiş çift kırınımı (birefringence), uygulanan elektrik alanının ikinci dereceden bir fonksiyonudur. Bu malzemelerde istenilen özellikler, etkinleştirilmemiş durumda tamamen hafızasız (sıfır kalıntı polarizasyon) olmaları ve etkinleştirilmiş durumda büyük bir indüklenmiş çift kırınımdır [Haertling, 1987].

2.3. Bizmut Sodyum Titanat-Bizmut Potasyum Titanat-Baryum Titanat (BNT-BKT-BT) Katı Eriyiği

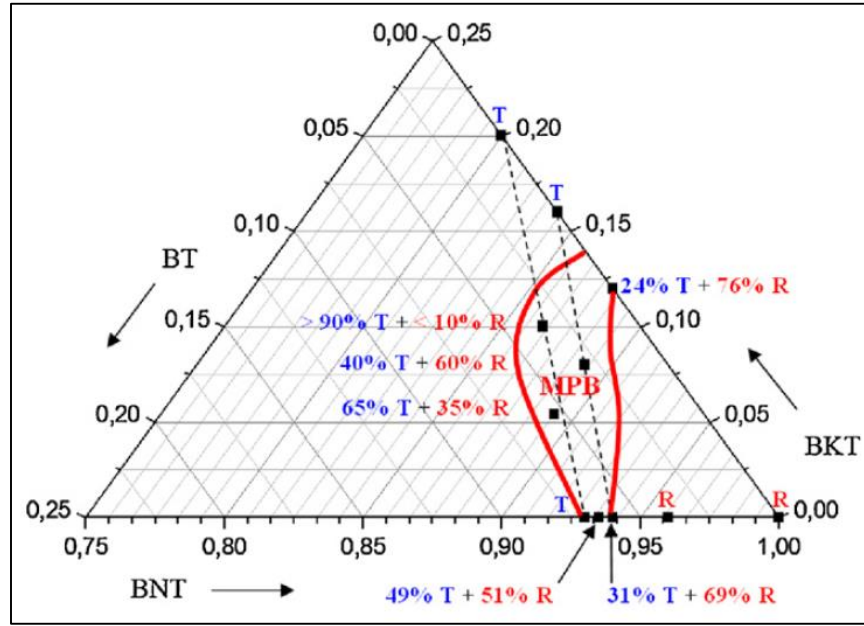
Bizmut sodyum titanat – $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNT) piezoelektrik seramikleri, güçlü ferroelektrik özellikleri nedeniyle son yıllarda büyük ilgi görmektedir [Liu vd., 2016]. BNT aynı zamanda, depolarizasyon sıcaklığı (T_d) civarında yüksek polarizasyon sergilemesi ve düşük kalıntı polarizasyona sahip olması nedeniyle enerji depolama uygulamaları için de ümit verici bir malzemedir [Wang vd., 2014]. BNT, oda sıcaklığında rombohedral ferroelektrik bir faza sahiptir ve depolarizasyon sıcaklığında antiferroelektrik benzeri bir davranış gösterir [Jones ve Thomas, 2000], [Hao vd., 2015]. BNT seramik sistemi, yüksek elektriksel iletkenlik ve yüksek zorlayıcı elektrik alanlar gibi birtakım dezavantajlara sahiptir [Chandrasekhar vd., 2020].

BNT seramiklerinin sahip olduğu bazı dezavantajların ortadan kaldırılabilmesi için, özellikle morfotropik faz sınırında yer alan seramik kompozisyonlarına sahip $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{--BaTiO}_3$ (BNT–BT), $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{--Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNT–BKT) ve $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{--SrTiO}_3$ (BNT–ST) gibi BNT esaslı ikili seramik sistemleri geliştirilmiş ve sergilenen elektriksel direnç ile birlikte piezoelektrik özelliklerde büyük ölçüde iyileştirme sağlanmıştır. Depolarizasyon ve Curie sıcaklığı ile birlikte BNT'nin piezoelektrik özelliklerini daha da iyileştirebilmek için, $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{--Bi}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3\text{--Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNT–BLT–BKT) ve $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{--Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3\text{--BaTiO}_3$ (BNT–BKT–BT) gibi bazı üçlü katı eriyik seramik sistemleri önerilmiştir. Bu seramik sistemleri arasında, BNT–BKT–BT sistemi, BNT–BT veya BNT–BKT gibi diğer BNT esaslı katı eriyiklere kıyasla hem yüksek piezoelektrik özelliği hem de depolarizasyon/Curie sıcaklığı nedeniyle çok dikkat çekmiştir [Xu vd., 2011], [Özgül ve Abbak, 2019].

BNT'nin BKT ve BT ile oluşturduğu BNT–BKT–BT üçlü katı eriyik sisteminde morfotropik bir faz sınırı bulunmaktadır ve geniş bir morfotropik faz sınırı bölgesine sahiptir. Ferroelektrik fazdan antiferroelektrik faza geçiş depolarizasyon sıcaklığı

civarında gerçekleşir. Bu faz dönüşümü, P-E çift histerezis döngüsünün gözlemlenmesi ile doğrulanmaktadır [Chandrasekhar vd., 2020].

BNT–BKT–BT üçlü katı eriyik sistemi, üç perovskit fazından oluşmaktadır. Diğer piezoelektrik malzemelerde olduğu gibi, rombohedral-tetragonal morfortropik faz sınırının yakınında daha iyi elektriksel özelliklerin elde edilmesi beklenilmektedir. BNT–BKT–BT üçlü katı eriyik sistemine ait oda sıcaklığındaki üçlü faz diyagramı Şekil 2.13’te verilmiştir [Trelcat vd., 2012].



Şekil 2.13: BNT–BKT–BT seramik sistemine ait üçlü faz diyagramı (T: tetragonal, R: rombohedral, MPB: morfortropik faz sınırı).

2.4. Seramik Kapasitörler

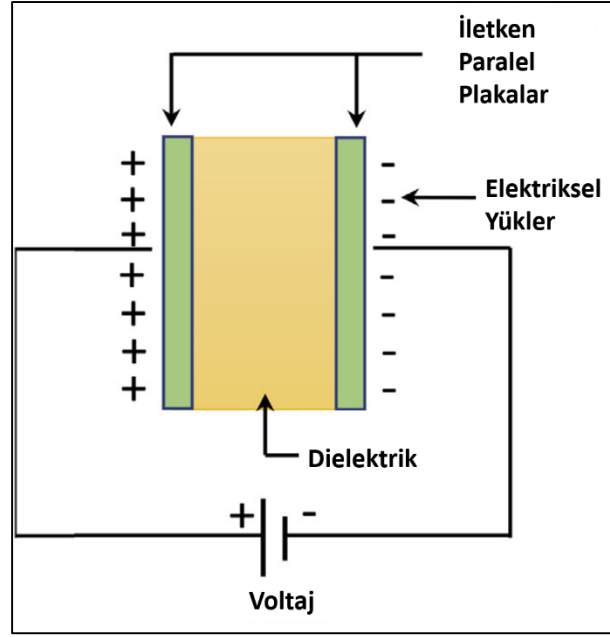
Kapasitör, elektrik enerjisini depolamak için yük tutan bir cihazdır. Kalınlığı t olan bir dielektrik tabaka ile ayrılmış ortak bir A yüzey alanına sahip iki paralel elektrottan oluşan bir ince film kapasitörün kapasitansı (C), Eşitlik 2.1 ile ifade edilmektedir. Bu eşitlikteki ϵ_r bağlı geçirgenliktir (genellikle dielektrik sabiti olarak bilinir) ve ϵ_0 ise serbest uzayın geçirgenliğidir (vakum geçirgenliği) [Gudavalli ve Dhakal, 2018].

$$C = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 A}{t} \quad (2.1)$$

Daha fazla enerji depolamak için, Eşitlik 2.1'deki paralel plakalı kapasitör denkleminde açıklandığı gibi, bir kapasitörün artan yüzey alanı (A), plakalar arasında daha ince boşluk (t) ve daha yüksek bir dielektrik sabiti (ϵ_r) olmalıdır. Bir kapasitörde depolanan enerji (U), Eşitlik 2.2 ile ifade edilebilir. Bu eşitlikteki V bozunma voltajıdır [Gudavalli ve Dhakal, 2018].

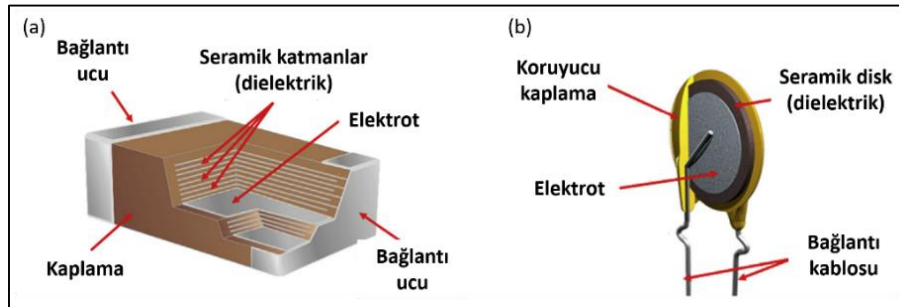
$$U = \frac{1}{2} CV^2 \quad (2.2)$$

Paralel plakalı kapasitörlerde, her bir plaka eşit fakat zıt yükler biriktirerek, dielektrik bir katmanla ayrılan plakalar arasında bir elektrik alanı oluşturur. Dielektrik genellikle seramikler, polimerler veya sıvılar gibi elektriksel olarak yalıtkan malzemelerden oluşur. Vakum da bir dielektrik görevi görebilir. Kapasitörler genellikle elektrostatik kapasitörler, elektrolitik kapasitörler ve elektrokimyasal kapasitörler olarak üç farklı kategoriye ayrılmaktadır. Elektrostatik kapasitörler, Şekil 2.14'te gösterildiği gibi tipik olarak bir dielektrik malzeme ile ayrılmış iki metal elektrottan (paralel plakalar) yapılıdır. Yüksek kapasitanslı ince film kapasitörler için ideal dielektrik malzeme, yüksek dielektrik sabitine, düşük dielektrik kaybına, yüksek dielektrik dayanımına (bozunma voltajı) ve düşük DC sızıntı akım yoğunluğuna sahip olmalıdır. Dielektrik dayanım, bir dielektrikte elektriksel bozunma olmadan var olabilecek maksimum elektrik alanıdır. Tipik elektrostatik kapasitörler, bir dielektrik ile ayrılan ve kompakt silindirik bir kutuya sığacak şekilde yuvarlanan iki ince metal folyo elektrot şeridi ile yapılıdır. Piyasada bulunan elektrostatik kapasitör örnekleri seramik, film ve kâğıttır. Bu isimler, üretim için kullanılan dielektrik türünden kaynaklanmaktadır. Bu kapasitörler, 1 pikofarad (pF) ile 1 milifarad (mF) arasında değişen depolama kapasitelerine sahiptir [Gudavalli ve Dhakal, 2018].



Şekil 2.14: Bir elektrostatik kapasitörün şematik olarak gösterimi.

Seramik kapasitörler, temel olarak paralel iki iletken elektrot katmanı arasında yer alan dielektrik seramik malzemeden oluşur. Seramik kapasitör, dielektrik olarak seramik bir malzeme kullanır. Modern elektronikte çok katmanlı seramik kapasitör (ÇKSK) ve seramik disk kapasitör olmak üzere yaygın olarak iki tip seramik kapasitör kullanılmaktadır. Çok katmanlı seramik kapasitör ve seramik disk kapasitör şematik olarak Şekil 2.15’te gösterilmektedir. Seramik kapasitörler, tipik olarak 1 nanofarad (nF) ile 1 mikroyarad (μF) arasında değişen küçük kapasitanslara ve elektrolitik kapasitörlere kıyasla düşük bir maksimum nominal gerilime sahiptir ve polarize değildir. Çok katmanlı seramik kapasitörler, seramik disk kapasitörlerden çok daha küçüktür ve bu nedenle yüzeye monte cihazlarda kullanılır [Gudavalli ve Dhakal, 2018].



Şekil 2.15: a) Çok katmanlı seramik kapasitör ve b) seramik disk kapasitör yapılarının şematik olarak gösterimi.

Seramik kapasitörler de kendi içerisinde tek katmanlı ve çok katmanlı kapasitörler olmak üzere iki grupta incelenebilir. Çok katmanlı seramik bir kapasitörde toplam seramik kalınlığının n adet katmana bölünmesi sonucunda çok katmanlı bir yapı ortaya çıkarken elektrot yüzey alanı n kat artmakta, elektrotlar arası mesafe de n kat azalmaktadır ve bu sayede toplam kapasitans n^2 ile orantılı olarak artmaktadır. Tek katmanlı seramik kapasitörler ile kıyaslandığında, çok katmanlı seramik kapasitörler daha düşük voltajlarda çalışma veya daha yüksek kapasitansa sahip olma gibi avantajlar sergilerken, ayrıca daha yüksek bozunma dayanımı ve daha yüksek enerji depolama yoğunluğu göstermektedir. Dolayısıyla, yüksek kapasitans gerektiren uygulamalarda veya sabit bir kapasitansın gerektiği fakat elektronik aygıtın minyatürleştirilmesi ihtiyacı nedeniyle toplam kapasitör hacminin de küçültülmesi gereken uygulamalarda çok katmanlı seramik kapasitörler tercih edilmektedir [Pan ve Randall, 2010].

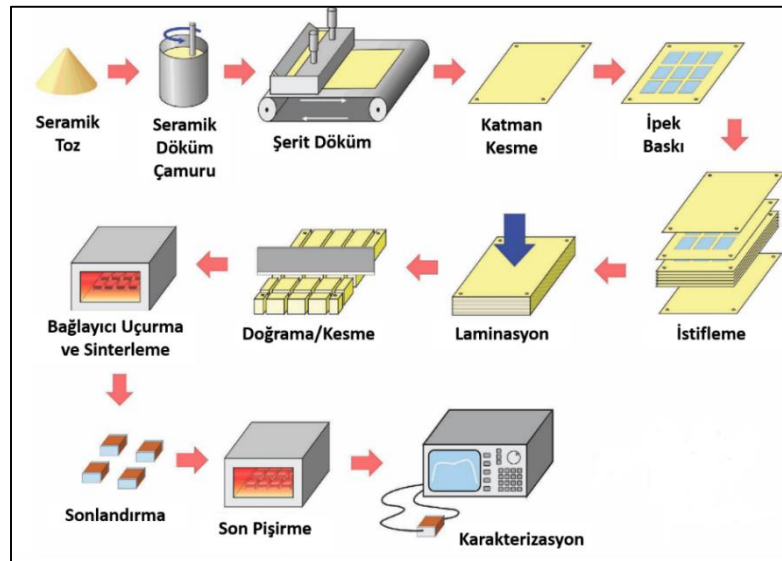
Seramik kapasitörler kullanılan dielektrik seramik türüne bağlı olarak Class 1 ve Class 2 şeklinde iki sınıfa ayrılmaktadır; Class 1 seramik kapasitörler, rutil fazındaki TiO_2 ve Zn, Mg veya Ta katkılı paraelektrik fazdaki perovskit titanatları yani doğrusal dielektrik özellik gösteren seramik bileşimlerini esas almaktadır [Pan ve Randall, 2010], [Cheng vd., 2000]. Class 1 sınıfındaki kapasitörlerin kapasitansı ve voltajı sıcaklığa bağlı olarak çok az değişim göstermektedir ancak düşük (6–200) dielektrik sabitleri (bağıl geçirgenlikleri) nedeniyle kapasitansları pikofarad – mikrofaraad aralığındadır. Düşük dielektrik kayıpları nedeniyle de genellikle osilatör veya filtrelerde kullanılırlar [Pan ve Randall, 2010].

Class 2 seramikler genellikle yüksek (200–14,000) dielektrik geçirgenliğe sahip olmakla birlikte kapasitansları ve voltajları sıcaklığa bağlı olarak daha fazla değişim göstermektedir [Pan ve Randall, 2010]. Bu dielektrikler genellikle alüminyum silikat, magnezyum silikat ve alüminyum oksit katkılı BaTiO_3 esaslı ferroelektrik seramikleri esas almaktadır [Burn ve Smyth, 1972], [Li vd., 2010], [Wang vd., 2011]. Class 2 seramiklerden üretilmiş olan kapasitörler düşük frekanslardan 100 MHz'e ulaşan çok yüksek frekanslara kadar geniş bir aralıkta, kesin bir kapasitans değerinin önemli olmadığı coupling / decoupling uygulamalarında kullanılmaktadır [Pan ve Randall, 2010].

Seramik kapasitör pazarına, çok katmanlı olarak birlikte pişirme teknolojisi hâkimdir. Tipik bir çok katmanlı seramik kapasitör mimarisi, Şekil 2.15'te görüldüğü

gibi esas olarak birçok istiflenmiş seramik plakalı kapasitörün paralel bağlantısıdır. Birbirine geçmiş iletken katmanlar, her bir dielektrik katman için karşı elektrotları oluşturur. Büyük elektrot alanı, ince dielektrik katmanlar ve yüksek geçirgenliğe sahip dielektrik kombinasyonu, kapasitansın çok yüksek hacimsel verimliliği ile sonuçlanır [Pan ve Randall, 2010].

Çok katmanlı seramik kapasitörler kavramı 1960'larda geliştirilmiş ve 1980'lerde popüler hale gelmiştir. Kavramsal olarak basit olmasına rağmen, entegre şerit döküm, ipek baskı ve seramik dielektrik ve metal elektrotların birlikte pişirilmesinden oluşan ÇKSK üretim süreci teknik olarak zordur. Çok katmanlı seramik kapasitör üretim sürecinin şematik olarak gösterimi Şekil 2.16'da verilmiştir. Başlangıçta, homojen bir süspansiyon oluşturmak için seramik toz çözücüler, dağıtıcı, bağlayıcı ve plastikleştiricilerle karıştırılır ve daha sonra bir 'doctor blade' (doktor bıçağı) kullanılarak ince, sürekli bir tabaka halinde dökülür. Islak tabaka esnek bir şerit oluşturmak üzere kurutulduktan sonra, ipek baskı yoluyla tasarlanmış bir desende şerite elektrot pastası uygulanır. İpek baskı yapılmış şerit daha sonra laminasyon işlemi sırasında hassas hizalama ile katman katman istiflenir. Kesme/doğrama işleminden sonra, tekil ÇKSK'lerdeki organiklerin uzaklaştırılması için, bağlayıcı ısıtma işlemi ile uçurulur. Daha sonra, ÇKSK'ler, seramik dielektrik şerit katmanların ve elektrotların yoğun bir gövdede birleştirilmesi için sinterlenir. Son olarak, zıt uçlarda açığa çıkan iç elektrotlara elektrik bağlantısının yapılabilmesi için metal sonlandırmalar uygulanır [Pan ve Randall, 2010].

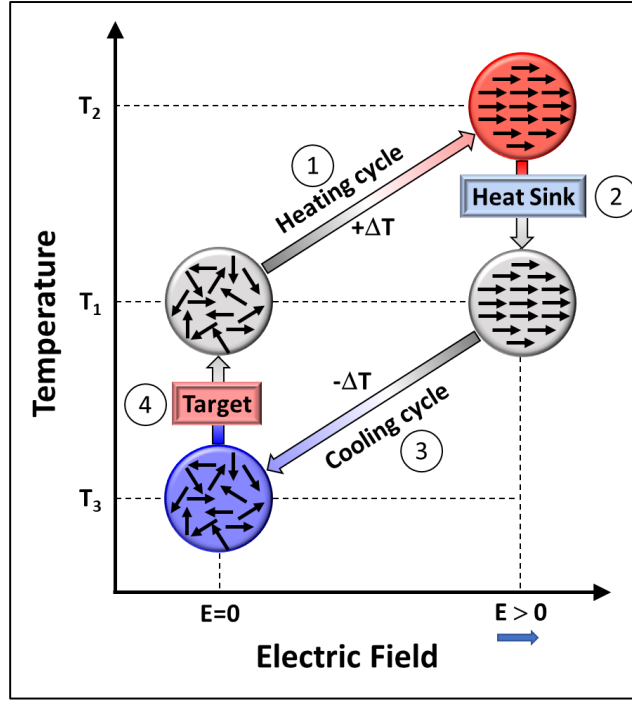


Şekil 2.16: Çok katmanlı seramik kapasitör üretimine ait akış şeması.

2.5. Elektrokalorik Etki

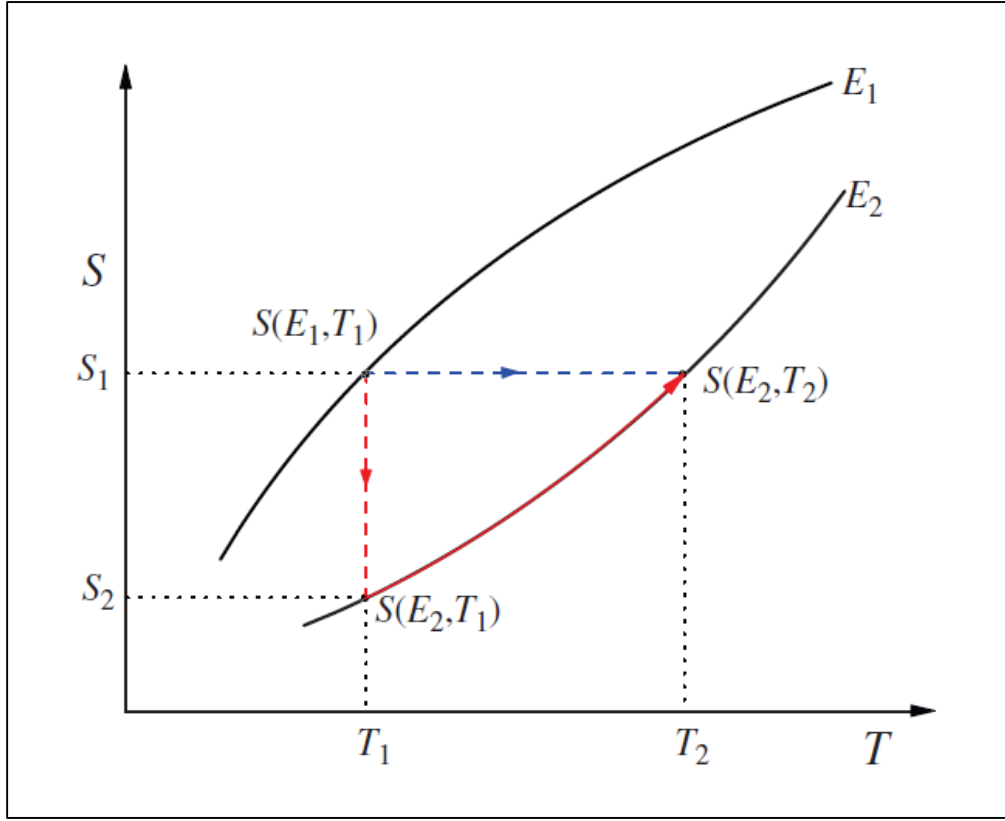
Bir dielektrik malzemeye bir elektrik alanı uygulandığında bu polarizasyonda bir değişikliğe yol açar. Polarizasyon durumundaki değişiklik de nihai olarak malzemenin entropisinde ve sıcaklığında bir değişikliğe neden olacaktır. Dielektrik malzemelerdeki bu tür elektrik alanı kaynaklı sıcaklık ve entropi değişimi, elektrokalorik etki (ECE) olarak bilinir [Lu ve Zhang, 2009]. Elektrokalorik etki, dipolar bileşenlere, yani belirli dielektrik özelliklere sahip malzemelerde görülen fiziksel bir olgudur [Correia ve Zhang, 2014]. Elektrokalorik etki, elektrik alanının dipolar varlıklara veya dipolar düzen parametresine bağlanmasını gerektirir. Elektrik alanının değiştirilmesi, dipolar düzenin değişmesine ve dolayısıyla dipolar alt sistem entropisinin değişmesine neden olur. Elektrokalorik etki üzerine ilk deneysel araştırmalar, 1930 yılında Kobenko ve Kurtschatov tarafından Rochelle tuzu üzerinde yapılmıştır. Elektrokalorik etki, adyabatik koşullar altında uygulanan elektrik alanı nedeniyle bir elektrokalorik (EC) malzemenin ısınması ya da soğuması ile ortaya çıkar. Elektrokalorik etki, daha çevre dostu olma ve mevcut soğutma cihazlarından daha iyi enerji verimliliğine sahip olma konusunda büyük potansiyele sahip yeni nesil ısıtma ve soğutma cihazları gibi çeşitli uygulamalarda kullanım potansiyeli ile son zamanlarda çok ilgi çeken bir olgu haline gelmiştir [Webster vd., 2015].

Elektrokalorik etkinin arkasındaki mikroskobik fiziksel tablo henüz tam olarak anlaşılamamıştır [Mischenko vd., 2006]; fakat, makroskobik ölçekte, elektrokalorik etkinin olgusal açıklaması, adyabatik koşullar altında gerçekleştirilen, harici elektrik alanındaki değişikliklerle zorlanan iki enerji veya entropi rezervuarı, yani dipolar ve ısı entropi alt sistemleri arasındaki entropi değişimi etrafında dönmektedir. Elektrik alanındaki değişimler, spesifik olarak, bir dielektrik malzemede dipolar durumun daha az düzenliden daha fazla düzenliye doğru değişmesine neden olur; elektrik alanı kaldırıldığında ise, daha fazla düzenliden daha az düzenliye doğru tam tersi bir değişim meydana gelir [Lu vd., 2010], [Jona ve Shirane, 1993], [Lang, 1976], [Rožič vd., 2011]. Bu değişimler, malzemeden çevreleyen banyoya ısı akışının ihmal edilebileceği bir zaman ölçeğinde gerçekleştirilirse, adyabatik değişimler olarak göz önüne alınabilir. Elektrokalorik döngünün şematik olarak gösterimi Şekil 2.17’de verilmiştir [Alkoy vd., 2023].



Şekil 2.17: Elektrokalorik döngünün şematik gösterimi.

Elektrokalorik döngü esnasında gerçekleşen entropi değişimi şematik olarak Şekil 2.18’de gösterilmektedir. Adyabatik olarak uygulanan bir ön gerilimli elektrik alanı, dipolar alt sistem entropisindeki azalmanın kafes titreşim entropisi ile telafisi nedeniyle malzemenin sıcaklığında bir artışa sebep olur. Buna karşılık, elektrik alanının adyabatik olarak kaldırılması malzemenin soğumasına neden olur; yani, dipolar alt sistem entropisindeki artışı telafi eden kafes titreşim entropisindeki azalmanın bir sonucu olarak malzemenin sıcaklığı düşer. Her iki durumda da, tüm sistemin toplam entropisi, adyabatik süreç boyunca olması gerektiği gibi sabit kalır; yani, başlangıç durumunun toplam entropisi ($S(E_1, T_1)$) ve bitiş durumunun toplam entropisi ($S(E_2, T_2)$) birbirine eşittir. Başlangıç noktasından başlayarak bitiş noktasına ulaşabilmek için, elektrokalorik etki hesaplamalarında tipik olarak kullanılan iki yol bulunmaktadır. Şekil 2.18’de kırmızı çizgilerle gösterilmiş olan birinci yol boyunca, sistem başlangıçta $S(E_1, T_1)$ ’den $S(E_2, T_1)$ ’e olacak şekilde dipolar alt sistemin entropi değişimine yol açan izotermal bir süreçten geçer ve sonrasında, dipolar alt sistemdeki entropi değişikliğini telafi eden kafes entropisindeki değişiklik nedeniyle malzemenin sıcaklığının değiştiği izoalan (eş elektrik alanı) süreci gerçekleşir. Şekil 2.18’de mavi çizgi ile gösterilmiş olan ikinci yol, yol boyunca toplam entropinin sabit olduğu adyabatik yolu ($S(E_1, T_1) = S(E_2, T_2)$) temsil eder [Webster vd., 2015].



Şekil 2.18: Elektrokalorik döngü esnasında entropi değişiminin şematik gösterimi (E_1 ve E_2 : sabit elektrik alanları).

Yukarıda da açıklandığı gibi dielektrik malzemelerde, adyabatik veya izotermal olarak bir elektrik alanı uygulandığında veya kaldırıldığında, tersinir ısıl değişimler meydana gelebilir. Söz konusu elektrokalorik malzemeler mevcut buhar çevrimli soğutma teknolojilerinin yerini alacak yeni bir katı hal soğutma çözümü olarak kabul edilmektedir [Liu vd., 2016]. Elektrokalorik malzemelerin genellikle faz geçişlerine yakın sıcaklıklarda en büyük tepkiyi gösterdikleri bilinmektedir [Scott, 2011], [Moya vd., 2014].

2.5.1. Elektrokalorik Etki Ölçüm Yöntemleri

Elektrokalorik tepkiyi, yani elektrokalorik sıcaklık değişimini (ΔT_{EC}) belirlemek için kullanılan deneysel ölçüm yöntemleri; ‘doğrudan’ ve ‘dolaylı’ ölçümler olarak iki farklı gruba ayrılabilir. Doğrudan ölçüm; ısı çifti (thermocouple), diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC), kızılötesi (IR) kamera, taramalı termal mikroskopi veya özel olarak tasarlanmış kalorimetreler gibi tipik ölçüm tekniklerinin kullanılması esasına dayanmaktadır. Dolaylı ölçüm ise; Maxwell ilişkileri ve elektriksel

polarizasyonun ($P(E,T)$) sıcaklık ve elektrik alanının bir fonksiyonu olarak ölçülmesi esasını temel almaktadır [Webster vd., 2015], [Liu vd., 2016].

2.5.1.1. Doğrudan Ölçüm

Doğrudan ölçüm, harici elektrik alanı adyabatik olarak uygulandığında veya kaldırıldığında malzemenin elektroklorik sıcaklık değişiminin doğrudan tespit edilmesi anlamına gelmektedir. Doğrudan ölçümler genellikle bir ısı çift, diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC), kızılötesi (IR) kamera, taramalı termal mikroskopi veya özel olarak tasarlanmış kalorimetreler kullanılarak gerçekleştirilir [Liu vd., 2016].

Termoelektrik etkiye dayalı bir ısı çift veya termometre, sıcaklık ve elektroklorik sıcaklık değişimini belirlemek için kullanılan basit bir cihazdır. Malzeme ile ısı çift veya termometre arasında iyi bir ısı teması sağlanması için, ısı olarak iletken macun kullanılarak genellikle kütsel bir malzemeye yapıştırılır. Aksi takdirde, ısı kayıplar adyabatik olmayan koşullarda ölçümlerin gerçekleştirilmesine neden olabilir. Isı çift veya termometre, ince filmlerdeki elektroklorik etkinin güvenilir bir şekilde tespit edilmesini sağlamak için tek başına kullanılamaz ve ortamdan hassas bir şekilde etkilenir. Bununla birlikte, ince filmlerde bile elektroklorik etkinin yüksek çözünürlüklü probunu elde etmek için yüksek çözünürlüklü kalorimetre ve taramalı termal mikroskoptan oluşan bir kalorimetre sistemine entegre edilebilir [Liu vd., 2016].

DSC'nin elektroklorik deneyler için kullanımında öncelikle sıcaklığın stabilize edilmesi gereklidir. Daha sonra, elektrik alanı uygulanır ve ısı akışı zamanın bir fonksiyonu olarak ölçülür. Ölçülen ısı akışından, elektroklorik entropi veya elektroklorik sıcaklık değişimi hesaplanabilir. DSC, nispeten yüksek elektrik alanlarında ölçülen ve elektroklorik sıcaklıkta büyük bir değişimin gözlemlendiği kütsel malzemeler için ideal bir elektroklorik tekniktir. Tipik olarak, küçük ısı akışları ile sonuçlanan, düşük elektroklorik sıcaklık değişimlerinin gözlemlendiği küçük boyutlu malzemeler için DSC çok uygun bir teknik değildir [Webster vd., 2015].

Kızılötesi (IR) kameranın elektroklorik ölçümler için kullanımında kompakt ve hızlı IR kameralar, hem zamansal hem de mekânsal olarak kalorik etkilerin doğru ve hassas bir şekilde görüntülenmesini sağlayabilir. Kalorik ölçümler için, kameranın termal değişimi yakalama kabiliyetini tanımlayan çerçeve frekansı, ölçüm koşulları ile ilişkili olduğundan, temel parametrelerden biridir. Örneğin, 100 Hz seviyesindeki

frekans değerleri, kütlesel malzemeler üzerinde gerçekleştirilen ölçümlerin çoğu için adyabatik koşulları sağlayabilir [Liu vd., 2016]. Hızlı bir IR kamera, ince filmlerin mekânsal sıcaklık değişimlerinin yanı sıra zamanı da algılayabilir. Bu yöntem, daha kalın serbest filmlerde veya çok ince bir altlık üzerine bırakılmış kalın filmlerde kullanılmaya uygundur. Bir altlık üzerindeki ince filmler söz konusu olduğunda, altlık ile kuvvetli termal bağlantı nedeniyle hızlı bir şekilde kaybolan elektrokalorik sıcaklık değişimini tespit etmek için, çok hızlı ve yüksek kaliteli kameraların kullanılması gerekmektedir. Bununla birlikte, bu yöntemin esas avantajı, malzeme boyunca elektrokalorik tepkinin homojenliği ve kalitesi hakkında bilgi veren mekânsal çözünürlüğüdür [Webster vd., 2015].

Taramalı termal mikroskopi, malzemelerin ve cihazların mikron altı ısı transfer davranışının termal olarak incelenmesine izin veren kullanışlı bir tekniktir [Majumdar, 1999], [Gomés vd., 2015]. Bu teknik, çok katmanlı kapasitörler [Kar-Narayan vd., 2013] ve relaksör ince filmlerde [Crossley vd., 2016] elektrokalorik etkinin doğrudan ölçümü için önerilmiştir. Ölçüm düzeneğinde, atomik kuvvet mikroskobu ucu malzemelerle temas halinde değildir. Elektrik alanı uygulanıp kaldırıldığında, uç ve malzeme arasındaki ısı transferi yoluyla gerçekleşen sıcaklık değişimini tespit etmek için, uca yerleştirilen küçük bir dirençli termometre kullanılır. Elektrokalorik aktif hacim büyük olduğunda, örneğin çok katmanlı kapasitörlerde, adyabatik koşullara yakın koşullar sağlanabilir. Bununla birlikte, ince filmlerdeki ölçümler, film ve altlık arasındaki hızlı ısı alışverişinden dolayı adyabatik olmayan koşullarda gerçekleşebilmektedir [Kar-Narayan vd., 2013], [Crossley vd., 2016].

Elektrokalorik etkinin doğrudan ölçülebilmesi için, özel bir kalorimetre sensörü geliştirilmiştir [Lu vd., 2010]. Bu sensörün çalışma prensibi, numunelerden kaynaklanan elektrokalorik ısıyı, referans bir direnç tarafından üretilen ısı ile karşılaştırmaktır. Aynı entegre alanlara sahip numunelere bağlanmış olan referans dirençli ısıtıcı, IR sensörü veya ısı akışı sensörü tarafından tespit edilebilen bir Joule ısıyı üretir. Numunelerde elektrokalorik etki indüklendiğinde, salınan veya absorbe edilen elektrokalorik ısı daha sonra bu referans direnç ile kalibre edilir ve nihai olarak basit hesaplamalarla ΔT elde edilebilir. Bu teknik, kütlesel numuneler ve 1 mikrondan büyük kalın filmler için kullanışlıdır. Elektrokalorik etkiyi doğrudan ölçmek için, ‘yüksek çözünürlüklü kalorimetre’ adı verilen başka bir özel kalorimetre daha geliştirilmiştir. Yüksek çözünürlüklü kalorimetre ilk olarak relaksör ferroelektrik

seramiklerdeki faz geçişlerinde gizli ısıнын elektrik alan bağımlılığını belirlemek için kullanılmıştır. Gizli ısı, alternatif akım modu ve gevşeme modunun sonuçlarının karşılaştırılması ile elde edilebilir. Ayrıca, modifiye edilmiş kalorimetre ile ilgili olarak, yalnızca kütsel seramikler ve tek kristallerdeki elektroklorik tepkinin araştırılması için değil, aynı zamanda ince filmler için de kullanışlı olduğu belirtilmiştir [Liu vd., 2016].

Özel olarak tasarlanmış olan bu iki kalorimetreye ek olarak, literatürde başka örnekler de mevcuttur. Örneğin, nanometre ölçekli ince filmlerde elektroklorik etkiyi doğrudan karakterize etmek için, ayrıca ince filmlerin üst elektrotuna püskürtülmüş üst metalin sıcaklığa bağı yansıtma ölçümlerini kullanan lazer esaslı kalorimetre kullanılmıştır [Tong vd., 2014].

2.5.1.2. Dolaylı Ölçüm

Dolaylı ölçümlerde, elektrik polarizasyonu ($P(E,T)$), elektroklorik sıcaklık değişiminin (ΔT) hesaplandığı sıcaklık (T) ve elektrik alanın (E) bir fonksiyonu olarak ölçülür. Bir dielektrik malzemenin Gibbs serbest enerji yoğunluğu (G), sıcaklık (T), entropi (S), gerilme (X), gerinim (x), elektrik alan (E) ve dielektrik polarizasyonun (P) bir fonksiyonu olarak ifade edilir. Genelleştirilmiş Gibbs serbest enerji yoğunluğu denkleminde, Eşitlik 2.3'te görülebileceği gibi, entropi (S) ve dielektrik polarizasyon (P) arasındaki Maxwell ilişkisi diferansiyel formda türetilebilir [Webster vd., 2015], [Liu vd., 2016].

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right) T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right) E \quad (2.3)$$

Entropi (S) ve dielektrik polarizasyon (P) arasındaki Maxwell ilişkisi kullanılarak, yoğunluğu ρ ve ısı kapasitesi $C(E,T)$ olan bir malzemede, E_1 'den E_2 'ye kadar gerçekleşen bir elektrik alanı değişimi altında ölçülen elektroklorik etkinin büyüklüğü, yani adyabatik elektroklorik sıcaklık değişimi ($\Delta T_{EC} = T(E_2) - T(E_1)$), temelde Eşitlik 2.4 ile hesaplanabilir. Bu eşitlik, usulen Maxwell ilişkisinin integrasyonu ile türetilebilen, elektroklorik sıcaklık değişimi için doğru olan bir integral denklemdir [Webster vd., 2015], [Liu vd., 2016].

$$\Delta T_{EC} = - \int_{E_1}^{E_2} \frac{T(E)}{\rho C(E,T)} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right) E dE \quad (2.4)$$

Eşitlik 2.4'ün pratik uygulamalarında, olağan girdi verileri, dielektrik polarizasyon ($P(E,T)$) ve ısı kapasitesi ($C(E,T)$) için deneysel olarak hesaplanan değerlerden oluşur. İntegralin sayısal değerinin hesaplanması ile elektrokalorik sıcaklık değişimi ($\Delta T_{EC}(E,T)$) için bir değer elde edilir. Bu prosedür, elektrokalorik etkiyi belirlemenin dolaylı yöntemi olarak bilinir. Adyabatik sıcaklık değişimi ile birlikte, elektrokalorik etkinin tanımlanmasında eşit derecede önemli olan izotermal entropi değişimi (ΔS_T) Eşitlik 2.5 ile ifade edilebilir. Genellikle, dielektrik polarizasyonu ($P(E,T)$) belirlemek için farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen P-E histerezis döngüsü ölçümleri kullanılır [Webster vd., 2015], [Liu vd., 2016].

$$\Delta S_T = \int_{E_1}^{E_2} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right) E dE \quad (2.5)$$

Eşitlik 2.4'e göre, elektrokalorik adyabatik sıcaklık değişimi (ΔT) veya izotermal entropi değişimi (ΔS) genellikle, $(\partial P / \partial T)_E$ değerinin büyüklüğündeki değişimlerden kaynaklanan termal kaynaklı değişikliklerin ölçülen polarizasyon P'de en fazla olduğu, faz geçişine yakın sıcaklıklarda maksimuma çıkmaktadır [Liu vd., 2016].

Maxwell ilişkilerine dayalı olan dolaylı ölçümün yanı sıra, birinci dereceden faz geçişleri için Clausius-Clapeyron yöntemi de kullanılabilir. Bu yaklaşım, Maxwell ilişkilerine dayalı olan dolaylı ölçüme nominal olarak eşdeğer, dolaylı bir yöntemi temsil eder ve elektrokalorik etkiyi ortaya çıkarmak için literatürde nadiren kullanılmıştır [Moya vd., 2014].

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu tez çalışması süresince gerçekleştirilen deneysel çalışmalar genel hatlarıyla; antiferroelektrik seramik kompozisyonlarının toz sentezi, kütsel numunelerin üretimi ve sinterlenmesi, sinterlenen seramiklerin yapısal ve elektriksel karakterizasyon işlemleri, çok katmanlı seramik kapasitör üretimi ve yapısal ve elektriksel karakterizasyonu adımlarını içermektedir.

3.1. Antiferroelektrik Seramik Kompozisyonlarının Toz Sentezi

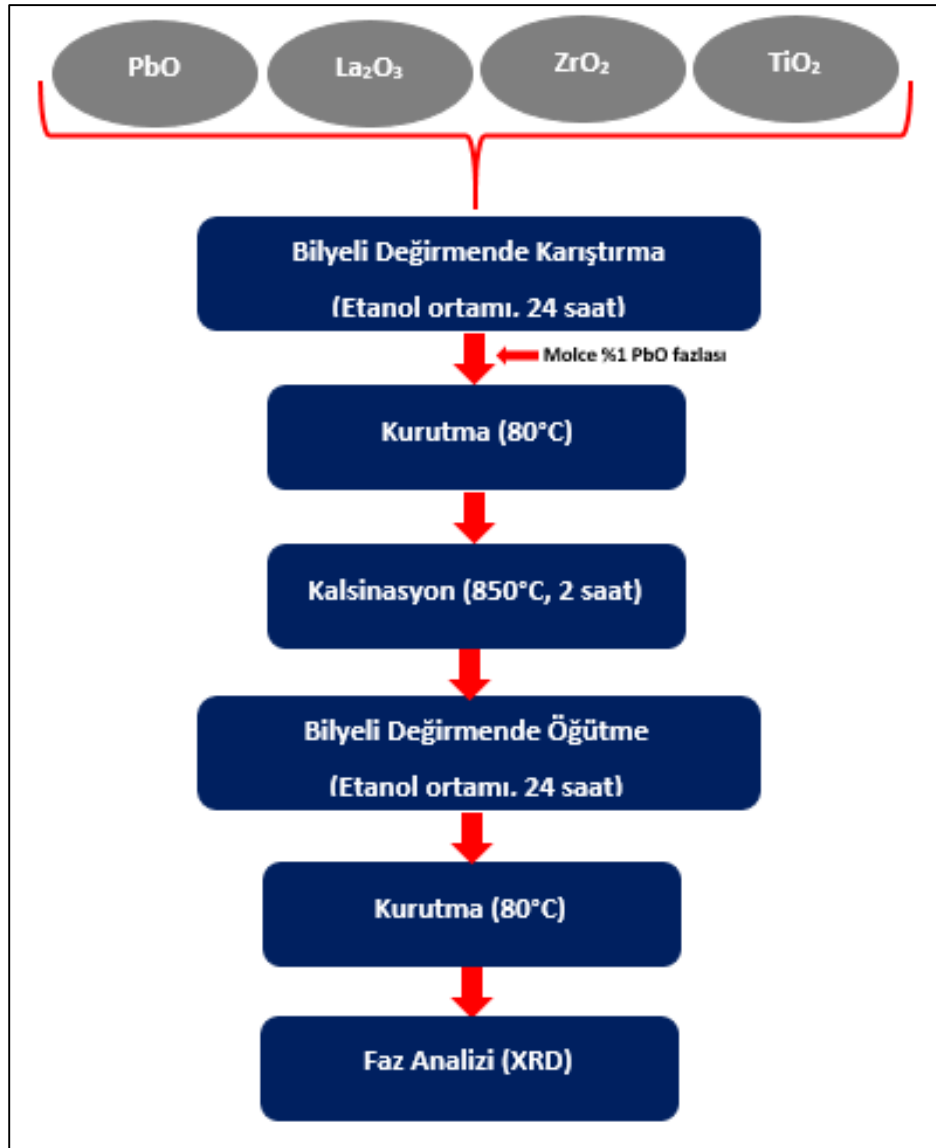
Bu tez çalışmasında, lantan katkılı kurşun zirkonat titanat (PLZT) ve bizmut sodyum titanat - bizmut potasyum titanat - baryum titanat (BNT-BKT-BT) antiferroelektrik seramik kompozisyonlarına ait tozlar geleneksel katı hal kalsinasyon yöntemi ile üretilmiştir.

3.1.1. PLZT Seramik Kompozisyonlarının Hazırlanması

PLZT seramik kompozisyonlarının üretiminde başlangıç tozları olarak sırasıyla; kurşun oksit (PbO - %99.9 Alfa Aesar), lantan oksit (La_2O_3 - %99.9 Alfa Aesar), zirkonyum oksit (ZrO_2 - %99+ Alfa Aesar) ve titanyum dioksit (TiO_2 - %99.5 Alfa Aesar) olmak üzere yüksek saflıktaki oksit tozları kullanılmıştır. Oksit tozları $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Zr}_{0.70}\text{Ti}_{0.30})_{1-x/4}\text{O}_3$ stokiyometrik denklemindeki katsayılar dikkate alınarak tartılmıştır. Denklemindeki 'x' katsayısı molce lantan (La) miktarını ifade etmektedir. Tez çalışması kapsamında, molce %5 - %12 arası değişen miktarlarda ($x= 0,05, 0,06, 0,08, 0,086, 0,09, 0,096, 0,10, 0,12$) La kullanılmıştır (Şekil 2.11).

Oksit tozlarının stokiyometrik denkleme göre tartım işlemi tamamlandıktan sonra tozlar, yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) Nalgene™ karıştırma kaplarında, etanol ortamı içerisinde, yttria stabilize zirkonya (YSZ) bilyeler kullanılarak homojen bir şekilde karışması için 24 saat süreliğine bilyeli değirmene bırakılmıştır. Bilyeli değirmen sonrasında, tozlar cam beher içerisinde geri alınarak ısıtıcı manyetik karıştırıcı üzerinde, 80°C sıcaklıkta çeker ocak içerisinde kurutulmuştur. Çeker ocakta kurutma işlemi tamamlandıktan sonra, cam beher içerisindeki toz karışımı iyice kuruması için 24 saat süreyle etüv fırınında 90°C sıcaklıkta bekletilmiştir. Daha

sonrasında, faz oluşumunun gerçekleşebilmesi için, kurumuş olan toz karışımı alümina (Al_2O_3) bir pota içerisine koyulup üzeri yine alümina bir kapak ile kapatılarak 850°C sıcaklıkta 2 saat süre ile kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur. Kurşunun yüksek sıcaklıklarda ($>867^\circ\text{C}$) uçucu olmasından dolayı mevcut toz karışımı içerisine kalsinasyon işlemi öncesinde içeriğindeki PbO miktarına ilave olarak molce %1 oranında fazladan PbO eklenmiştir. Kalsinasyon işleminde fırının ısıtma rejimi $5^\circ\text{C}/\text{dk.}$ olarak ayarlanmıştır. PLZT seramik kompozisyonuna ait toz üretim akış şeması Şekil 3.1’de verilmiştir.



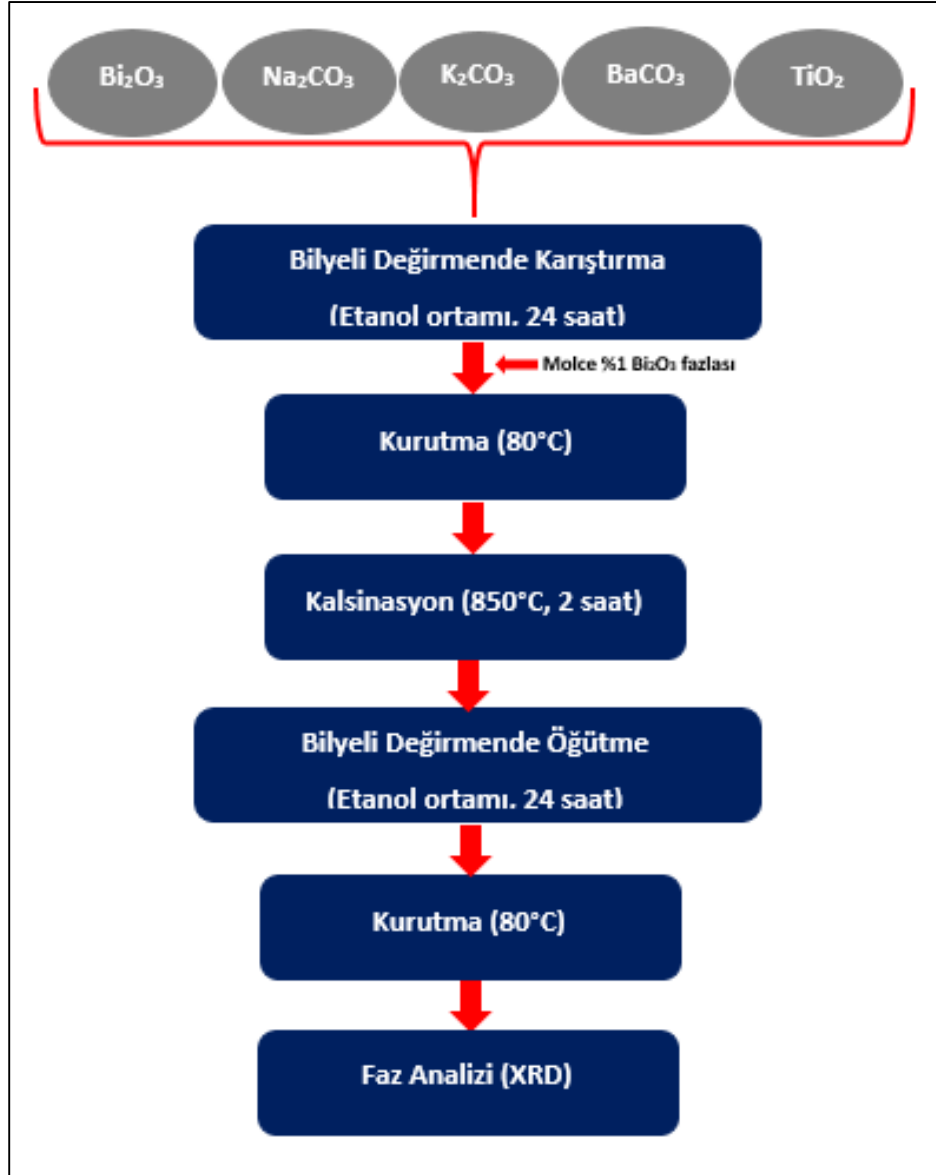
Şekil 3.1: PLZT seramik kompozisyonu için toz üretim akış şeması.

3.1.2. BNKBT Seramik Kompozisyonlarının Hazırlanması

Katkısız ve farklı oranlarda nadir toprak elementleri katkılı BNT-BKT-BT (BNKBT) seramik kompozisyonlarının üretiminde başlangıç tozları olarak sırasıyla; bizmut oksit (Bi_2O_3 - %99 Alfa Aesar), sodyum karbonat (Na_2CO_3 - %98 Alfa Aesar), potasyum karbonat (K_2CO_3 - %99 Alfa Aesar), baryum karbonat (BaCO_3 - %99 Alfa Aesar), titanyum dioksit (TiO_2 - %99.5 Alfa Aesar), neodimiyum oksit (Nd_2O_3 - %99 Alfa Aesar), gadolinyum oksit (Gd_2O_3 - %99.9 Alfa Aesar) ve seryum oksit (CeO_2 - %99.5 Alfa Aesar) olmak üzere oksit ve karbonat tozları kullanılmıştır. BNKBT seramiğine farklı konsantrasyonlarda neodyum (Nd), gadolinyum (Gd) ve seryum (Ce) gibi nadir toprak elementleri katkılanması yapılmıştır. Oksit ve karbonat tozları $\text{Bi}_{0.487}\text{Na}_{0.427}\text{K}_{0.06}\text{Ba}_{0.026}\text{TiO}_3$ (0.854(BNT)–0.12(BKT)–0.026(BT)) stokiyometrik denklemindeki katsayılar dikkate alınarak tartılmıştır. Tez çalışması kapsamında, katkısız BNKBT seramiğine molce %1 Nd, %1 Ce, %2,1 Ce, %2,7 Ce, %0,001 Gd, %0,01 Gd, %0,1 Gd, %0,5 Gd, %1 Gd ve %5 Gd katkılanmaları yapılmıştır.

Oksit ve karbonat tozlarının stokiyometrik denkleme göre tartım işlemi tamamlandıktan sonra tozlar, HDPE Nalgene™ karıştırma kaplarında, etanol ortamı içerisinde, YSZ bilyeler kullanılarak homojen bir şekilde karışması için 24 saat süreliğine bilyeli değirmene bırakılmıştır. Bilyeli değirmen sonrasında, tozlar cam beher içerisine geri alınarak ısıtıcı manyetik karıştırıcı üzerinde, 80°C sıcaklıkta çeker ocak içerisinde kurutulmuştur. Çeker ocakta kurutma işlemi tamamlandıktan sonra, cam beher içerisindeki toz karışımı iyice kuruması için 24 saat süreyle etüv fırınında 90°C sıcaklıkta bekletilmiştir.

Faz oluşumunun gerçekleşebilmesi için, kurumuş olan toz karışımı alümina bir pota içerisine koyulup üzeri yine alümina bir kapak ile kapatılarak 850°C sıcaklıkta 2 saat süre ile kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur. Bizmutun yüksek sıcaklıklarda (>817°C) uçucu olmasından dolayı mevcut toz karışımı içerisine kalsinasyon işlemi öncesinde içeriğindeki Bi_2O_3 miktarına ilave olarak molce %1 oranında fazladan Bi_2O_3 eklenmiştir. Kalsinasyon işleminde fırının ısıtma rejimi 5°C/dk. olarak ayarlanmıştır. Katkısız BNKBT seramik kompozisyonuna ait toz üretim akış şeması Şekil 3.2’de verilmiştir.



Şekil 3.2: Katkısız BNKBT seramik kompozisyonu için toz üretim akış şeması.

3.2. Kütlesel Numunelerin Üretimi ve Sinterlenmesi

Tez çalışması kapsamında kullanılacak olan PLZT, katkısız ve farklı nadir toprak elementleri katkılı BNKBT seramik kompozisyonlarına ait kütlesel numuneler kuru presleme yöntemi ile üretilmiştir. Kuru presleme yönteminde, bir bağlayıcı yardımı ile granüle edilmiş seramik tozları tek eksenli bir pres kullanılarak şekillendirilmektedir.

Tez çalışması kapsamında yapısal ve elektriksel karakterizasyonların gerçekleştirilebilmesi için PLZT ve BNKBT seramik kompozisyonlarına ait tozlardan, 12 mm ve 16 mm çaplarındaki pres kalıpları kullanılarak tek eksenli pres yardımıyla

pelet formunda numuneler basılmıştır. Şekillendirme işlemi, disk şeklindeki peletler için 100 MPa basınç altında gerçekleştirilmiştir. Kuru presleme yönteminde şekillendirme işleminden önce, seramik tozları polimer esaslı bir bağlayıcı solüsyonu ilavesiyle granüle edilmektedir. Granülasyon işlemi için ilave edilen bağlayıcı solüsyonunun bileşiminde; polivinilbütrol - PVB B-92 (Sigma Aldrich), benzil bütıl fatalat - BBP (Alfa Aesar), polietilen glikol 400 - PEG400 (Alfa Aesar), analitik etanol (Merck) ve metil etil keton (Merck) kimyasalları bulunmaktadır.

Granülasyon işlemi için, seramik tozları ve YSZ bilyeler HDPE karıştırma kaplarına yerleştirildikten sonra, toz ağırlığının %7'si kadar bir miktarda bağlayıcı solüsyonu ve son olarak metil etil keton da ilave edilerek 24 saat süreliğine bilyeli değirmene bırakılmıştır. Bilyeli değirmende karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra, bağlayıcı solüsyonu içeren asıtlılar cam beherlere alınarak ısıtıcılı manyetik karıştırıcılarda 65°C'de çeker ocak içerisinde kurutulmuştur. Kurutma sonrası tozlar havanda iyice öğütüldükten sonra 90 µm elek aralığına sahip bir elekten geçirilerek tek eksenli pres ile yapılacak olan şekillendirme işlemine hazır hale getirilmiştir. Şekillendirme işlemi sonrası peletlerin bileşiminde bulunan polimer esaslı bağlayıcı, sinterlenme işlemi gerçekleşmeden önce 600°C'de 1 saat süre ile beklenerek yapıdan uzaklaştırılmaktadır. Bağlayıcının yapıdan uzaklaştırılması için fırının ısıtma rejimi 2°C/dk. olarak ayarlanmıştır.

Yapılan birtakım ön çalışmalar neticesinde PLZT ve BNKBT antiferroelektrik seramik kompozisyonlarına ait kütleli numuneler için sinterleme sıcaklığı ve sinterleme süresi gibi parametreler belirlenmiştir. Farklı oranlarda La katkılı PLZT seramik kompozisyonları için sinterleme parametreleri; 1320°C ve 2 saat olarak belirlenmiştir. Katkısız ve farklı nadir toprak elementleri katkılı BNKBT seramik kompozisyonları için ise sinterleme parametreleri; 1150°C ve 2 saat olarak belirlenmiştir. PLZT ve BNKBT seramik kompozisyonlarına ait tüm kütleli numuneler için sinterleme işlemleri, kapalı alümina pota düzenekleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. PLZT seramik kompozisyonlarına ait kütleli numuneler, kurşunca zengin atmosfer koşullarında; BNKBT seramik kompozisyonlarına ait kütleli numuneler ise bizmutça zengin atmosfer koşullarında sinterleme işlemine tabi tutulmuştur. Bunun nedeni; yüksek sıcaklıklarda kurşun ve bizmutun uçucu olmalarından dolayı meydana gelebilecek kayıpları dengelemektir.

3.3. Seramiklerin Yapısal Karakterizasyonu

Tez çalışması kapsamında kuru presleme yöntemi ile üretilen farklı oranlarda La katkılı PLZT, katkısız ve farklı nadir toprak elementleri katkılı BNKBT seramik kompozisyonlarına ait kütleli numuneler sinterlendikten sonra, faz analizleri ve mikroyapısal incelemeleri içeren yapısal karakterizasyon gerçekleştirilmiştir.

3.3.1. Faz Analizleri ve Mikroyapı İncelemeleri

PLZT ve BNKBT antiferroelektrik seramik kompozisyonlarına ait sinterlenmiş kütleli numunelerin faz analizleri, X-ışını kırınımı (XRD) yöntemi ile Bruker D8 Advance – Almanya cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. XRD cihazında Cu-K α ($\lambda=1,5405$ Å) radyasyonu kullanılmıştır. X-ışını kırınım açısının (2θ) değeri, PLZT seramik kompozisyonları için $20-70^\circ$ ve $42-47^\circ$ aralıklarında; BNKBT seramik kompozisyonları için ise $20-70^\circ$ ve $46-47^\circ$ aralıklarında seçilmiştir. $20-70^\circ$ aralığındaki genel taramalar için tarama hızı $1^\circ/\text{dk.}$, $42-47^\circ$ ve $46-47^\circ$ aralıklarındaki kısa taramalar için ise tarama hızı $0.02^\circ/\text{dk.}$ olarak uygulanmıştır. PLZT ve BNKBT seramik kompozisyonlarının her biri için oda sıcaklığında elde edilen XRD desenlerinde yer alan kırınım piklerinin miller indislemeleri ayrı ayrı yapılmıştır.

PLZT ve BNKBT antiferroelektrik seramik kompozisyonlarına ait sinterlenmiş kütleli numunelerin mikroyapı incelemeleri, taramalı elektron mikroskobu (SEM – Philips XL30 SFEG, Hollanda) cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. SEM analizi öncesinde, kesit yüzeyleri parlatılmış kütleli numunelere, tane sınırlarını daha belirgin hale getirebilmek amacıyla ısıtma işlemi uygulanmıştır. Isıtma işlemi, PLZT ve BNKBT seramik kompozisyonları için tercih edilen sinterleme sıcaklıklarının $150-200^\circ\text{C}$ aşagısında 30 dk. süresince gerçekleştirilmiştir. Isıtma işlemi için fırının ısıtma rejimi $5^\circ\text{C}/\text{dk.}$ olarak ayarlanmıştır. SEM görüntüleri, ısıtma işlemi uygulanmış kütleli numunelerin parlatılmış kesit yüzeylerinden farklı büyütme oranlarında alınmıştır.

3.4. Elektriksel Karakterizasyon

Elektriksel karakterizasyon kapsamında, tez çalışması dâhilinde kuru presleme yöntemi ile üretilen; farklı oranlarda La katkılı PLZT, katkısız ve farklı nadir toprak elementleri katkılı BNKBT antiferroelektrik seramik kompozisyonlarına ait

sinterlenmiş kütsel numunelerin dielektrik ve ferroelektrik özellikleri detaylı bir şekilde incelenmiştir. PLZT ve BNKBT seramik sistemlerinin dielektrik ve ferroelektrik gibi elektriksel özelliklerinin belirlenebilmesi, bu seramiklerin göstereceği performans ve kullanım amaçlarına uygunluğu bakımından oldukça büyük önem arz etmektedir.

Elektriksel ölçümler öncesinde, disk şeklindeki PLZT ve BNKBT kütsel seramik numunelerin alt ve üst yüzeyleri zımparalama yapılarak birbirine paralel hale getirilmiştir. Seramik numunelerden elektriksel ölçümlerin alınabilmesi için gerekli olan iletkenliği sağlayabilmek amacıyla, numunelerin yüzeylerine ipek baskı kullanılarak homojen ince bir katman halinde gümüş elektrot sürülmüştür. Numune yüzeylerine sürülen gümüş elektrotun pişirilmesi, 5°C/dk. fırın ısıtma rejimi kullanılarak 600°C’de 30 dk. süre ile gerçekleştirilmiştir. Gümüş elektrotun pişirilmesi ile PLZT ve BNKBT kompozisyonlarına ait tüm kütsel seramik numuneler elektriksel ölçümlerin alınabilmesi için hazır hale gelmiştir.

3.4.1. Dielektrik ve Ferroelektrik Özelliklerin İncelenmesi

PLZT ve BNKBT antiferroelektrik seramik kompozisyonlarında ferroelektrik fazdan paraelektrik faza geçiş sıcaklığını (Curie sıcaklığı – T_c) tespit edebilmek için her bir kompozisyonun sıcaklığa bağlı olarak kapasitans (C) ve dielektrik kayıp tanjanı ($\tan\delta$) gibi dielektrik özellik ölçümleri LCR metre (Hioki 3532-50, Japonya) cihazı kullanılarak alınmıştır. Oda sıcaklığında ve sıcaklığa bağlı olarak alınan kapasitans ve dielektrik kayıp tanjanı ölçümleri sırasıyla 1 kHz, 10 kHz ve 100 kHz frekans değerlerinde gerçekleştirilmiştir. Dielektrik ölçümler, PLZT seramik kompozisyonları için 25-300°C sıcaklık aralığında 2°C/dk. fırın ısıtma rejimi ile; BNKBT seramik kompozisyonları için ise 25-500°C sıcaklık aralığında 3°C/dk. fırın ısıtma rejimi ile alınmıştır. Kapasitans değerleri ve disk şeklindeki kütsel numunelerin kalınlık ve yüzey alanı değerleri kullanılarak her bir kompozisyon için dielektrik sabitleri de ayrıca hesaplanmıştır.

Ferroelektrik ve piezoelektrik özelliklerin incelenebilmesi amacı ile PLZT ve BNKBT antiferroelektrik seramik kompozisyonlarına ait kütsel numunelerden oda sıcaklığındaki ferroelektrik polarizasyon-elektrik alan (P-E) histerezis ölçümleri ve piezoelektrik gerinim-elektrik alan (S-E) ölçümleri Precision LC (Radiant, ABD) cihazı kullanılarak alınmıştır. Elektrik alan kaynaklı gerinim davranışını ölçebilmek

için MTI 2000 fotonik sensör cihazı (MTI, ABD) kullanılmıştır. Ölçümlerde yüksek voltaj uygulayabilmek için Trek 610D yüksek voltaj amplifikatörü (Trek, ABD) kullanılmıştır. P-E histerezis ölçümleri ve S-E gerinim-elektrik alan ölçümleri PLZT seramik kompozisyonları için 10 kV/cm – 30 kV/cm elektrik alanı altında, 1000 ms periyotta; BNKBT seramik kompozisyonları için ise 10 kV/cm – 65 kV/cm elektrik alanı altında, 100 ms periyotta gerçekleştirilmiştir. P-E histerezis ölçümleri bipolar; S-E gerinim-elektrik alan ölçümleri ise bipolar ve unipolar olarak alınmıştır. Ayrıca, oda sıcaklığında alınan P-E histerezis ölçümlerinden yararlanılarak yüksek enerji yoğunluğuna sahip kapasitör uygulamaları için oldukça büyük öneme sahip olan depolanan enerji yoğunluğu (W_{st}), geri kazanılabilir enerji yoğunluğu (W_{re}) ve kayıp enerji yoğunluğu (W_{loss}) değerleri hesaplanmıştır.

3.4.2. Elektrokalorik Ölçümlerin Analizi

Farklı oranlarda La katkılı PLZT seramik kompozisyonlarına ait kütleli numunelerden, katı hal elektrokalorik soğutma sistemi uygulamaları için uygunluklarının incelenebilmesi amacı ile elektrokalorik ölçümler alınmıştır. Katı hal elektrokalorik soğutma sistemi uygulamaları için tercih edilebilir durumda olabilecek seramik malzemelerin Curie sıcaklıklarının mümkün oldukça oda sıcaklığına yakın olması istenilmektedir. Dolayısıyla, tez çalışması kapsamında üretilen PLZT ve BNKBT seramik kompozisyonlarından yalnızca PLZT seramik kompozisyonlarına ait kütleli numunelerden elektrokalorik ölçümler alınmış ve katı hal elektrokalorik soğutma sistemi uygulamaları için bu ölçümlerin analizi yapılmıştır. PLZT seramik kompozisyonlarına kıyasla çok daha yüksek Curie sıcaklıklarına ($\sim 340^{\circ}\text{C}$) sahip olan BNKBT seramik kompozisyonları elektrokalorik uygulamalar için incelenmemiştir. Farklı oranlarda La katkılı PLZT seramik kompozisyonlarının Curie sıcaklıkları $52 - 190^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında değişiklik göstermektedir.

PLZT seramik kompozisyonlarına ait kütleli numunelerden alınan elektrokalorik ölçümler, ‘dolaylı ölçüm’ olarak bilinen elektrokalorik etki ölçüm yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Dolaylı ölçüm yöntemi ile elektrokalorik etkinin ölçülebilmesi için PLZT kütleli numunelerden sıcaklığa bağlı olarak P-E histerezis ölçümleri alınmıştır. P-E histerezis ölçümlerinden elde edilen maksimum polarizasyon (P_{max}) değerleri ve ölçümler sırasında uygulanan maksimum elektrik alanı değerlerinden yararlanılarak, gösterilen elektrokalorik etkinin büyüklüğü açısından

çok önemli olan ve elektrokalik uygulamalarda tercih edilebilirlik bakımından oldukça kritik olan maksimum sıcaklık değişimi ($\Delta T_{\max}$) değerleri hesaplanmıştır.

Molce %5, %6, %8, %9,6, %10 ve %12 La katkılı PLZT seramik kompozisyonları için elektrokalik ölçümler, 30 kV/cm ve 35 kV/cm elektrik alanları uygulanarak alınmıştır. Diğer PLZT seramik kompozisyonlarına kıyasla daha yüksek $\Delta T_{\max}$ değerleri hesaplanan molce %8 ve %9,6 La katkılı PLZT seramik kompozisyonlarından ayrıca 55 kV/cm ve 60 kV/cm elektrik alanları uygulanarak da elektrokalik ölçümler alınmıştır. PLZT kütleel numunelerden 30 kV/cm ve 35 kV/cm elektrik alanları uygulanarak sıcaklığa bağlı olarak alınan P-E histerezis ölçümleri, 2000 ms periyotta, -10 – 95°C sıcaklık aralığında, soğutma esnasında, her 5°C’de bir ölçüm alınarak geręekleřtirilmiřtir. Molce %8 ve %9,6 La katkılı PLZT numunelerden 55 kV/cm ve 60 kV/cm elektrik alanları uygulanarak sıcaklığa bağlı olarak alınan P-E histerezis ölçümleri ise, 2000 ms periyotta, 10 – 90°C sıcaklık aralığında, soğutma esnasında, her 10°C’de bir ölçüm alınarak geręekleřtirilmiřtir.

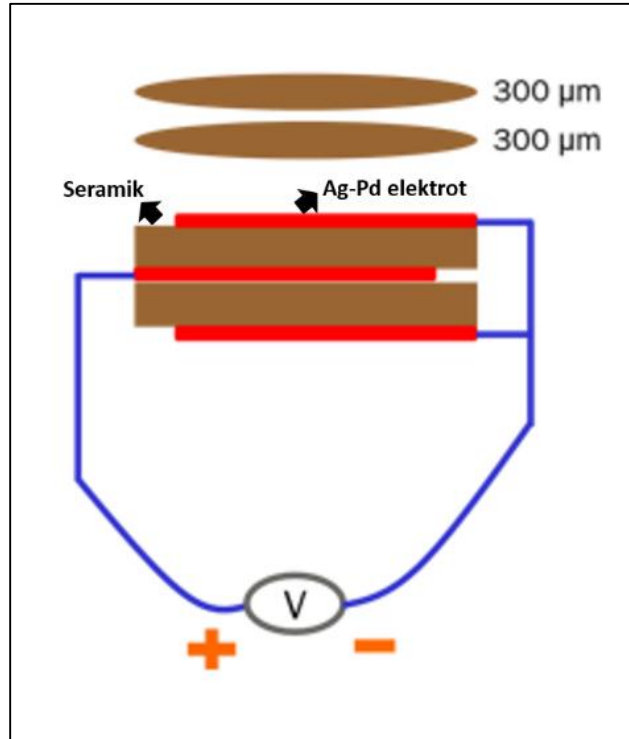
3.5. Çok Katmanlı Seramik Kapasitörün Üretimi, Elektriksel ve Yapısal Karakterizasyonu

Tez çalışması kapsamında, kuru presleme yöntemi ile kütleel olarak üretimi geręekleřtirilen farklı oranlarda La katkılı PLZT, katkısız ve farklı nadir toprak elementleri katkılı BNKBT seramik kompozisyonları arasından çok katmanlı seramik kapasitör üretimi için, diğer seramik kompozisyonlarına kıyasla depolanan enerji yoğunluğu ve geri kazanılabilir enerji yoğunluğu gibi enerji yoğunluğu değerleri daha yüksek olan molce %1 Ce katkılı BNKBT seramik kompozisyonu tercih edilmiştir. Molce %1 Ce katkılı BNKBT seramik kompozisyonundan çok katmanlı seramik kapasitör üretimi için deneysel çalışmalar geręekleřtirilmiřtir. Kuru presleme yöntemi ile üretilen sinterlenmiş disk numunelerin lepleme yöntemi ile inceltilmesi, yüzeylerinin Ag-Pd elektrot pastası ile elektrotlanması, disklerin üst üste istiflenmesi ve elektrot katmanlarının birlikte pişirilmesi yöntemi ile çok katmanlı yapının pişmiş elektrot vasıtasıyla birbirine tutunması sağlanmıştır. Bu yöntemle en düşük 300 μm kalınlıkta seramik katmanlarının üretilmesi ve bunlardan iki katmanın üst üste dizilerek birleştirilmesi yoluyla çok katmanlı seramik kapasitör üretimi geręekleřtirilmiřtir. Molce %1 Ce katkılı BNKBT seramik kompozisyonundan çok

katmanlı seramik kapasitör üretimi gerçekleştirildikten sonra elektriksel ve yapısal karakterizasyonu yapılmıştır.

Elektriksel karakterizasyon kapsamında çok katmanlı seramik kapasitörün oda sıcaklığındaki dielektrik ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Dielektrik özelliklerinin belirlenmesi için oda sıcaklığında, 1 kHz – 1 MHz frekans aralığında, frekansa bağlı kapasitans ve dielektrik kayıp tanjantı ölçümleri alınmış, aynı zamanda 30 – 500°C sıcaklık aralığında sıcaklığa bağlı kapasitans ve dielektrik kayıp tanjantı ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Yapısal karakterizasyon kapsamında çok katmanlı seramik kapasitöre kesitten SEM analizi yapılarak Ag-Pd elektrotun seramik katmanlara olan yapışma ve tutunma davranışı incelenmiştir.

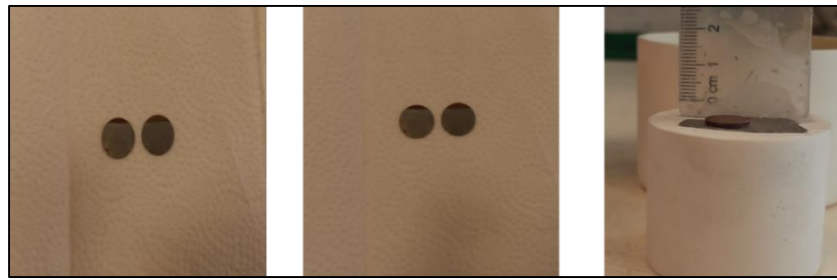
İki katmanlı seramik kapasitörün tasarım ve üretiminin şematik olarak gösterimi Şekil 3.3'te verilmiştir. Çok katmanlı seramik kapasitörün üretim aşamalarına ait görseller sırasıyla Şekil 3.4, Şekil 3.5 ve Şekil 3.6'da verilmektedir. Elektrot katmanları birlikte pişirilmiş iki katmanlı seramik kapasitörlere ve kıyaslama için aynı boyutta üretimi gerçekleştirilen 600 µm kalınlığındaki kütleli seramik kapasitöre ait fotoğraflar Şekil 3.7'de verilmiştir.



Şekil 3.3: İki katmanlı seramik kapasitörün tasarım ve üretiminin şematik olarak gösterimi.



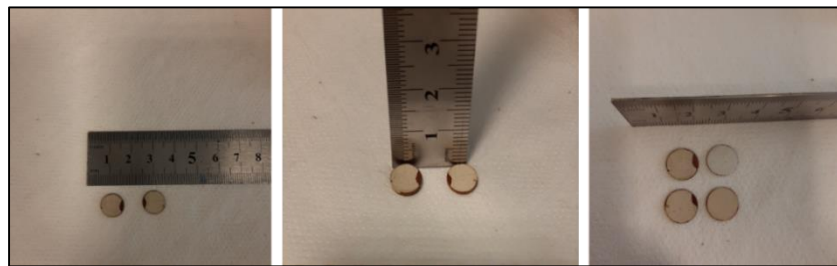
Şekil 3.4: Sinterlenmiş seramik disk numunelerin elektrotlama işlemi öncesinde maskelenmesi.



Şekil 3.5: Yüzeylerin elektrotlanması ve seramik disk numunelerin üst üste istiflenmesi.



Şekil 3.6: Ag-Pd elektrot katmanlarının birlikte pişirilmesi (600°C – 30 dk.).



Şekil 3.7: Elektrot katmanları birlikte pişirilmiş iki katmanlı ve kütleli seramik kapasitörler.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

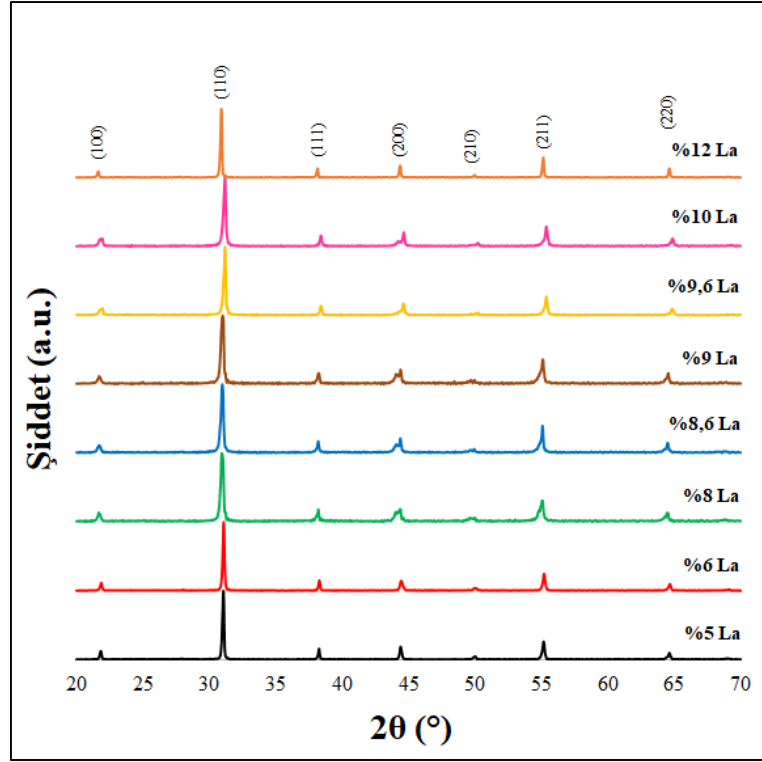
Bu bölümde, tez çalışması kapsamında kuru presleme yöntemi ile üretilen farklı oranlarda La katkılı PLZT, katkısız ve farklı nadir toprak elementleri katkılı BNKBT seramik kompozisyonlarına ait kütleli numunelerin sinterlenme sonrası gerçekleştirilen yapısal ve elektriksel karakterizasyon çalışmalarından bahsedilecektir.

4.1. Sinterleme Sonrası Faz Analiz ve Mikroyapı İnceleme Sonuçlarının Değerlendirilmesi

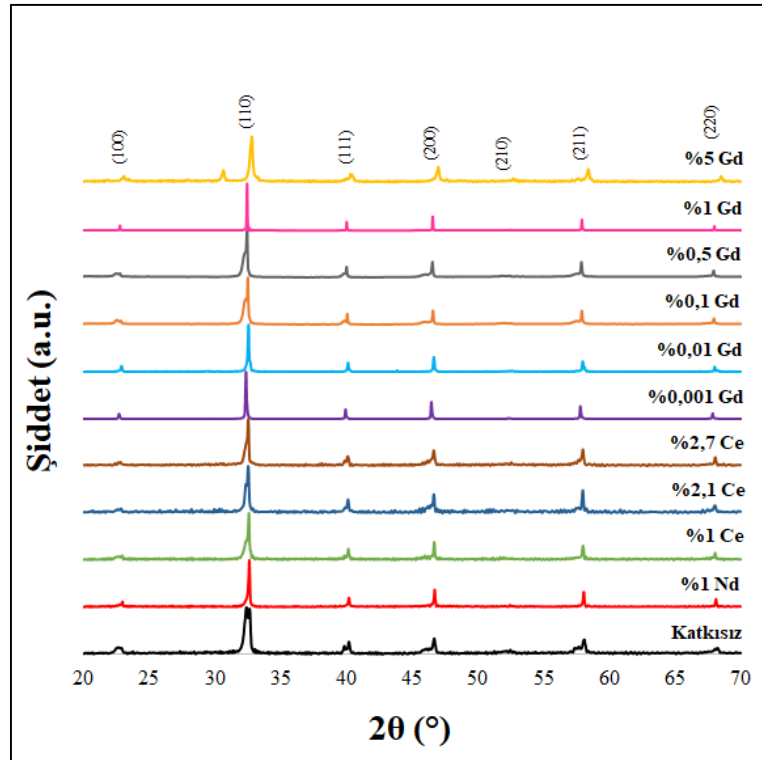
Farklı oranlarda La katkılı olarak üretilen PLZT, katkısız ve farklı nadir toprak elementleri katkılı olarak üretilen BNKBT seramik kompozisyonlarına sinterleme işlemi sonrasında yapısal karakterizasyon kapsamında XRD ile faz analizi ve SEM ile mikroyapı inceleme çalışmaları yapılmıştır. PLZT ve BNKBT seramikleri için gerçekleştirilen faz analizi ve mikroyapı inceleme çalışmalarına ait sonuçlar alt başlıklar içerisinde ayrı olarak verilerek değerlendirilmiş ve tartışılmıştır.

4.1.1. Faz Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Farklı oranlarda La katkılı PLZT, katkısız ve farklı nadir toprak elementleri katkılı BNKBT seramik kompozisyonlarına ait sinterleme sonrası elde edilmiş oda sıcaklığındaki X-ışını kırınım desenleri sırasıyla Şekil 4.1 ve 4.2’de gösterilmektedir. PLZT seramik kompozisyonlarına ait X-ışını kırınım desenlerine bakıldığında; tüm kompozisyonlar için saf perovskit yapının oluştuğunu, perovskit yapı haricinde başka herhangi bir ikincil faz oluşumunun gözlenmediğini söyleyebiliriz. BNKBT seramik kompozisyonlarına ait X-ışını kırınım desenlerine bakıldığında da, molce %5 Gd katkılı seramik hariç diğer tüm kompozisyonlarda yine saf perovskit yapının elde edildiğini ve başka herhangi bir ikincil faz oluşumunun gerçekleşmediğini ifade edebiliriz. Sadece molce %5 Gd katkılı BNKBT seramik kompozisyonunda ikincil bir faz oluşumuna ait olabilecek, perovskit yapı ile örtüşmeyen farklı bir pikin ortaya çıktığı görülmüştür. PLZT ve BNKBT seramiklerinde herhangi bir ikincil faz oluşumu elektriksel özelliklerde yaratabileceği olası olumsuzluklar nedeniyle istenmeyen bir durumdur.

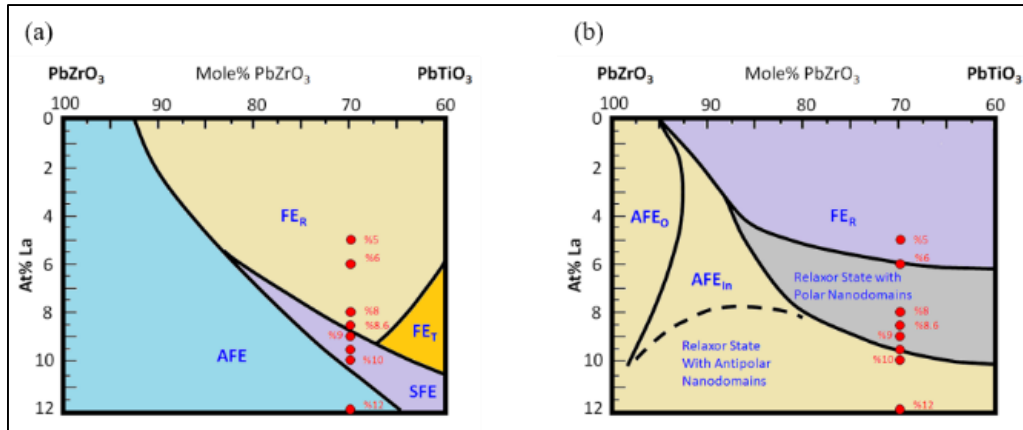


Şekil 4.1: Farklı oranlarda La katkılı PLZT seramik kompozisyonlarına ait X-ışını kırınım desenleri.



Şekil 4.2: Katkısız ve farklı nadir toprak elementleri katkılı BNKBT seramik kompozisyonlarına ait X-ışını kırınım desenleri.

La katkılı tüm PLZT seramik kompozisyonlarında herhangi bir ikincil başka faz oluşumu gözlenmeksizin sadece saf perovskit yapının elde edilmesi, La^{+3} iyonlarının tamamen Pb^{+2} iyonlarının konumuna difüze olduğunu ve homojen bir katı eriyiğin oluştuğunu göstermektedir. PLZT seramik kompozisyonlarına ait X-ışını kırınım desenlerini değerlendirebilmek için denge fazlarını göz önünde bulundurmamak gerekmektedir [Gözüaçık vd., 2019]. PLZT denge faz diyagramının iki versiyonu bulunmaktadır; biri G. H. Haertling ve arkadaşları tarafından [Haertling ve Land, 1971], daha yeni bir versiyonu da Dai ve arkadaşları tarafından [Dai vd., 1996] oluşturulmuştur. Her iki faz diyagramının ilgili bölümleri, bu tez çalışmasında incelenen bileşimler işaretlenerek Şekil 4.3'te verilmiştir. Literatürdeki, Haertling ve Land [1971] tarafından oluşturulmuş eski faz diyagramının ilgili kısmı Şekil 4.3(a)'da ve Dai vd. [1996] tarafından oluşturulan yeni faz diyagramının da ilgili kısmı Şekil 4.3(b)'de verilmiştir.

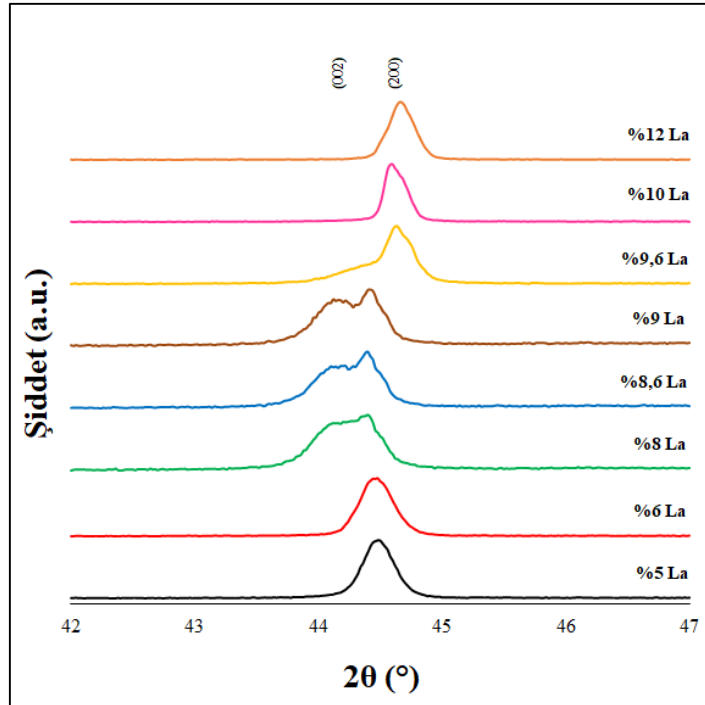


Şekil 4.3: PLZT'nin a) Haertling ve Land [1971] tarafından oluşturulan eski faz diyagramı ve b) Dai vd. [1996] tarafından revize edilen yeni faz diyagramının bu tez çalışmasında incelenen kısımları (Kırmızı noktalar tezde incelenen PLZT bileşimlerini göstermektedir).

Eski versiyona göre, bu doktora tezinde çalışılan molce %5 ve %6 La katkılı PLZT kompozisyonları rombohedral simetriye sahip normal ferroelektrik faz bölgesinde; %8, %8,6 ve %9 La katkılı PLZT kompozisyonları rombohedral ve tetragonal simetrilere sahip normal ferroelektrik fazların ve relaksör ferroelektrik fazın sınırında; %9,6 ve %10 La katkılı PLZT kompozisyonları relaksör ferroelektrik faz bölgesinde; %12 La katkılı PLZT kompozisyonu ise antiferroelektrik faz bölgesinde yer almaktadır. Öte yandan, yeni versiyona göre, %8, %8,6 ve %9 La katkılı PLZT

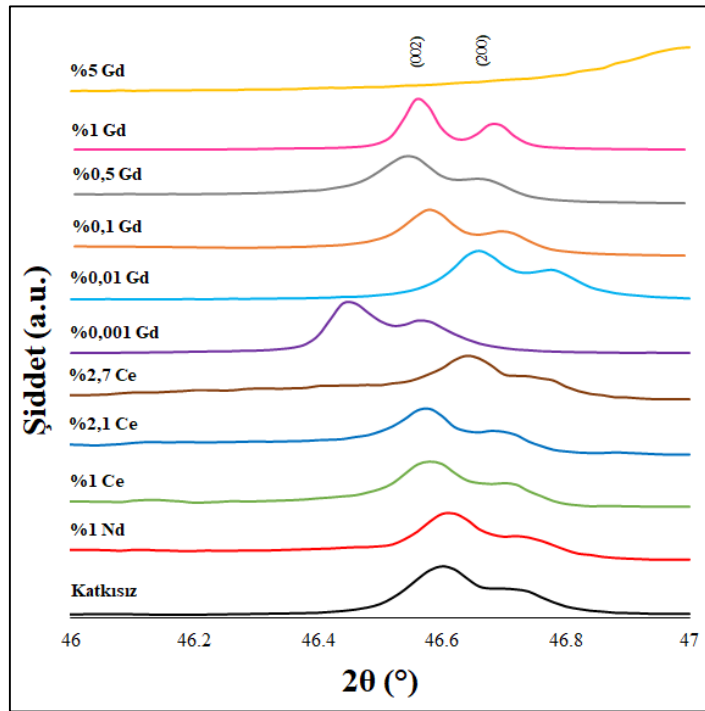
kompozisyonları polar nanobölgelere sahip relaksör ferroelektrik faz bölgesinin içerisinde yer almaktadır [Gözüaçık vd., 2019]. Nitekim bu tez çalışmasında özel olarak bu bileşimlerin seçilmesinin nedeni de her iki faz diyagramında hem faz sınırlarında hem de net olarak faz bölgeleri içerisinde kalan bileşimlerin incelenmesinin hedeflenmiş olmasıdır. Şekil 4.3'te verilen faz diyagramları, elektriksel ölçüm sonuçlarının, özellikle de polarizasyon – elektrik alan histerezis eğrilerinin tartışılmasında kullanılacaktır.

La katkılı PLZT, katkısız ve nadir toprak elementleri katkılı BNKBT seramik kompozisyonlarına ait X-ışını kırınım desenleri üzerindeki pikler için Miller düzlem indislemeleri yapılmıştır. 20-70° arasında yapılan genel taramada perovskit yapı ile örtüşen pikler sırasıyla (100), (110), (111), (200), (210), (211) ve (220) düzlemlerine aittir. PLZT ve BNKBT seramiklerinin kristal yapılarını (simetrilerini) belirleyebilmek amacıyla 45° civarındaki (002)/(200) pikleri yavaş bir şekilde taranmış ve detaylı olarak incelenmiştir. PLZT ve BNKBT seramik kompozisyonları için (002)/(200) piklerinin detaylı olarak gösterimi sırasıyla Şekil 4.4 ve 4.5'te verilmiştir.



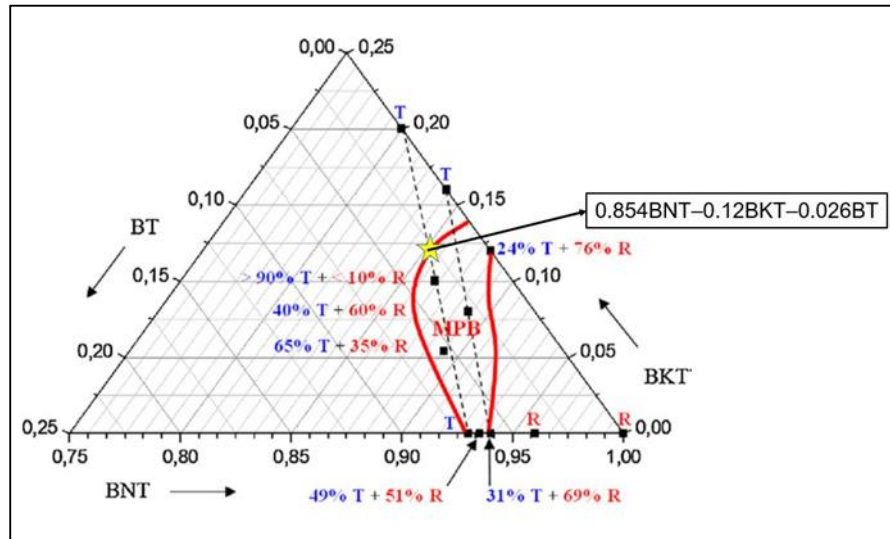
Şekil 4.4: PLZT seramik kompozisyonlarına ait (002)/(200) piklerinin detaylı gösterimi.

Farklı oranlarda La katkılı tüm PLZT seramik kompozisyonlarının Şekil 4.1’de verilen genel X-ışını kırınım desenlerine bakıldığında, perovskit kafesin (111) düzlemine ait 37-38° aralığındaki pikinde rombohedral simetrisinin bir göstergesi olan herhangi bir pik ayrışmasının gözlenmediği görülmektedir. Öte yandan tüm PLZT seramik kompozisyonları için 44-45° aralığındaki (002)/(200) pikleri detaylı olarak incelendiğinde, Şekil 4.4’te görüldüğü gibi molce %5, %6, %10 ve %12 La katkılı PLZT seramiklerde pik ayrışmasının gözlenmediği; molce %8, %8,6, %9 ve %9,6 La katkılı PLZT seramiklerde ise pik ayrışmasının meydana geldiği görülmüştür. Molce %8, %8,6, %9 ve %9,6 La katkılı PLZT seramiklerde gerçekleşen net pik ayrışması, artan La miktarı ile birlikte tetragonal simetrisinin gelişimini ifade etmektedir [Gözüaçık vd., 2019]. Bu durum, Şekil 4.3(a)’daki faz diyagramında görülen Rombohedral (FE_R) – Tetragonal (FE_T) – Relaksör (SFE) üçlü faz sınırının, diyagramda verilenden daha solda, yani daha düşük Titanyum oranlarında yer aldığına işaret etmektedir. Ayrıca, molce %6’dan %9,6’ya kadar olan oranlarda (%8, %8,6, %9) yapılan La katkılmasında (002)/(200) piklerinde gözlenen sola yani düşük 2θ açılarına doğru kayma, La’nın birim kafes hacmini arttıracak yönde bir etki yarattığına işaret etmektedir.



Şekil 4.5: BNKBT seramik kompozisyonlarına ait (002)/(200) piklerinin detaylı gösterimi.

Katkısız ve farklı nadir toprak elementleri katkılı BNKBT seramiklerde herhangi bir ikincil faz içermeyen saf bir perovskit yapı elde edilmiş, ancak seramiklerin ana piklerinde hafif değişimler gözlenmiştir (molce %5 Gd katkılı seramik hariç). Farklı nadir toprak elementleri stokiometrik kompozisyonlara fazlalık olarak koyulmuş olsa da, yapıdaki bu hafif değişiklikler farklı nadir toprak elementlerinin perovskit kafese girdiğini açıkça göstermektedir. Tez çerçevesinde incelenen katkısız BNKBT seramik bileşimi Şekil 4.6’da yıldız ile işaretlendiği gibi, BNT-BKT-BT üçlü faz diyagramının rombohedral-tetragonal morfotropik faz sınırı bölgesi üzerinde yer almaktadır. BNKBT seramiklerin Şekil 4.2’de verilen genel XRD deseninde 40° civarındaki (111) pikinde gözlenebilen (111)/($\bar{1}11$) pik ayrışmasından, katkısız BNKBT seramiğin baskın olarak rombohedral simetriye sahip olduğu açıkça gözlenmiştir. Bununla birlikte, Şekil 4.5’te verilen ve $46-47^\circ$ aralığındaki açılardan alınan kırınım deseninden görülen $46,6^\circ$ civarındaki (200) pikindeki hafif (002)/(200) pik ayrışması, katkısız BNKBT seramikte rombohedral simetrisinin yanı sıra tetragonal simetrisinin de bir arada bulunduğu işaret etmektedir [Gozuacik vd., 2021].



Şekil 4.6: Bu tez çalışmasında incelenen BNKBT bileşimi, Trelcat vd. [2012] tarafından oluşturulan BNT-BKT-BT üçlü faz diyagramında sarı yıldız ile işaretlenmiştir. Bileşim, tetragonal – rombohedral morfotropik faz sınırı bölgesinin tetragonal tarafında yer almaktadır.

Farklı oranlarda Ce katkılı BNKBT seramiklerin X-ışını kırınım desenlerine bakıldığında, katkısız seramikte $46,6^\circ$ civarındaki (200) pikinin başlangıçta molce %1 ve %2,1 Ce katkılarını ile daha düşük 2θ açılara kaydığı, molce %2,7 Ce

katkılması ile ise daha yüksek 2θ açılara kaydığı görülmektedir. Dolayısıyla, molce %1 ve %2,1 oranlarında yapılan Ce katkılarında Ce perovskit yapının içerisine girerek birim kafes hacmini arttıracak yönde bir etki göstermiş iken, molce %2,7 Ce katkılama seryumun daha farklı davrandığı ve birim kafes hacmini azaltıcı bir etkiye neden olduğu düşünülmektedir.

Seryum, Ce^{+3} ve Ce^{+4} olmak üzere iki olası oksidasyon derecesine sahip çok değerlikli bir katyondur ve ısıtılma işlemi atmosferinin oksijen kısmi basıncına bağlı olarak oksidasyon derecesini değiştirdiği de bilinmektedir [Mensur Alkoy ve Shiosaki, 2009]. Molce %1 ve %2,1 Ce katkılarında (200) pikinin daha düşük 2θ açılara kayması ve birim kafes hacminin artması, Ce^{+3}/Ce^{+4} 'ün alıcı/izovalent katkılama olarak perovskit yapının B konumunda 6 koordinasyonlu Ti^{+4} 'ün yerini alması ile açıklanabilir [Gozuacik vd., 2021].

Ti^{+4} (0,605 Å) ile kıyaslandığında 6 koordinasyonlu Ce^{+3} (1,01 Å) veya Ce^{+4} (0,87 Å)'ün daha büyük iyonik yarıçaplara sahip olması nedeniyle molce %1 ve %2,1 Ce katkılama durumunda gözlemlendiği gibi, artan Ce miktarı ile birlikte perovskit birim hücre hacminin genişlemesi beklenmelidir. Katkısız BNKBT'nin perovskit yapısında değerlikleri ve iyonik yarıçapları nedeniyle Bi^{+3} (1,38 Å), Na^{+1} (1,39 Å), K^{+1} (1,64 Å) ve Ba^{+2} (1,61 Å) 12 koordinasyonlu olarak A konumunda, Ti^{+4} (0,605 Å) ise 6 koordinasyonlu olarak B konumunda yer almaktadır [Shannon, 1976], [Gozuacik vd., 2021]. Molce %2,7 Ce katkılama seryumunda (200) pikinde daha yüksek 2θ açılara doğru hafif bir kayma olduğu gözlenmektedir. Bu durumun sebebi olarak, Ce katyonunun yüksek konsantrasyonlarda B konumundan ziyade A konumunu doldurmayı tercih etmesi gösterilebilir. A konumuna giden Ce^{+3}/Ce^{+4} katyonunun A konumunda yer alması olası diğer katyonlarla (Bi^{+3} , Na^{+1} , K^{+1} , Ba^{+2}) kıyaslandığında daha küçük olan iyonik yarıçapı nedeniyle birim hücre hacminde bir küçülmeye yol açması beklenir [Gozuacik vd., 2021].

Molce %1 Nd katkılama seryumunda (200) pikinde daha yüksek 2θ açılara doğru hafif bir kayma olduğunun gözlenmesi, Nd^{+3} (1,27 Å) katyonunun perovskit yapıda A konumuna gitmeyi tercih edeceğini açık bir şekilde göstermektedir. A konumuna gitmeyi tercih eden Nd^{+3} katyonunun BNKBT kompozisyonundaki dört olası A konumu katyonunun tümü ile kıyaslandığında daha küçük bir iyonik yarıçapa sahip olması birim hücre hacminde bir küçülmeye yol açmıştır [Gozuacik vd., 2021].

Molce %0,01 Gd katkılamasında (200) pikiinde daha yüksek 2 θ açlarına doğru bir kayma olduğunun gözlenmesi, Gd⁺³ (1,24 Å) katyonunun perovskit yapıda A konumuna gitmeyi tercih ettiğini göstermektedir. Dolayısıyla, daha küçük bir iyonik yarıçapa sahip olan Gd⁺³ katyonunun A konumuna gidecek olması birim hücre hacminin küçülmesine neden olacaktır. Gd katkılama miktarının artması ile birlikte, molce %0,1, %0,5 ve %1 Gd katkılamlarında (200) pikiinde daha düşük 2 θ açlarına doğru bir kayma olduğu görülmektedir. Bu durum için, katkılanan Gd miktarı arttıkça Gd⁺³ katyonunun perovskit yapıda A konumundan ziyade B konumuna gitmeyi daha çok tercih edebileceği söylenebilir. Dolayısıyla, BNKBT kompozisyonundaki olası B konumu katyonu olan Ti⁺⁴ ile kıyaslandığında Gd⁺³ katyonunun daha büyük bir iyonik yarıçapa sahip olması birim hücre hacminin genişlemesine yol açacaktır. Molce %5 Gd katkılamasında (200) pikiinde daha yüksek 2 θ açlarına doğru çok fazla bir kayma olduğu gözlenmektedir. Bu durumun sebebi olarak, katkılanan Gd miktarı çok yüksek olduğundan dolayı yapının bozulabileceği ve Gd⁺³ katyonunun perovskit yapıda A ve B konumlarının her ikisine birden gitmeyi tercih edebileceği söylenebilir. Dolayısıyla, çok fazla sayıda Gd⁺³ katyonu A ve B konumlarını doldurmaya başlayacağı için birim hücre hacminin aşırı bir şekilde genişlemesine ve birim hücrenin distorsiyona uğramasına neden olacaktır.

4.1.2. Mikroyapı İnceleme Sonuçlarının Değerlendirilmesi

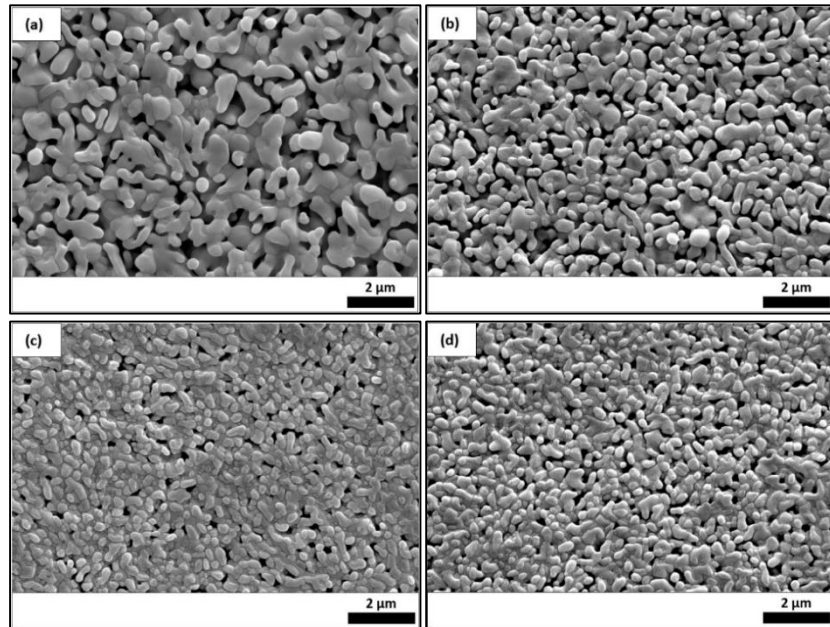
Mikroyapı incelemeleri kapsamında farklı oranlarda La katkılı, 1320°C’de 2 saat süre ile sinterlenmiş disk şeklindeki PLZT seramik numunelerin parlatılmış ve ısıtılarak dağlanmış kesit yüzeylerinden SEM ile mikroyapı görüntüleri alınmış ve incelenmiştir. Benzer incelemeler katkısız ve farklı nadir toprak elementleri katkılı, 1150°C’de 2 saat süre ile sinterlenmiş disk şeklindeki BNKBT seramik numunelerine de uygulanmıştır. PLZT seramiklerin parlatılmış kesit yüzeylerine ait SEM görüntüleri Şekil 4.7’de verilmiştir. Katkısız ve molce %1 Nd, %1 Ce, %2,1 Ce, %2,7 Ce, %0,1 Gd, %0,5 Gd, %1 Gd katkılı BNKBT seramiklerin parlatılmış kesit yüzeylerine ait SEM görüntüleri ise Şekil 4.8’de verilmiştir.

PLZT seramiklerin kesit yüzeylerinden alınan SEM görüntülerine bakıldığında, tüm seramik numuneler için mikron altı boyutta tanelere sahip tekdüze, düzgün, homojen mikroyapılar gözlemlenmiştir. Artan La miktarının PLZT seramiklerin tane boyutu, tane morfolojisi ve mikroyapısında herhangi önemli bir değişikliğe sebep

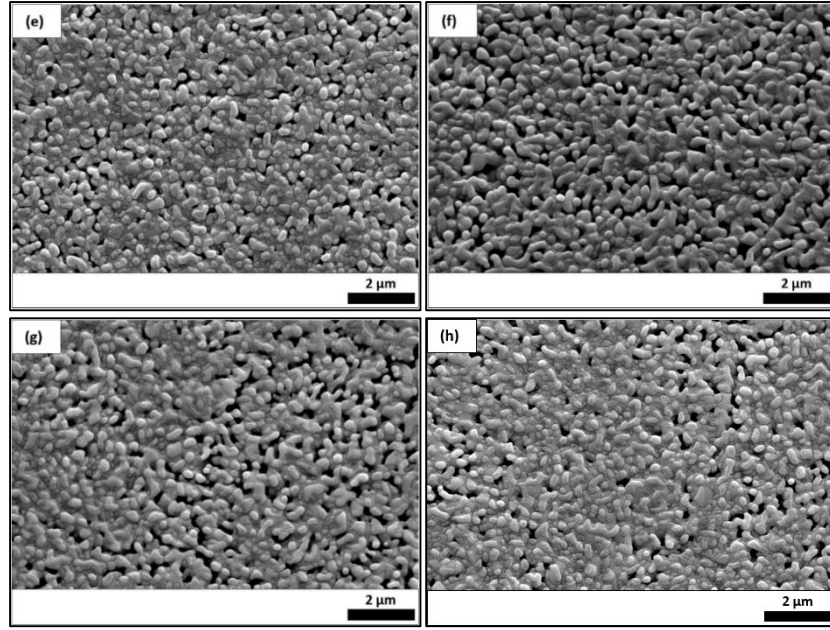
olmadığı görülmüştür. PLZT seramikler için yapılan SEM incelemeleri, mikron altı taneli düzgün mikroyapıların elde edildiğini göstermiş ve artan La miktarının sadece seramiklerin gözenekliliğini (porozitesini) azaltmada etkili olduğu görülmüştür [Gözüaçık vd., 2019].

BNKBT seramiklerin kesit yüzeylerinden alınan SEM görüntüleri incelendiğinde, yoğun bir mikroyapı olduğu ve farklı nadir toprak elementlerinin katkılanması ile seramiklerin yoğunluğunun oldukça arttığı ve porozitenin azaldığı gözlenmiştir. BNKBT seramiklerin tümünde bimodal tane boyut dağılımına sahip, düzgün ve homojen mikroyapılar gözlemlenmiştir. Katkısız ve molce %1 Nd, %1 Gd, %1 Ce, %2,1 Ce ve %2,7 Ce katkılı seramikler için ortalama tane boyutu sırasıyla 0,39 μm , 0,36 μm , 0,44 μm , 0,58 μm , 0,41 μm ve 0,32 μm olarak hesaplanmıştır. Ce katkılı seramiklerde, artan Ce miktarı ile birlikte ortalama tane boyutunun azaldığı görülmüştür [Gozuacik vd., 2021].

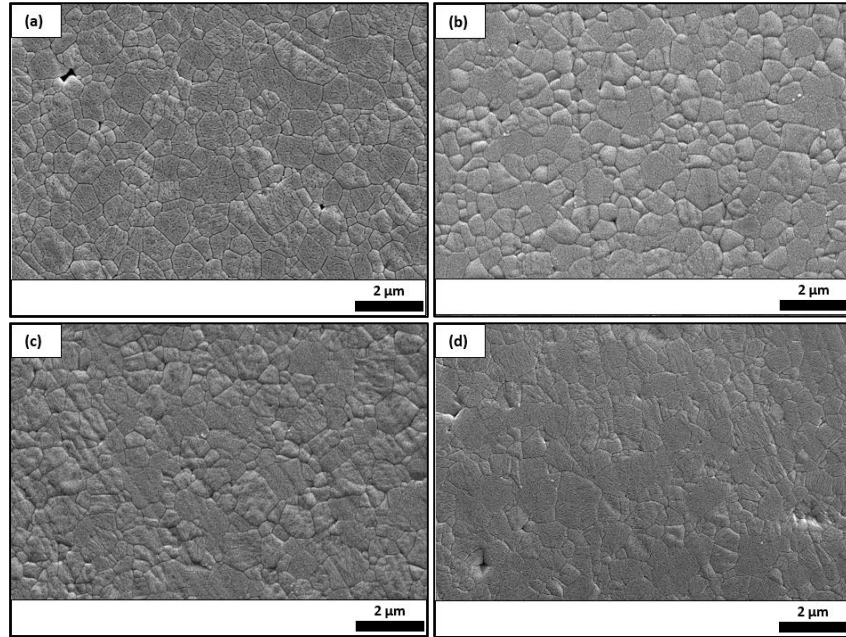
PLZT ve BNKBT kütleli seramiklerin yoğunlukları Arşimed yöntemi ile ölçülmüştür. Tüm PLZT seramikler için ölçülen yoğunluk değerleri, 7,76 – 8,05 g/cm^3 arasında değişiklik göstermektedir. Bu yoğunluk değerleri, teorik değerin (8,18 g/cm^3) %95'inden fazlasına karşılık gelmektedir. BNKBT seramiklerin tümü için ölçülen yoğunluk değerleri, 5,74 – 5,94 g/cm^3 arasında değişiklik göstermiştir. Bu yoğunluk değerleri, teorik değerin (5,98 g/cm^3) %96'sından fazlasına karşılık gelmektedir.



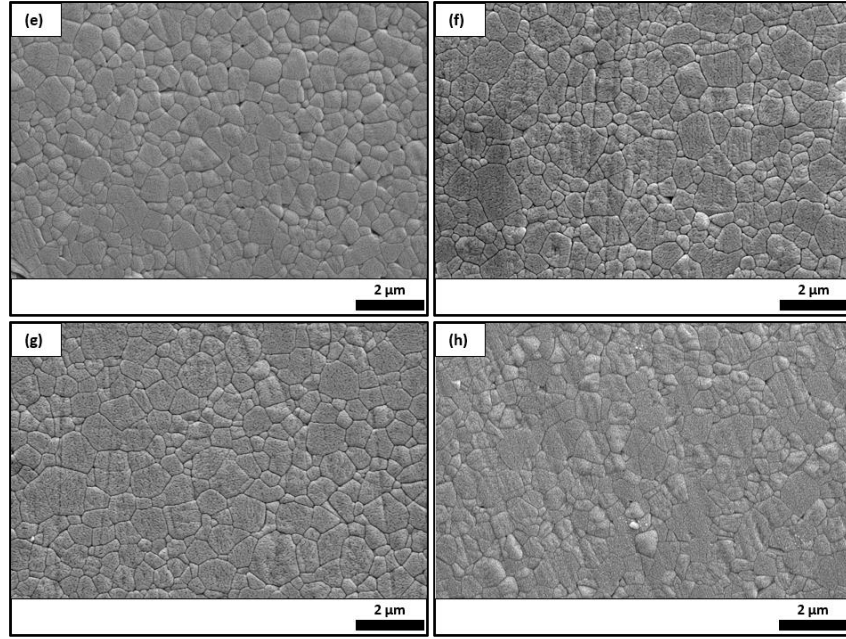
Şekil 4.7: PLZT seramiklerin parlatılmış kesit yüzeylerine ait SEM görüntüleri a) %5 b) %6 c) %8 d) %8,6 La.



Şekil 4.7: (Devamı) e) %9 f) %9,6 g) %10 h) %12 La.



Şekil 4.8: BNKBT seramiklerin parlatılmış kesit yüzeylerine ait SEM görüntüleri
a) Katkısız b) %1 Nd c) %1 Ce d) %2,1 Ce.

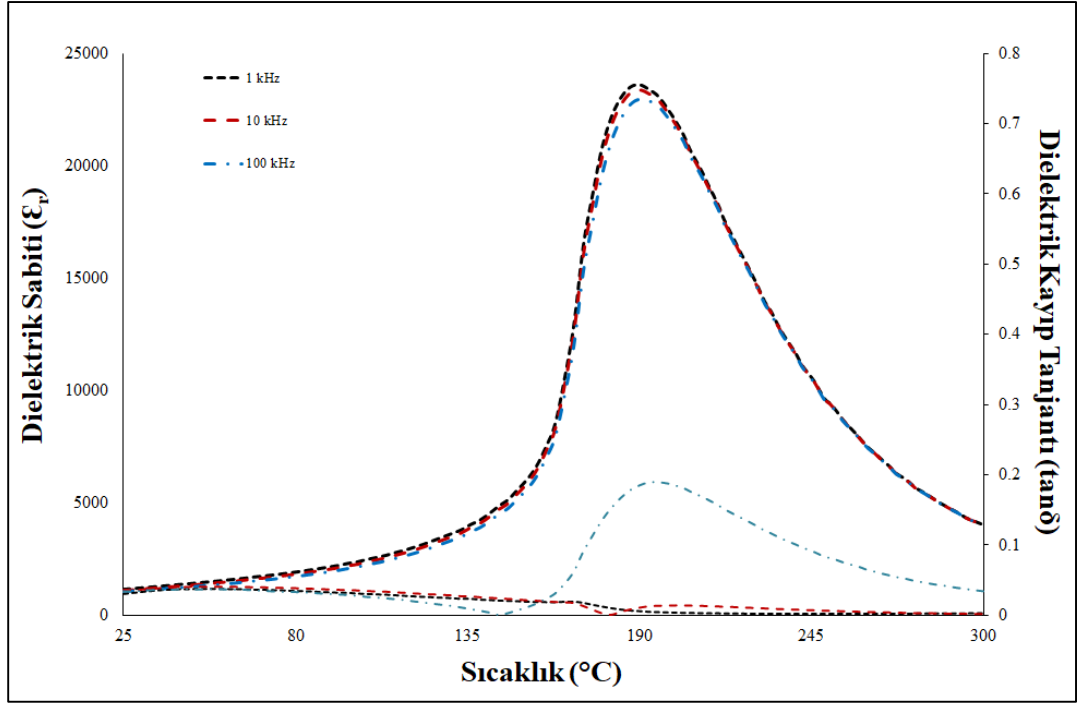


Şekil 4.8: (Devamı) e) %2,7 Ce f) %0,1 Gd g) %0,5 Gd h) %1 Gd.

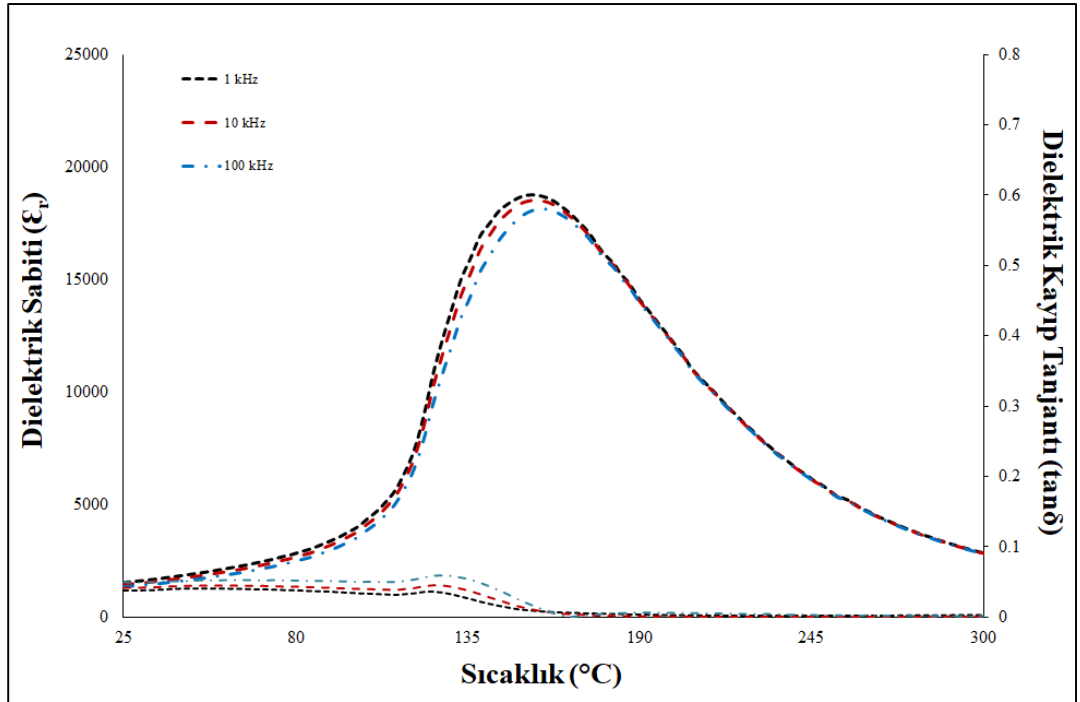
4.2. Seramiklerin Elektriksel Karakterizasyon Sonuçları

4.2.1. PLZT Seramik Kompozisyonlarının Elektriksel Özellikleri

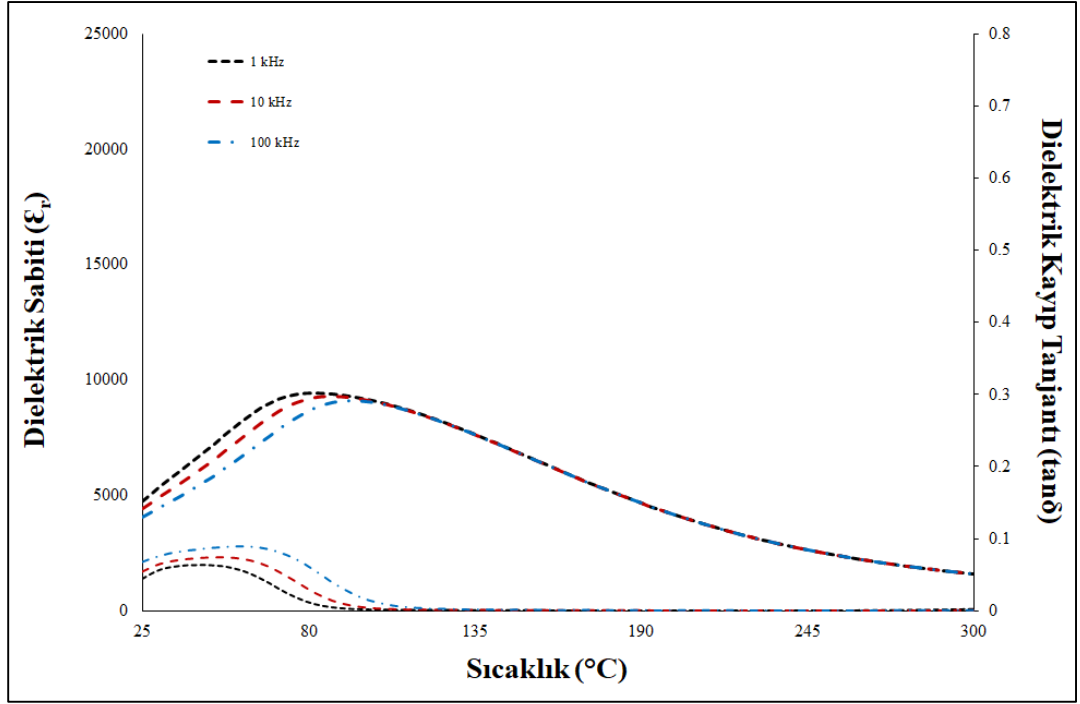
Tez çalışması kapsamında dielektrik özelliklerinin tespit edilebilmesi amacıyla molce %5, %6, %8, %8,6, %9, %9,6, %10 ve %12 oranlarında La katkılı PLZT seramiklerin sıcaklığa bağlı olarak dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp tanjantı değerleri 25 – 300°C sıcaklık aralığında, 1 kHz, 10 kHz ve 100 kHz frekanslarında ölçülmüştür. Sıcaklığa bağlı olarak dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp tanjantı değerlerinin değişimini gösteren grafikler sırasıyla Şekil 4.9, 4.10, 4.11, 4.12, 4.13, 4.14, 4.15 ve 4.16’da verilmiştir. Bu ölçümlerden yararlanılarak her bir seramik kompozisyonu için Curie sıcaklığı belirlenmiştir.



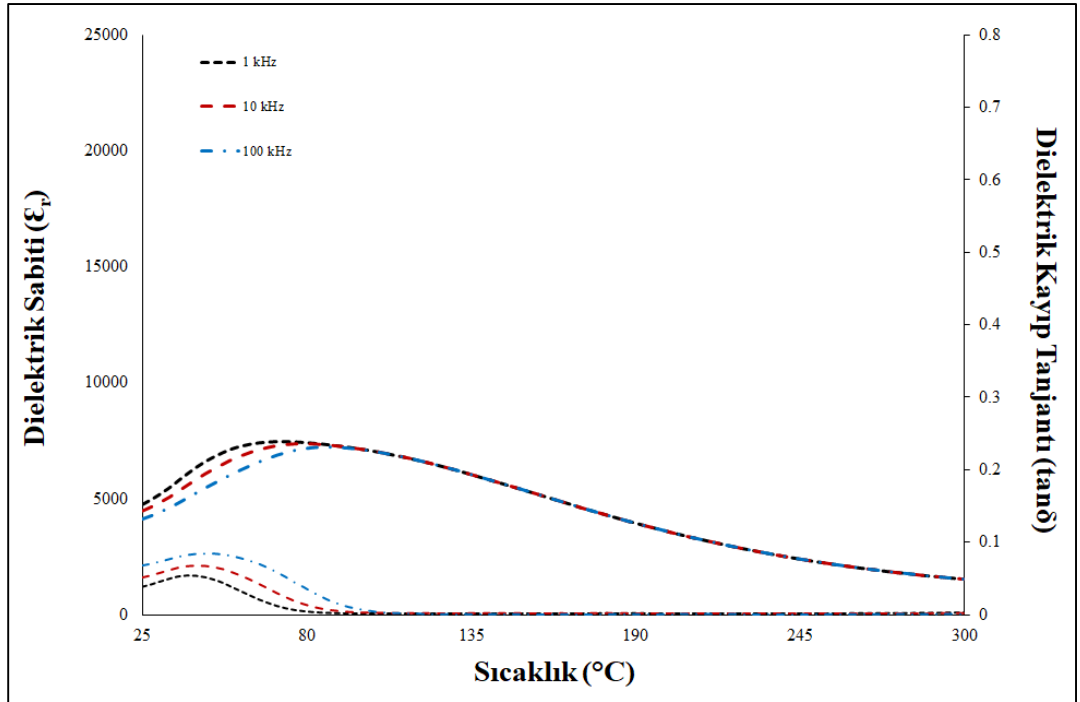
Şekil 4.9: %5 La katkılı PLZT seramiği için dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp tanjantı değerlerinin sıcaklık ve frekansa bağlı olarak değişimi.



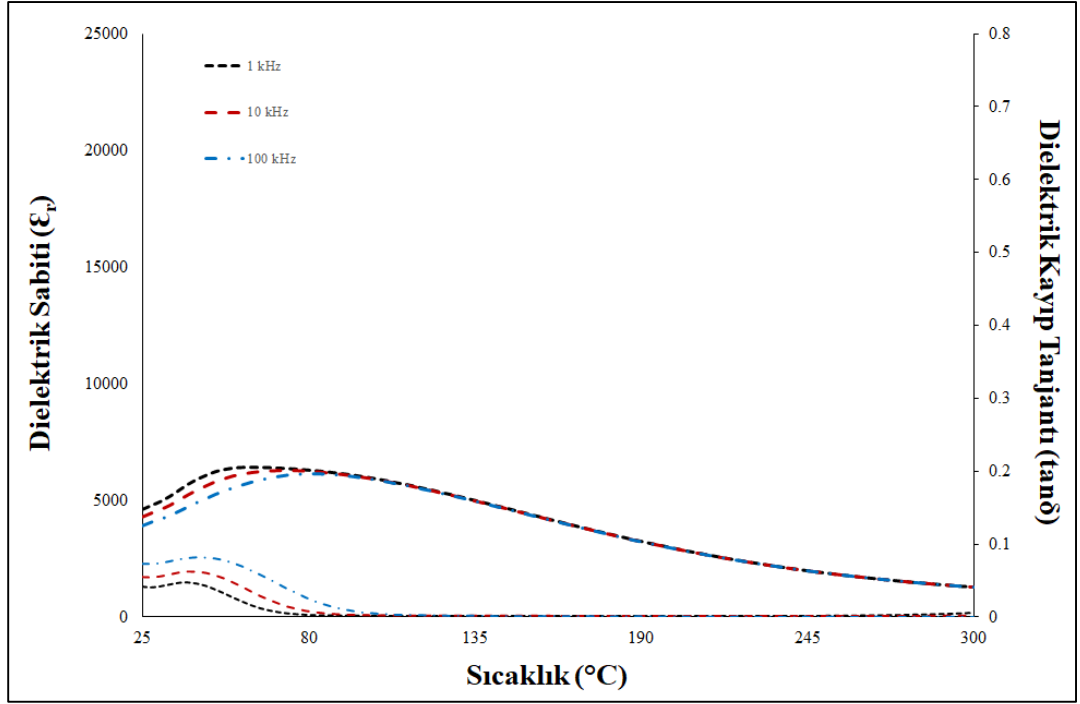
Şekil 4.10: %6 La katkılı PLZT seramiği için dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp tanjantı değerlerinin sıcaklık ve frekansa bağlı olarak değişimi.



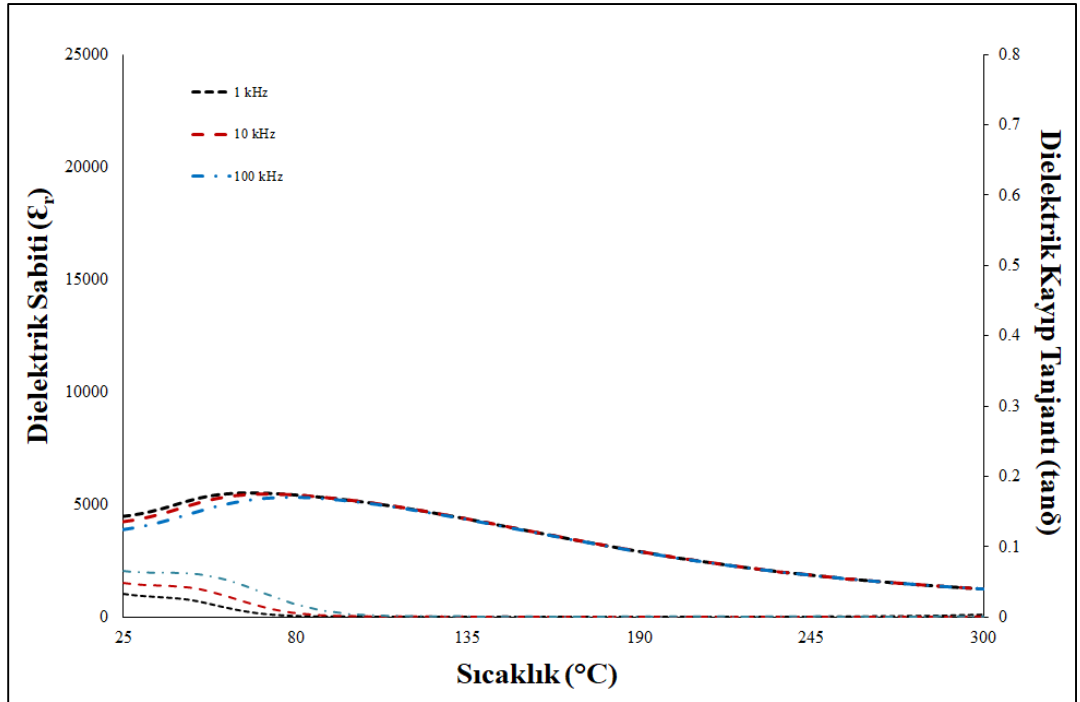
Şekil 4.11: %8 La katkılı PLZT seramiği için dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp tanjantı değerlerinin sıcaklık ve frekansa bağlı olarak değişimi.



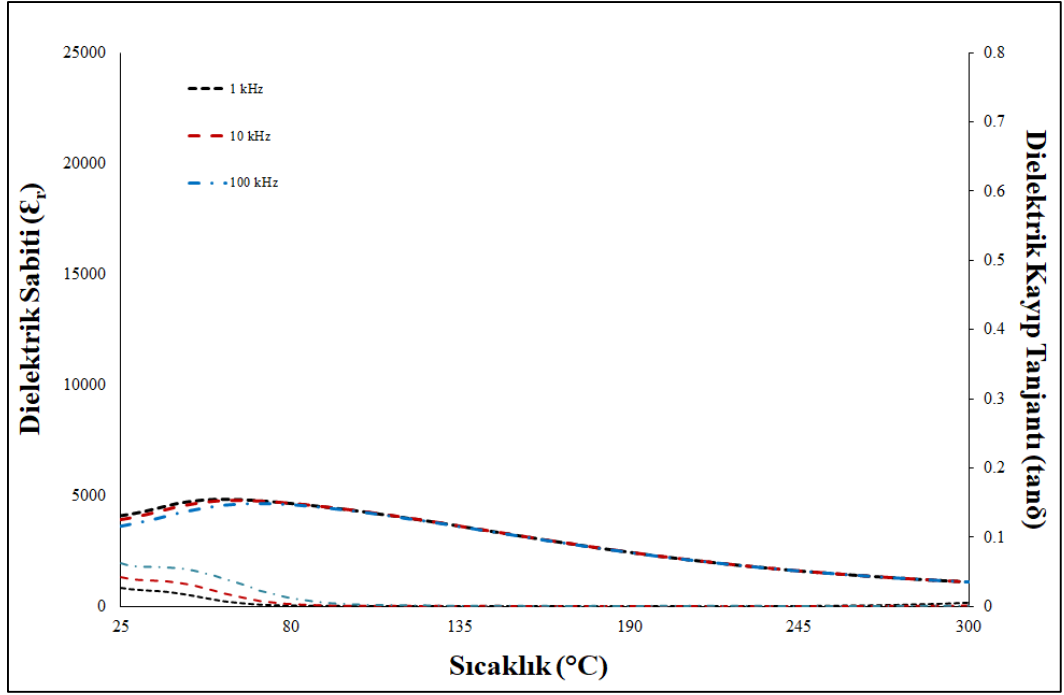
Şekil 4.12: %8,6 La katkılı PLZT seramiği için dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp tanjantı değerlerinin sıcaklık ve frekansa bağlı olarak değişimi.



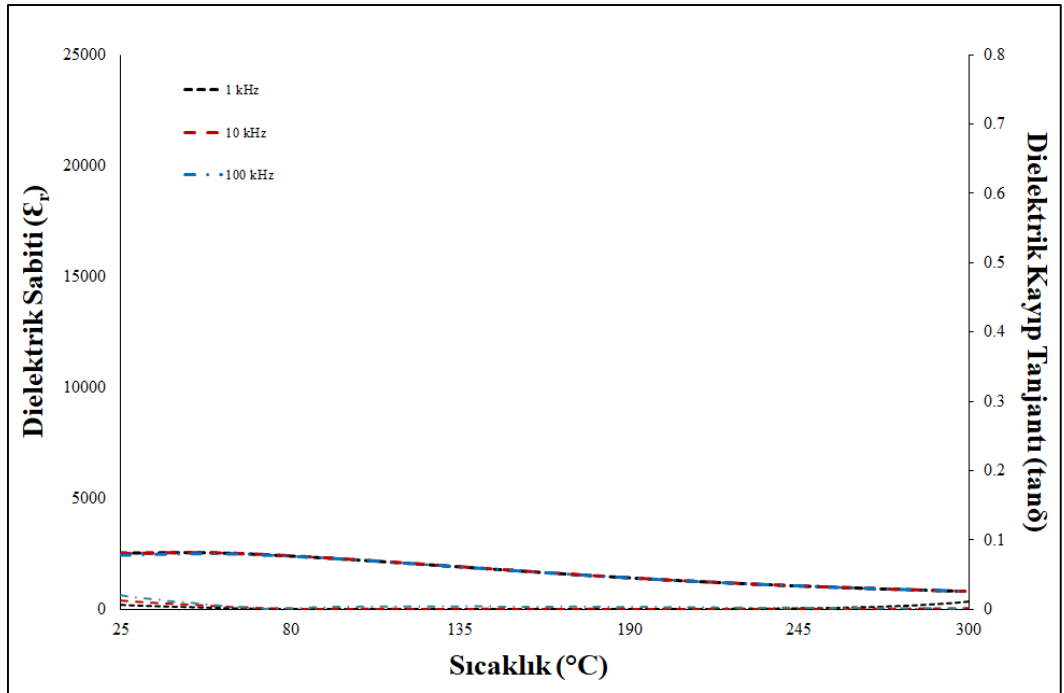
Şekil 4.13: %9 La katkılı PLZT seramiği için dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp tanjantı değerlerinin sıcaklık ve frekansa bağlı olarak değişimi.



Şekil 4.14: %9,6 La katkılı PLZT seramiği için dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp tanjantı değerlerinin sıcaklık ve frekansa bağlı olarak değişimi.



Şekil 4.15: %10 La katkılı PLZT seramiği için dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp tanjantı değerlerinin sıcaklık ve frekansa bağlı olarak değişimi.



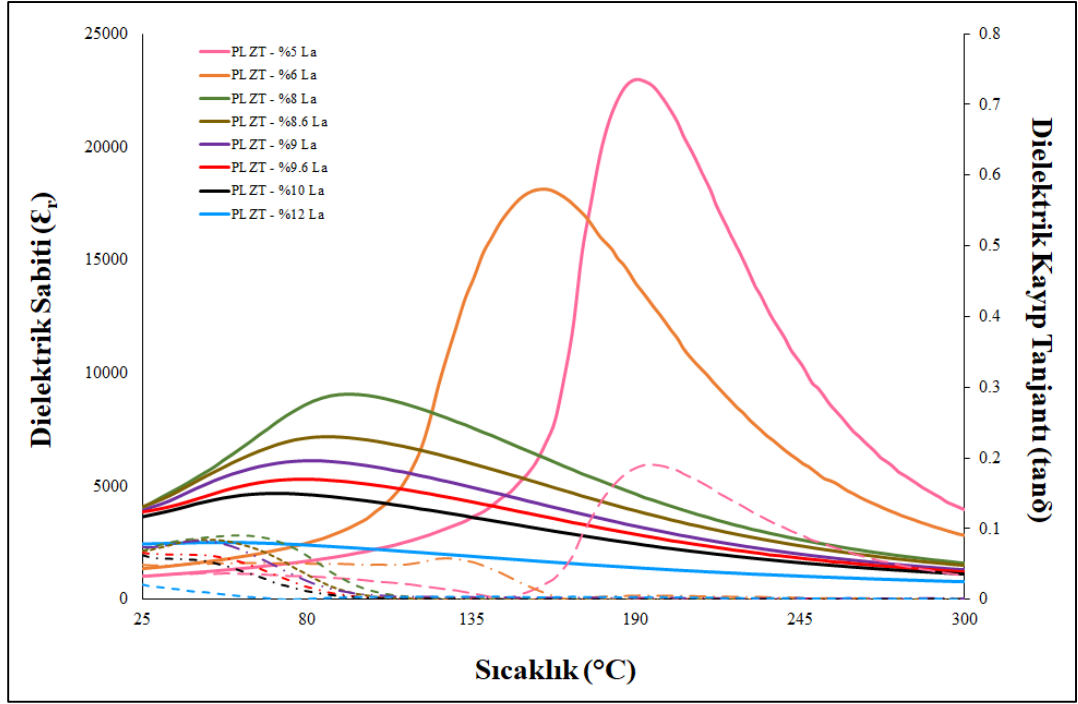
Şekil 4.16: %12 La katkılı PLZT seramiği için dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp tanjantı değerlerinin sıcaklık ve frekansa bağlı olarak değişimi.

Tüm PLZT seramik kompozisyonlarından 100 kHz'de sıcaklığa bağlı olarak alınan dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp tanjantı ölçümlerinin aynı grafik üzerinde

gösterimi Şekil 4.17’de görülmektedir. PLZT seramik kompozisyonlarına ait 100 kHz’de ölçülen Curie sıcaklığı, oda sıcaklığındaki dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp tanjantı, maksimum dielektrik sabiti gibi dielektrik özellikler Tablo 4.1’de verilmiştir.

Şekil 4.17’de görüldüğü gibi sıcaklığa bağlı olarak dielektrik sabitlerinin değişimine bakıldığında, La içeriğine güçlü bir bağımlılık olduğu anlaşılmaktadır. Düzenli bir ferroelektrik geçişin göstergesi olan Curie sıcaklığında belirgin, keskin tepe noktaları, molce %5 ve %6 La katkılarları için gözlemlenirken molce %8’den daha yüksek oranlarda yapılan La katkılması, Curie sıcaklıklarını düşürmenin yanı sıra kuvvetli bir ‘yayılmış (smearing) faz geçişi’ etkisi oluşturmuştur. Seramiklerin dielektrik sabiti değerleri, artan La miktarı ile birlikte genel olarak azalmıştır [Gözüaçık vd., 2022].

PLZT seramiklerde bu yayılmış faz geçişi, La katkılması ile gelişen, giderek artan baskın relaksör karakterle de ilişkili olabilir. Perovskit kafesindeki Pb^{+2} pozisyonu için La^{+3} katkılması ve yük nötrlüğü oluşturmak için ortaya çıkan katyon boşluklarının, mikron boyutlu domainler ile uzun mesafeli ferroelektrik düzeni bozduğu ve polar nanobölgelerin oluşumuna yol açtığı rapor edilmiştir. Bu gibi değişikliklerle, tıpkı bu tez çalışmasında maksimum dielektrik sabiti sıcaklığının frekansa bağlı olarak kayması ve dielektrik tepkinin genişlemesi ile gözlemlendiği gibi daha relaksör benzeri makroskobik özellikler gözlemlenmiştir. Curie sıcaklığında frekansa bağlı olarak hafif bir kayma ilk olarak molce %6 La ilavesinde gözlenmiş ve %8 - %10 La katkılarında baskın hale gelmiştir. Normal ferroelektriklerde dielektrik sabitinin Curie sıcaklığının üzerindeki sıcaklık bağımlılığı, Curie-Weiss yasası kullanılarak açıklanabilir. Bununla birlikte, La katkılmasında relaksör benzeri özellikler sergilendiğinden, yüksek sıcaklıklarda Curie-Weiss davranışından güçlü bir sapma beklenmektedir. Bu nedenle, sıcaklığa bağlı dielektrik davranış, modifiye edilmiş bir Curie-Weiss ilişkisi ile analiz edilmiş ve bu analizden tüm PLZT bileşimleri için 1,75’in üzerinde yayınma sabiti (γ) değerleri hesaplanmıştır. Yayınma sabitinin normal ferroelektrikler için 1’e, relaksör ferroelektrikler için 2’ye yakın olması beklenmektedir. Böylece, La katkılmasının kısmen baskın bir relaksör davranışa yol açtığı görülmüştür [Gözüaçık vd., 2022].



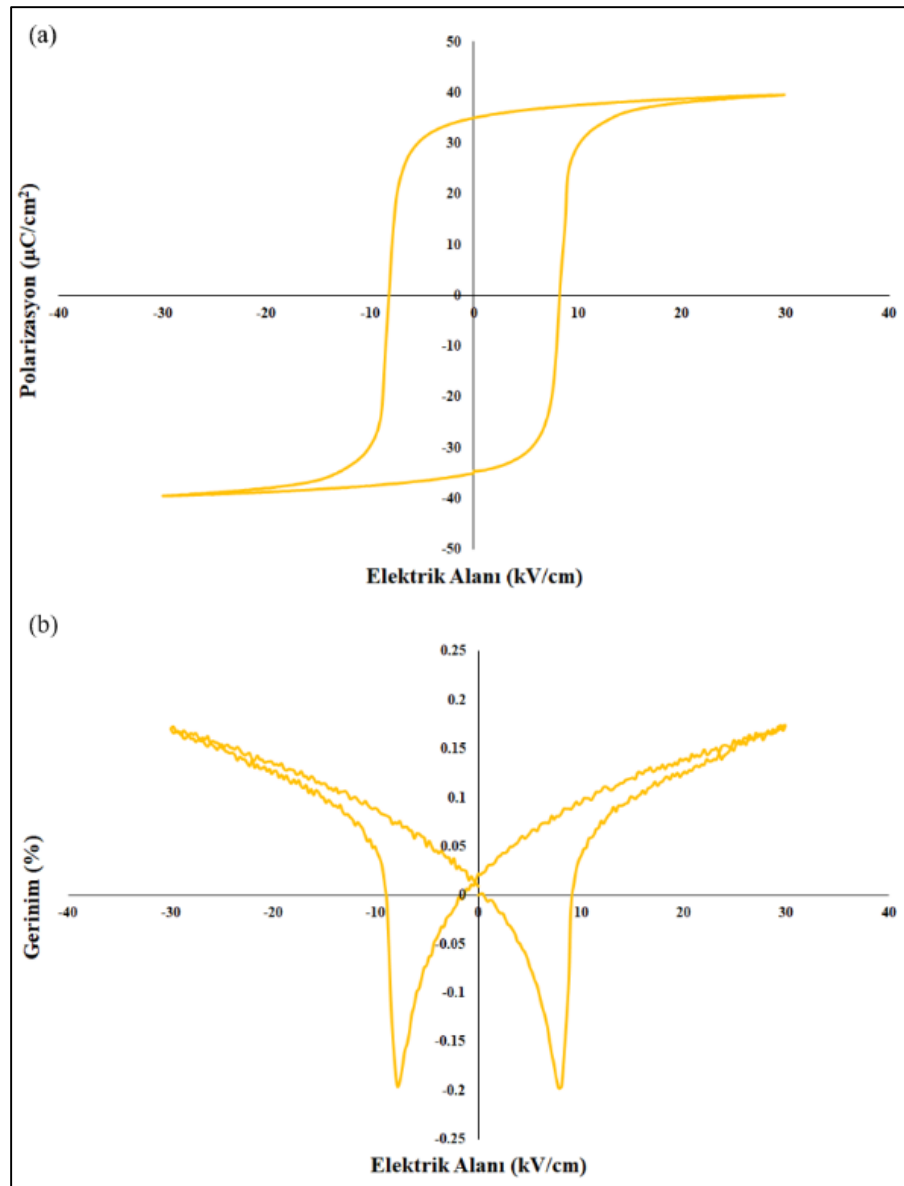
Şekil 4.17: Tüm PLZT seramik kompozisyonları için dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp tanjantı değerlerinin 100 kHz’de sıcaklığa bağlı olarak değişimi.

Tablo 4.1: PLZT seramik kompozisyonlarına ait 100 kHz’de ölçülen dielektrik özellikler.

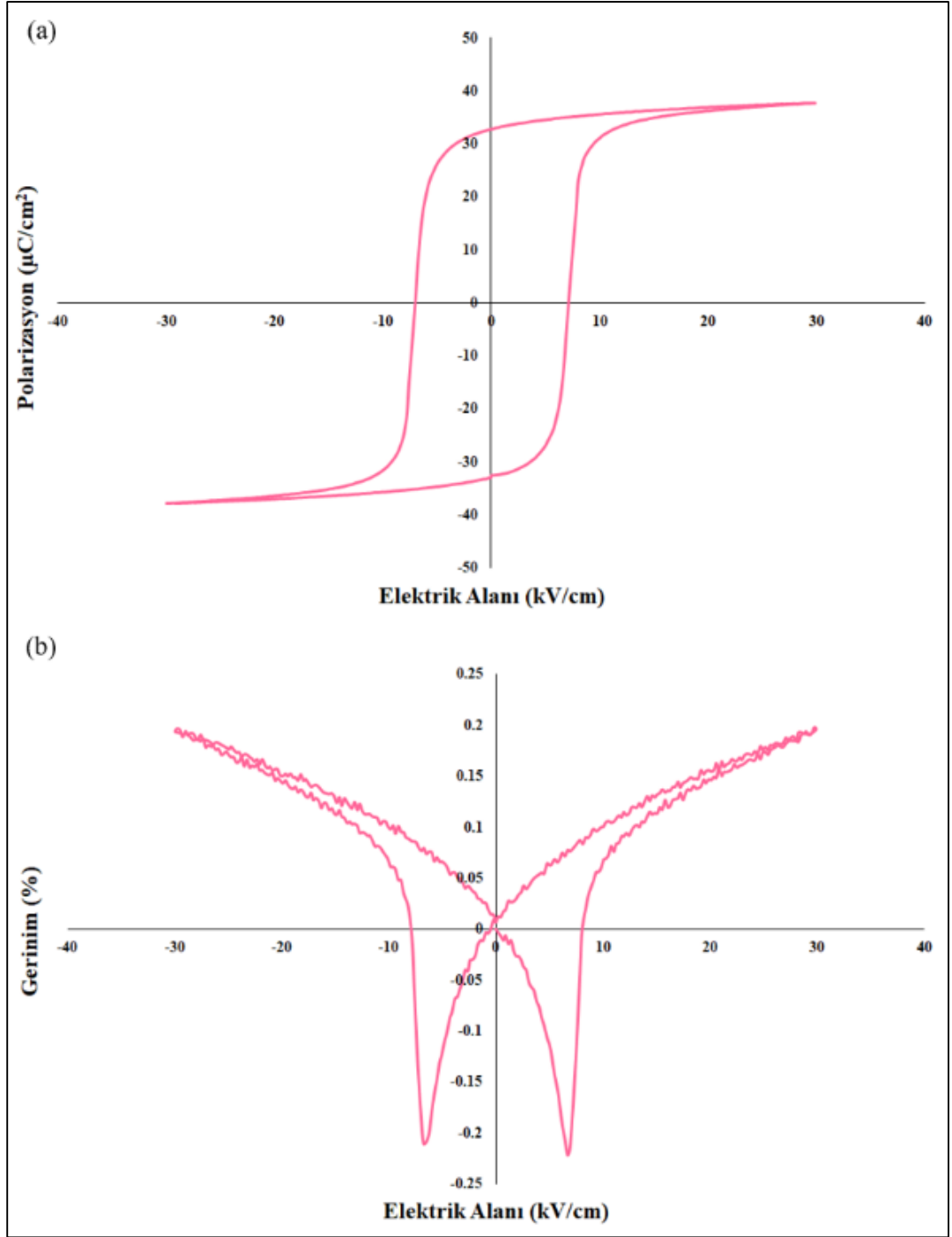
Kompozisyon	Curie Sıcaklığı (°C)	Dielektrik Sabiti (ϵ_r)	Maksimum Dielektrik Sabiti	Dielektrik Kayıp Tanjantı ($\tan\delta$)
PLZT - %5 La	190	1028	22982	0,033
PLZT - %6 La	160	1342	18147	0,049
PLZT - %8 La	94	4069	9090	0,068
PLZT - %8,6 La	88	4112	7207	0,067
PLZT - %9 La	82	3932	6152	0,073
PLZT - %9,6 La	79	3891	5333	0,066
PLZT - %10 La	70	3639	4665	0,062
PLZT - %12 La	52	2460	2527	0,021

Tez çalışması kapsamında ferroelektrik ve piezoelektrik özelliklerinin tespit edilebilmesi amacıyla molce %5, %6, %8, %8,6, %9, %9,6, %10 ve %12 oranlarında La katkılı PLZT seramiklerden oda sıcaklığında, 30 kV/cm’de, 1000 ms periyotta

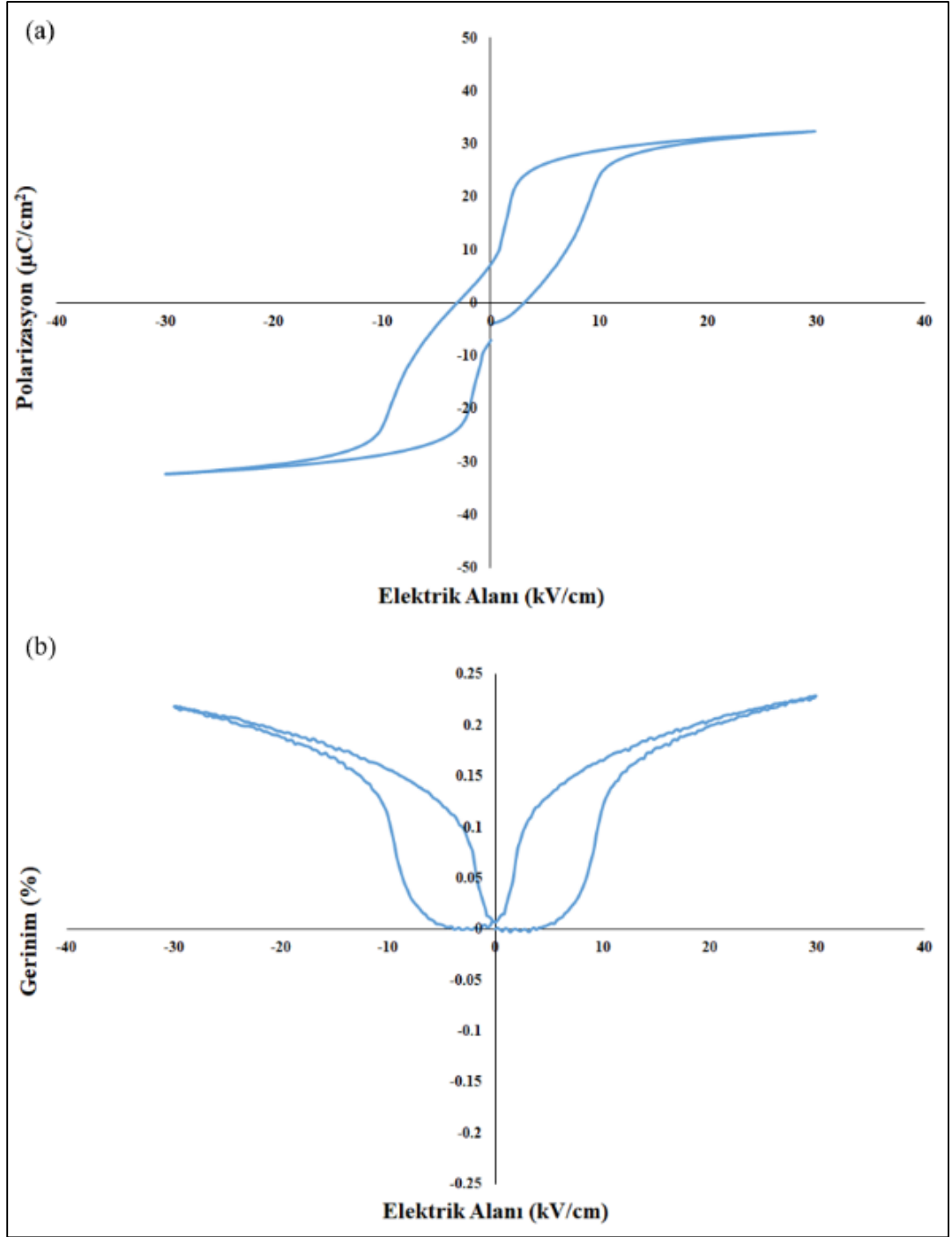
bipolar P-E histerezis ölçümleri, bipolar ve unipolar S-E gerinim-elektrik alan ölçümleri alınmıştır. Bu ölçümler yardımıyla her bir kompozisyon için P_{max} , kalıcı polarizasyon (P_r), zorlayıcı elektrik alan (E_c) ve maksimum gerinim (%) değerleri hesaplanmıştır. Tüm PLZT seramik kompozisyonları için gerçekleştirilen bipolar polarizasyon-elektrik alan histerezis ve gerinim-elektrik alan ölçümlerine ait grafikler sırasıyla Şekil 4.18, 4.19, 4.20, 4.21, 4.22, 4.23, 4.24 ve 4.25'te verilmiştir. Tüm PLZT seramik kompozisyonları için gerçekleştirilen unipolar gerinim-elektrik alan ölçümlerine ait grafikler de yine sırasıyla Şekil 4.26, 4.27, 4.28, 4.29, 4.30, 4.31, 4.32 ve 4.33'te verilmiştir.



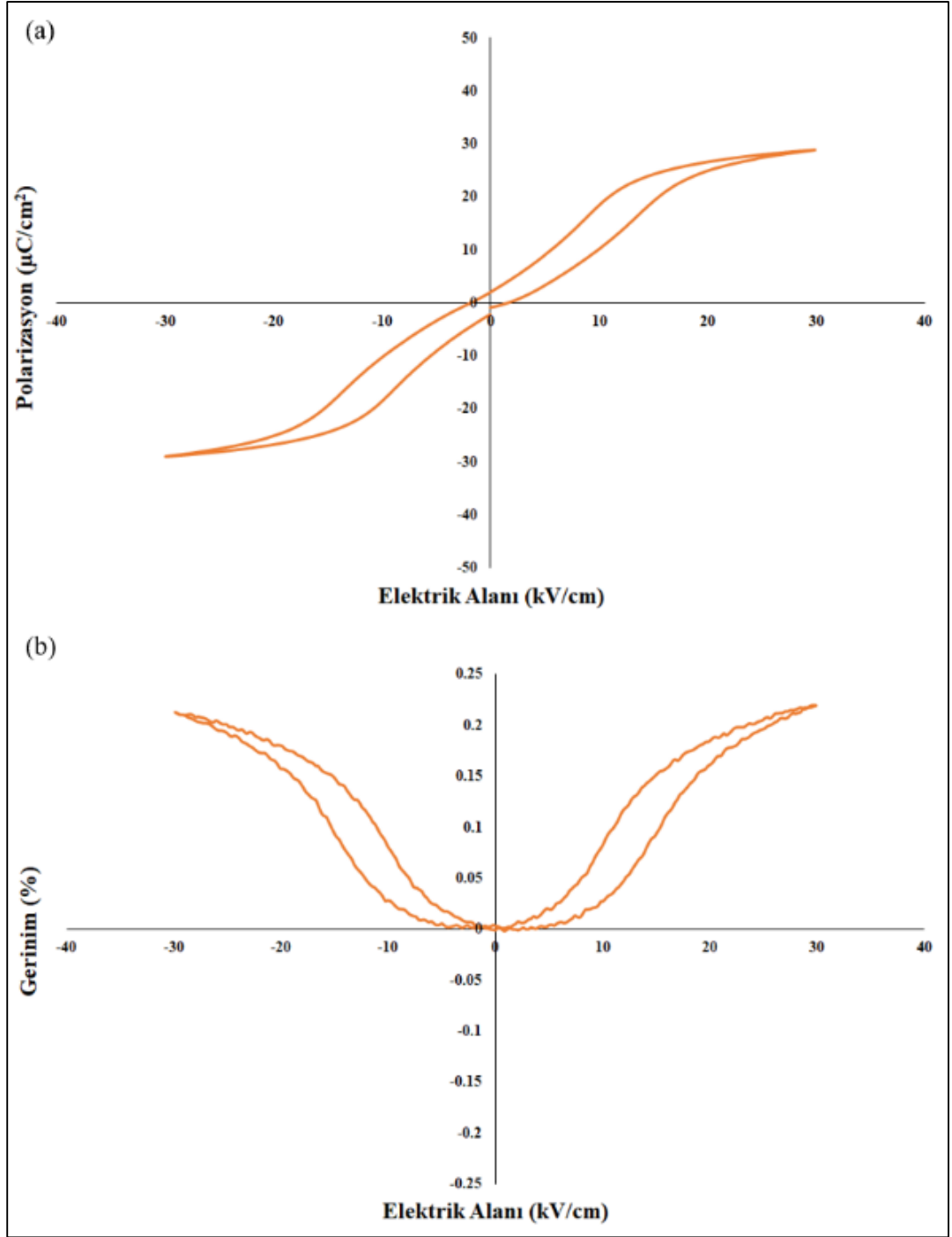
Şekil 4.18: %5 La katkılı PLZT seramiğine ait a) P-E histerezis ve b) S-E gerinim-elektrik alan ölçümleri.



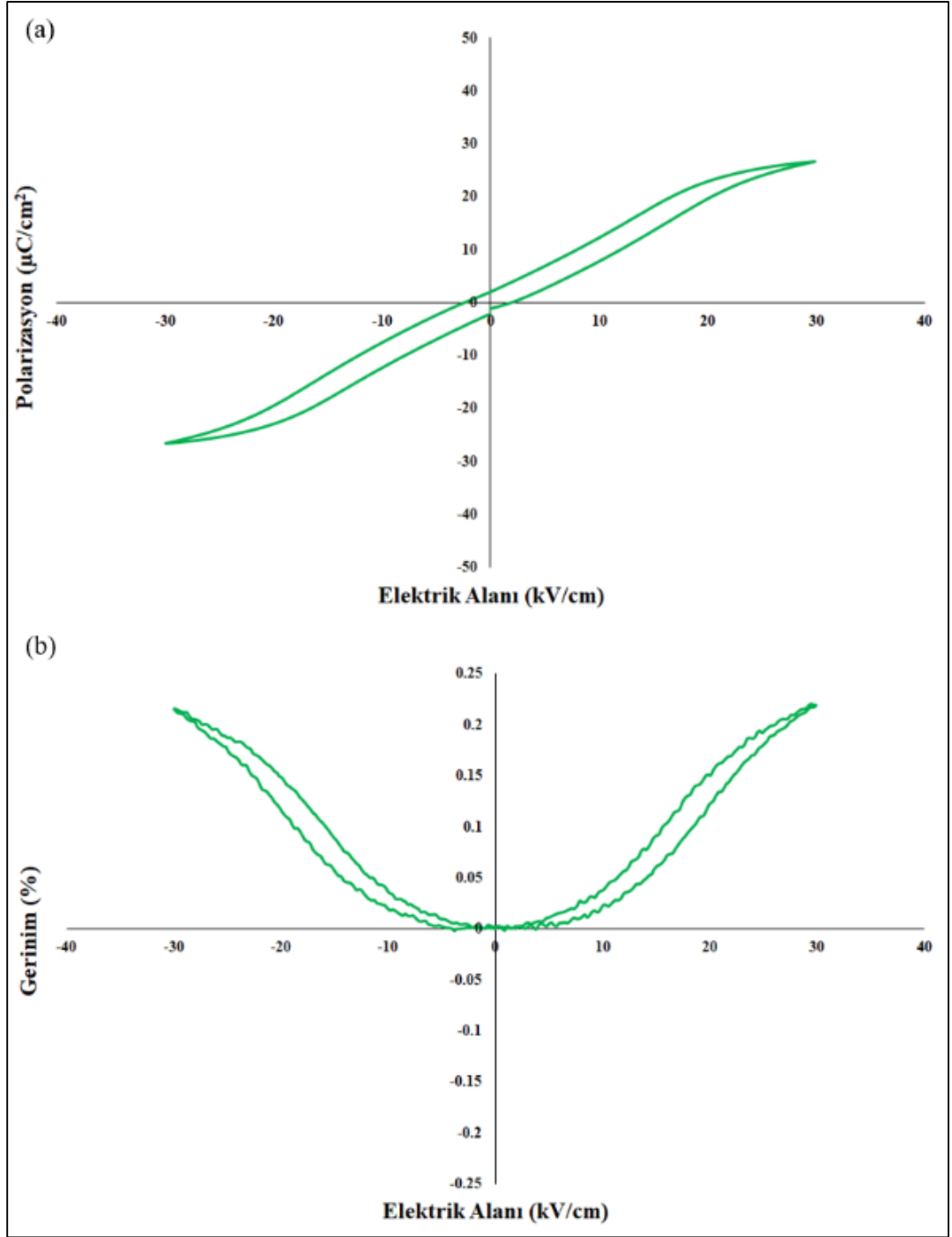
Şekil 4.19: %6 La katkılı PLZT seramiğine ait a) P-E histerezis ve b) S-E gerinim-elektrik alan ölçümleri.



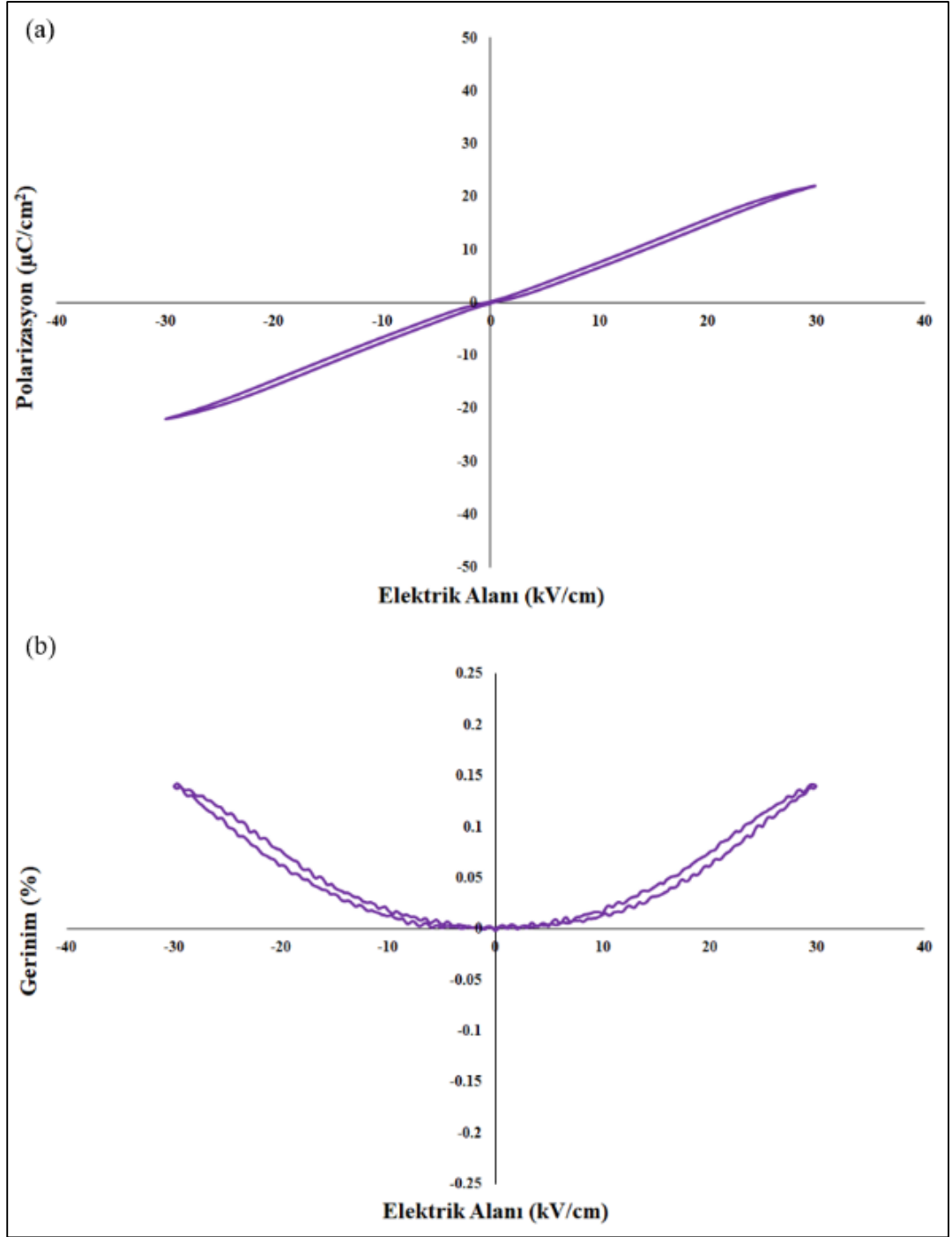
Şekil 4.20: %8 La katkılı PLZT seramiğine ait a) P-E histerezis ve b) S-E gerinim-elektrik alan ölçümleri.



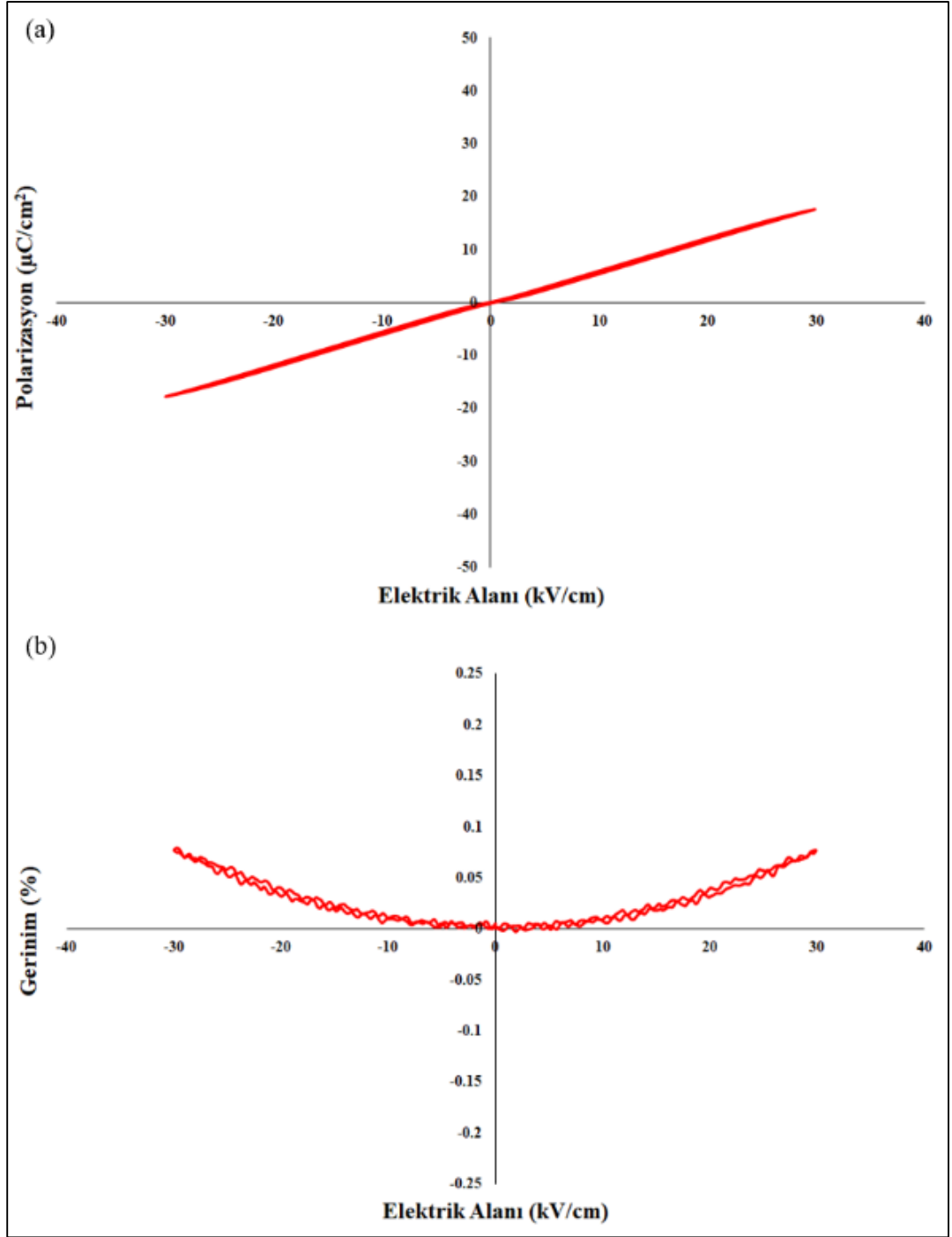
Şekil 4.21: %8,6 La katkılı PLZT seramiğine ait a) P-E histerezis ve b) S-E gerinim-elektrik alan ölçümleri.



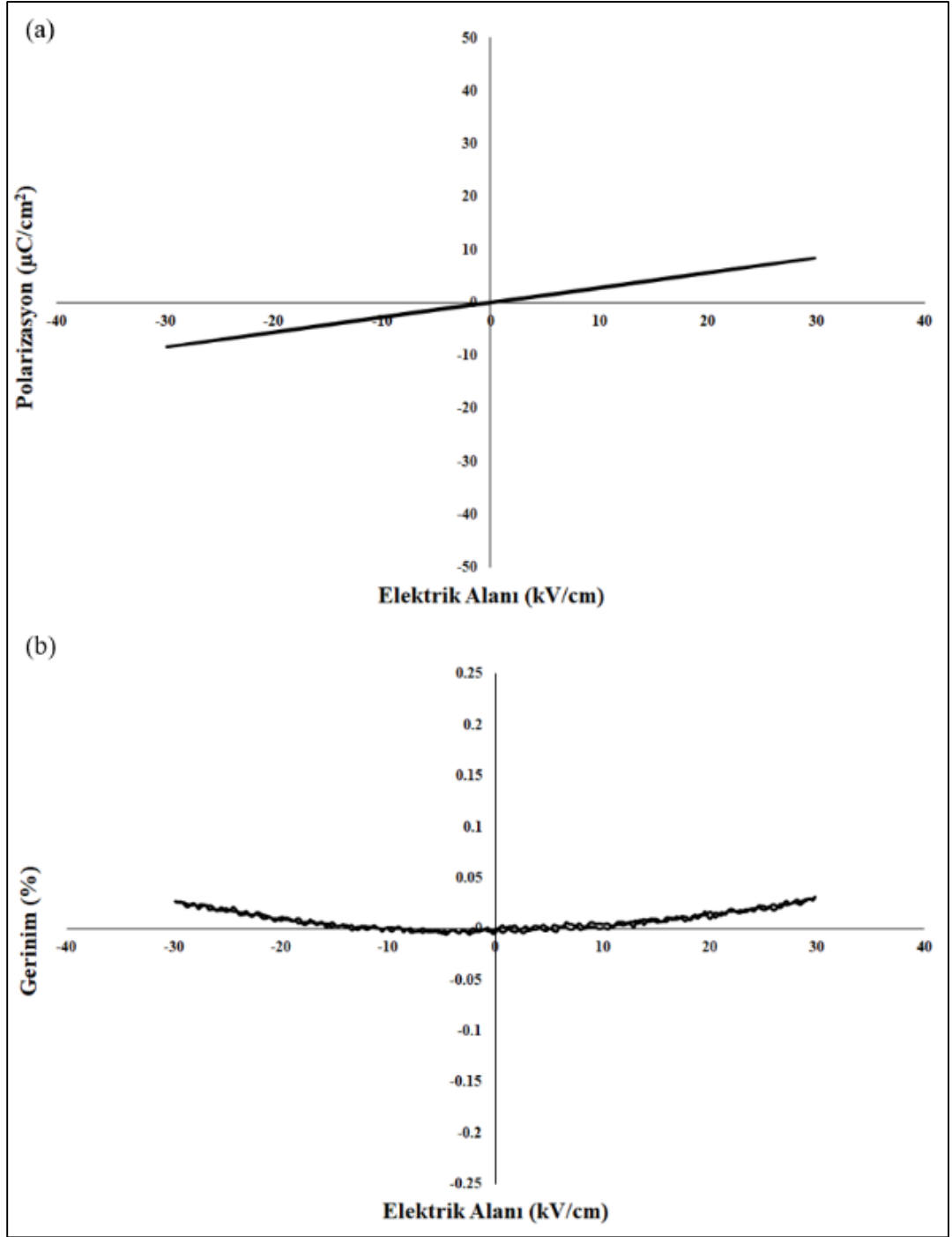
Şekil 4.22: %9 La katkılı PLZT seramiğine ait a) P-E histerezis ve b) S-E gerinim-elektrik alan ölçümleri.



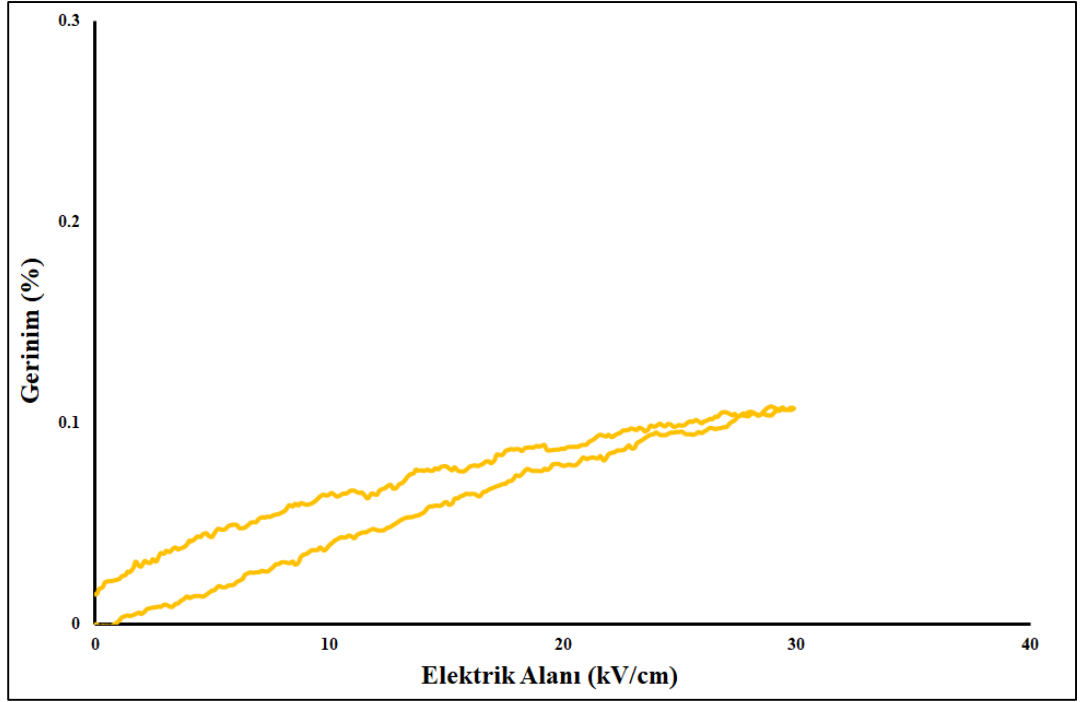
Şekil 4.23: %9,6 La katkılı PLZT seramiğine ait a) P-E histerezis ve b) S-E gerinim-elektrik alan ölçümleri.



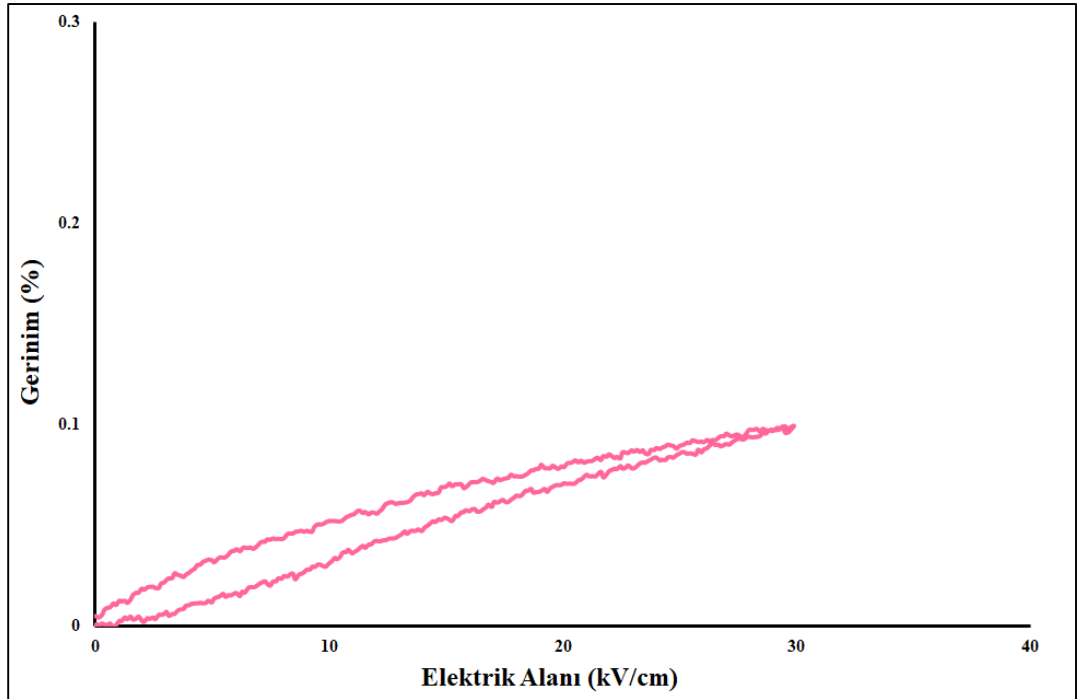
Şekil 4.24: %10 La katkılı PLZT seramiğine ait a) P-E histerezis ve b) S-E gerinim-elektrik alan ölçümleri.



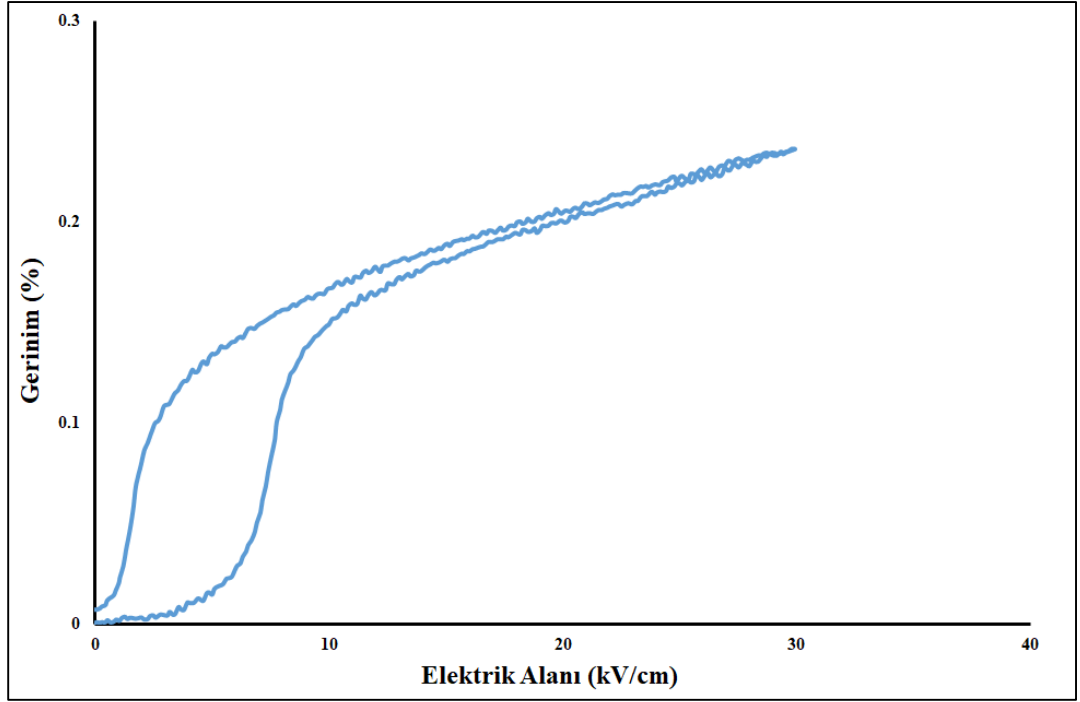
Şekil 4.25: %12 La katkılı PLZT seramiğine ait a) P-E histerezis ve b) S-E gerinim-elektrik alan ölçümleri.



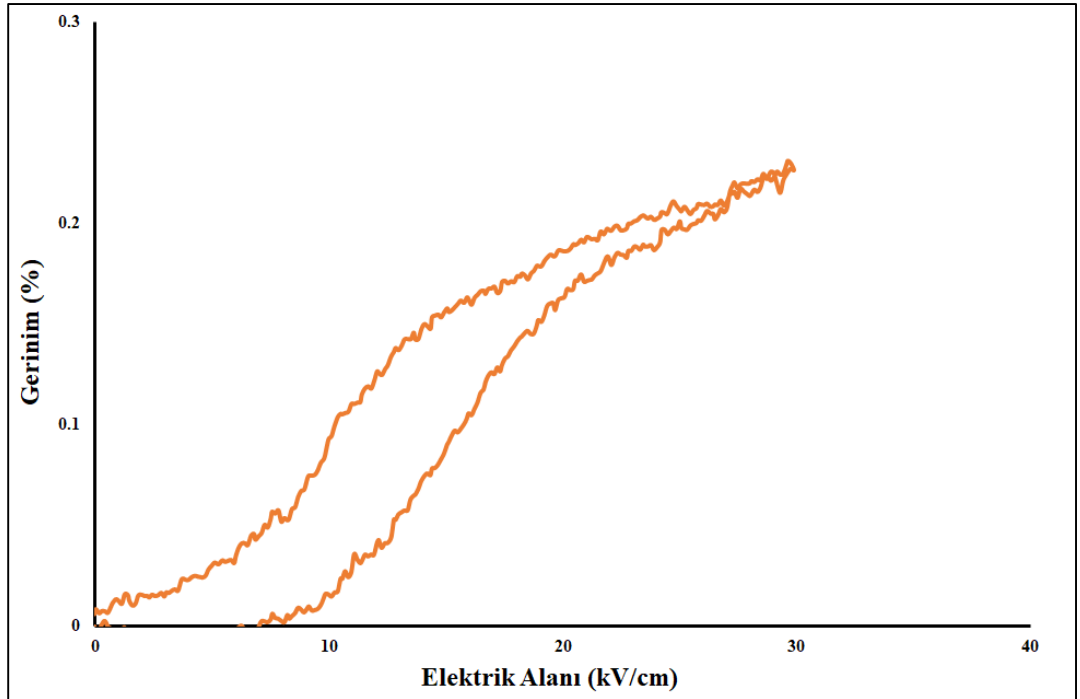
Şekil 4.26: %5 La katkılı PLZT seramiğine ait unipolar gerinim-elektrik alan ölçümü.



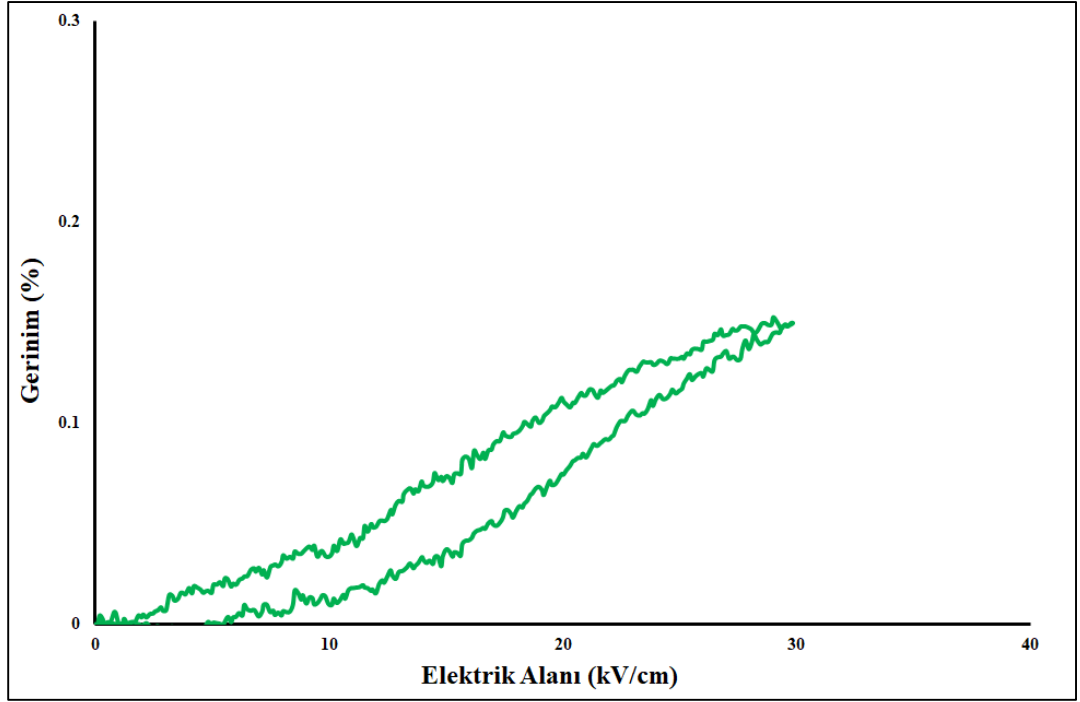
Şekil 4.27: %6 La katkılı PLZT seramiğine ait unipolar gerinim-elektrik alan ölçümü.



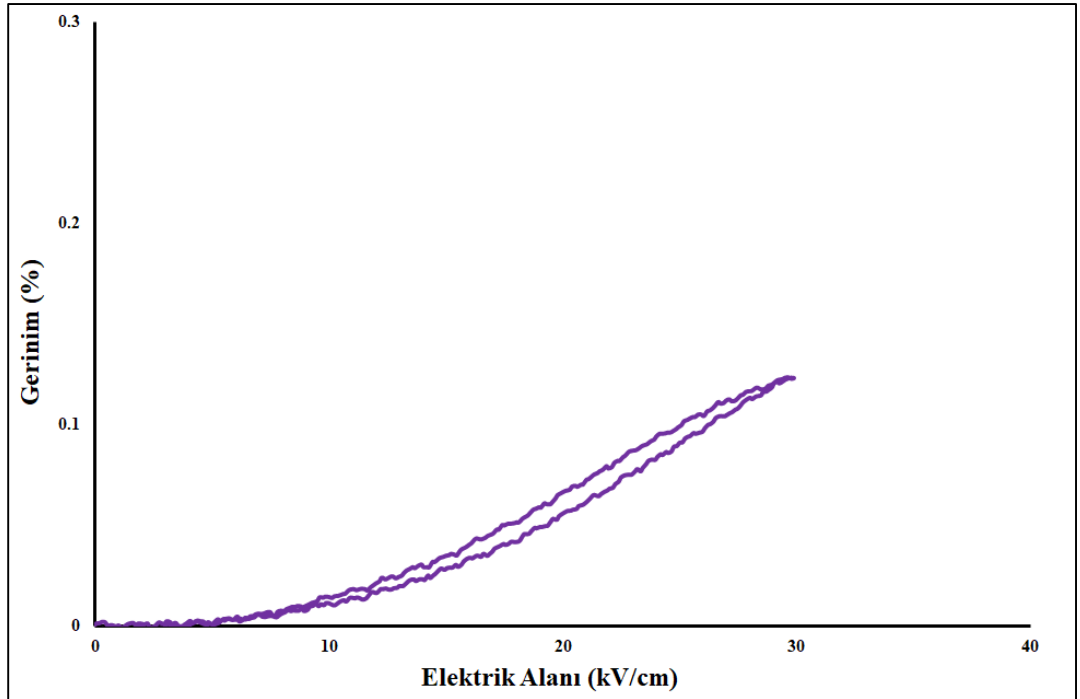
Şekil 4.28: %8 La katkılı PLZT seramiğine ait unipolar gerinim-elektrik alan ölçümü.



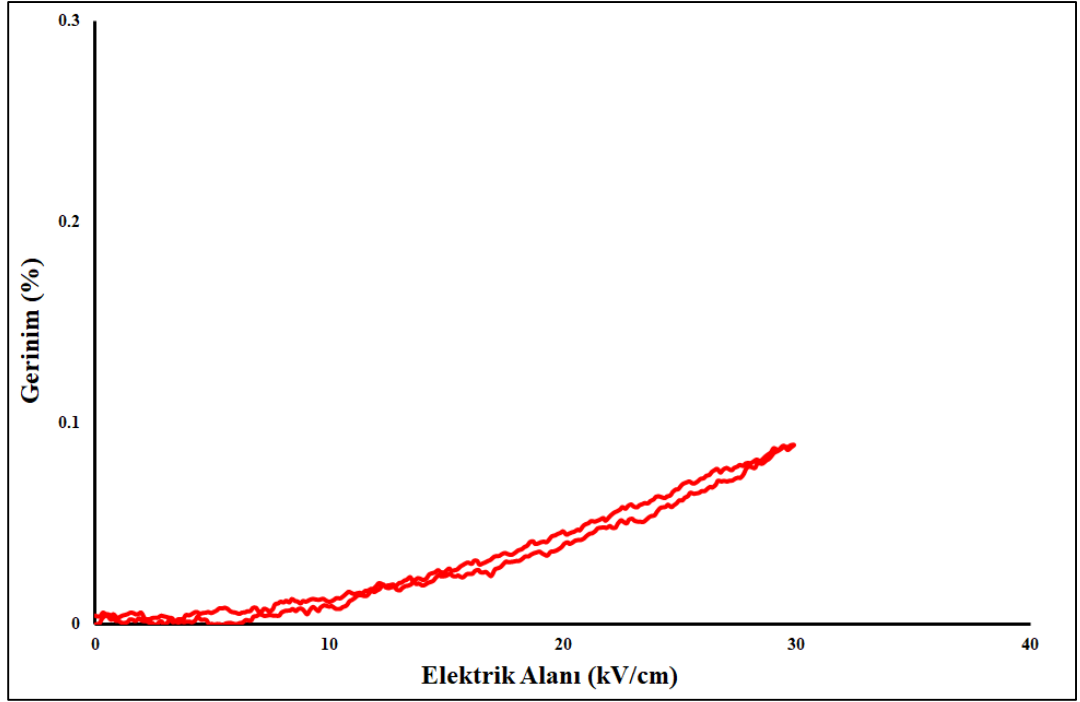
Şekil 4.29: %8,6 La katkılı PLZT seramiğine ait unipolar gerinim-elektrik alan ölçümü.



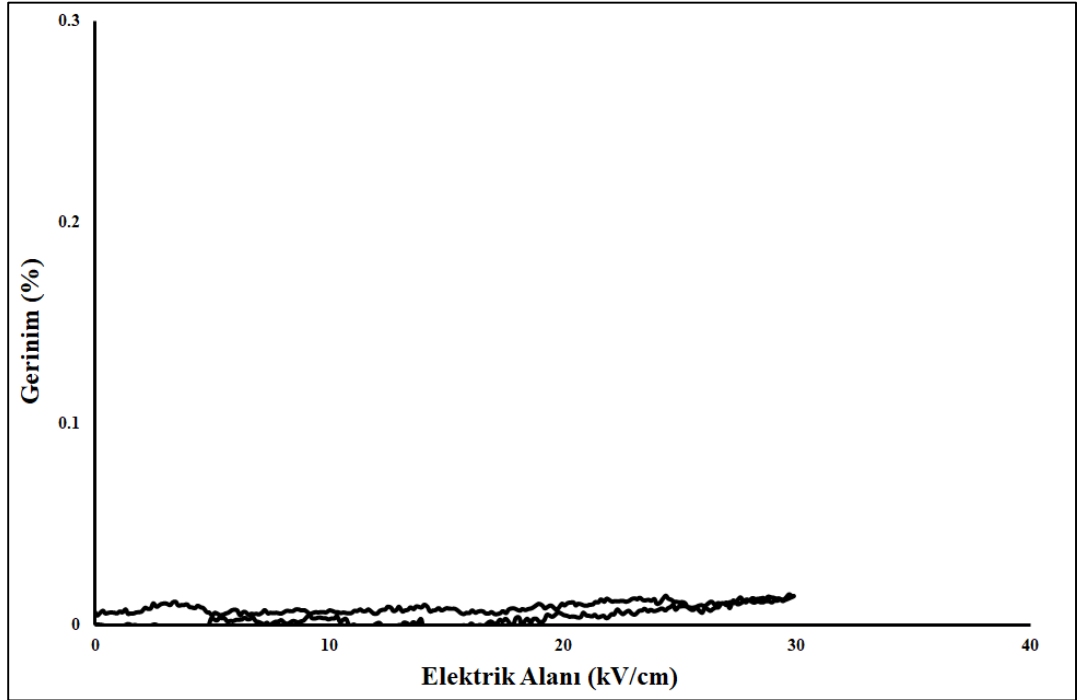
Şekil 4.30: %9 La katkılı PLZT seramiğine ait unipolar gerinim-elektrik alan ölçümü.



Şekil 4.31: %9,6 La katkılı PLZT seramiğine ait unipolar gerinim-elektrik alan ölçümü.



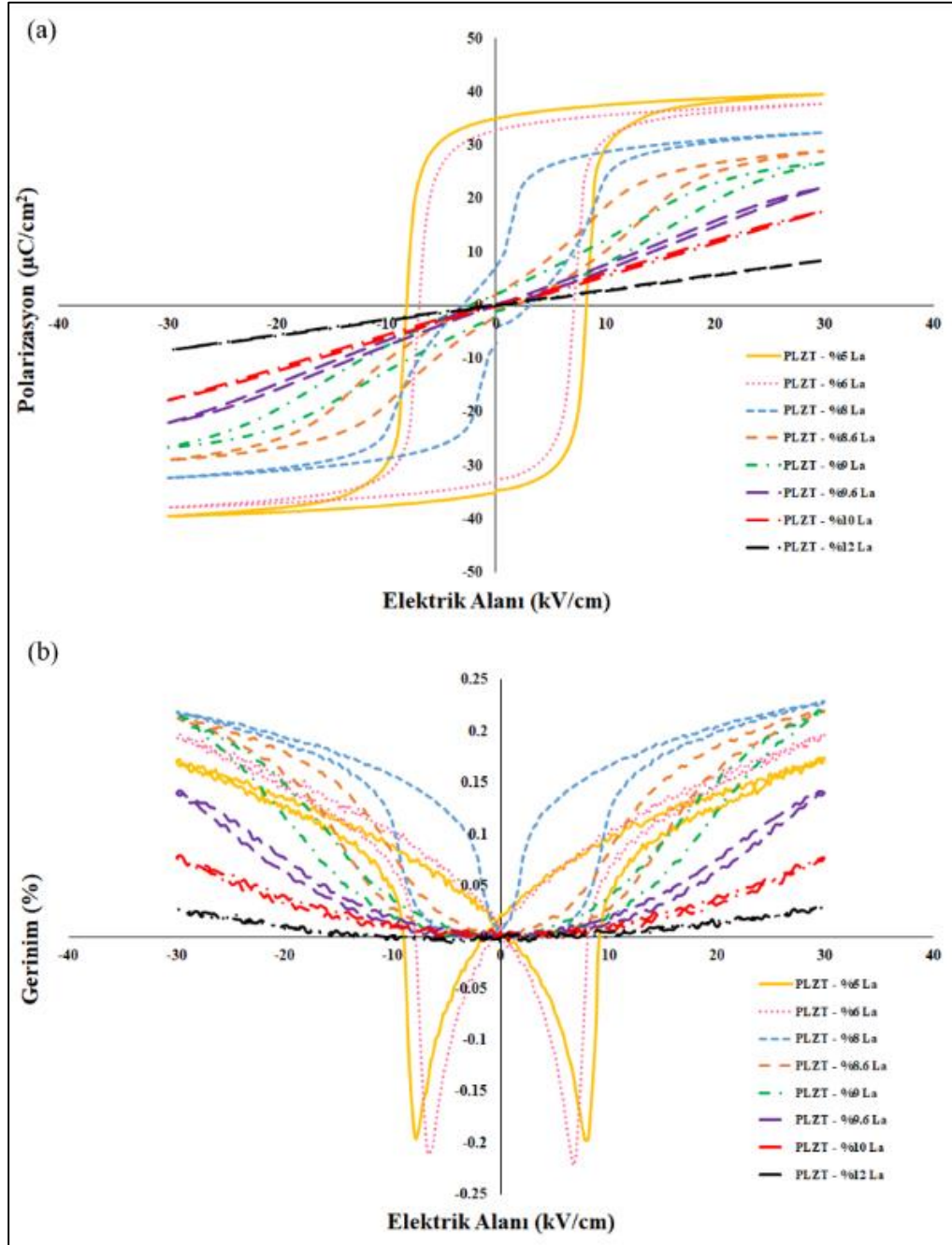
Şekil 4.32: %10 La katkılı PLZT seramiğine ait unipolar gerinim-elektrik alan ölçümü.



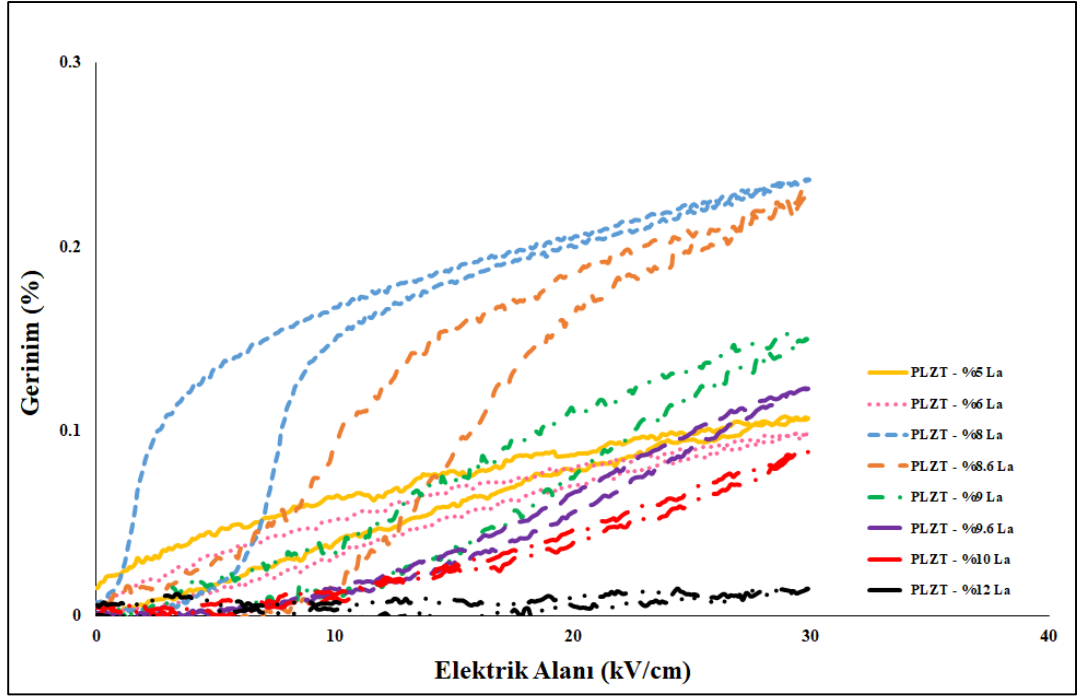
Şekil 4.33: %12 La katkılı PLZT seramiğine ait unipolar gerinim-elektrik alan ölçümü.

Tüm PLZT seramik kompozisyonlarından oda sıcaklığında, 30 kV/cm’de, 1000 ms’de alınan bipolar polarizasyon-elektrik alan histerezis ve gerinim-elektrik alan

ölçümlerinin aynı grafik üzerinde gösterimleri Şekil 4.34'te görülmektedir. PLZT seramik kompozisyonlarına ait $P_{\max}$, P_r , E_c ve maksimum gerinim (%) gibi ferroelektrik ve piezoelektrik özellik değerleri sayısal olarak Tablo 4.2'de verilmiştir. Tüm PLZT seramiklerden oda sıcaklığında, 30 kV/cm'de, 1000 ms'de alınan unipolar gerinim-elektrik alan ölçümlerinin aynı grafik üzerinde gösterimleri de Şekil 4.35'te görülmektedir.



Şekil 4.34: Farklı oranlarda La katkılı PLZT seramiklerine ait a) P-E histerezis ve b) S-E gerinim-elektrik alan ölçümleri.



Şekil 4.35: Farklı oranlarda La katkılı PLZT seramiklerine ait unipolar gerinim-elektrik alan ölçümleri.

Tablo 4.2: PLZT seramik kompozisyonlarına ait ferroelektrik ve piezoelektrik özellikler.

Kompozisyon	P_{max} ($\mu C/cm^2$)	P_r ($\mu C/cm^2$)	E_c (kV/cm)	Maksimum Gerinim (%)
PLZT - %5 La	39,57	35,01	8,17	0,17
PLZT - %6 La	37,74	32,81	7,08	0,19
PLZT - %8 La	32,33	7,13	3,36	0,23
PLZT - %8,6 La	28,94	2,09	1,86	0,22
PLZT - %9 La	26,60	2,01	1,87	0,21
PLZT - %9,6 La	21,96	0,18	0,25	0,14
PLZT - %10 La	17,66	0,13	0,23	0,07
PLZT - %12 La	8,43	0,08	0,14	0,03

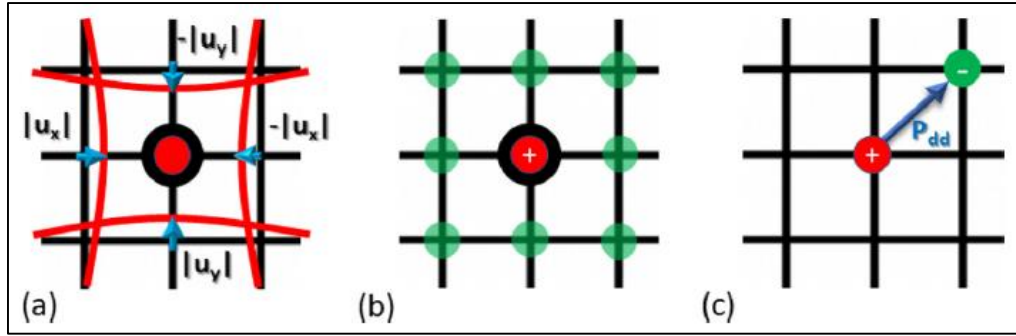
Şekil 4.34(a)'daki P-E histerezis döngülerine bakıldığında, PLZT seramik kompozisyonlarında uygulanan elektrik alanı altında oda sıcaklığında kısmen AFE benzeri histerezis döngülerinin ilk olarak molce %8 La katkılı seramik için gözlemlendiği görülmektedir. Bunun yanı sıra, La içeriğinde nispeten kademeli bir artış ile birlikte

kalıntı polarizasyon değerlerinde şiddetli bir düşüş gerçekleşmiştir ve bu davranış, özellikle %8 La katkılamasından sonra relaksör karakterin baskın hale gelmesi ile ilişkilendirilebilir. Başka bir olasılık, PLZT bileşiminin FE/AFE faz sınırının yakınında olması olabilir. Molce %8'in üzerinde yapılan La katkılamlarında, AFE davranışı belirtisi göstermeden oda sıcaklığında daha ince histerezis döngüleri elde edilmiştir. Molce %12 La katkılı seramik, $0,1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ kadar düşük kalıntı polarizasyon değeri olan, neredeyse lineer, histeretik olmayan bir döngüye sahiptir. Bu davranış, faz diyagramının aynı bölgesinde paraelektrik kübik faz mevcudiyetine işaret eder ve bu durum, sıcaklığa bağlı dielektrik ölçümlerdeki tepe noktalarının daha düşük sıcaklıklara kayması ile doğrulanabilir. PLZT'nin, muhtemelen bir FE düzeni ile birlikte var olan bir AFE fazını stabilize ettiğine dair kanıtlar olmasına rağmen, kafes üzerindeki yerel kusura dayalı etkiler, dikkate alınması gereken başka bir durumdur [Gözüaçık vd., 2022].

Katkılandığında, perovskit hücrede bir katyonun işgal edebileceği iki olası bölge vardır. PZT'de, 12 koordinasyonlu A- konumu yalnızca Pb^{+2} tarafından işgal edilir. Perovskit kafesindeki B- konumu ise Zr^{+4} ve Ti^{+4} katyonları tarafından işgal edilmiştir. B-konumu katyonu, oksijene en yakın altı komşu ile oktahedral koordinasyona sahiptir. 6 ve 12 koordinasyonlu La^{+3} iyonik yarıçapları dikkate alındığında, La^{+3} 'ün Pb^{+2} yerine A- konumunu alacağı açıktır. Bununla birlikte, bu yer değiştirme, elektriksel özellikleri kaçınılmaz olarak etkileyecek yüklü noktasal kusurlar yaratacaktır. Histerezis döngüsü şekillerindeki değişiklikler ve anormalliklerin yayılması ile birlikte Curie sıcaklığındaki azalma, La ilavesi üzerine içsel kafes özelliklerinin değişiminin doğrudan bir sonucu olarak düşünülebilir. Üretilen yerel gerinim elektrik alanlarına ek olarak, rastgele dağılmış La^{+3} iyonlarının da kusurlu dipol kompleksler oluşturarak yük nötralitesini sürdürmek için komşu alıcılarla verici olarak hareket ettiği düşünülmektedir. Kusurlu dipollerle ilişkili olarak La içeriğindeki kademeli bir artış, histerezis döngülerini hızla bozabilmektedir. Simülasyonlar sırasında, kafesteki birkaç yüzde La'nın polarizasyonu değiştirmek ve histerezisleri zayıflatmak için yeterli olduğu fark edilmiş; histerezislerdeki bu zayıflamanın La konumlarının yerel elastik gerinim bileşeninden ziyade donör/alıcı çiftlerle ilişkili elektrostatiklerden kaynaklı olduğu bulunmuştur. P-E histerezis döngüleri ile ilgili elde edilen deneysel sonuçlar, La konumlarının bir PZT kafesinde nokta kusurları olarak ele alındığı, elastisite ve elektrostatik ile birleştirilmiş Landau-Ginzburg esaslı

bir hesaplama yaklaşımı benimsenerek açıklanabilmiştir. PLZT seramiklerde, artan La içeriği ile birlikte histerezis döngülerinin kademeli olarak eğilmesinin ve Curie sıcaklığının düşmesinin, simülasyonların desteklediği gibi, dipolar kusur komplekslerinin oluşumundan kaynaklanan elektrik alanlarının doğrudan bir sonucu olduğu ifade edilmektedir [Gözüaçık vd., 2022].

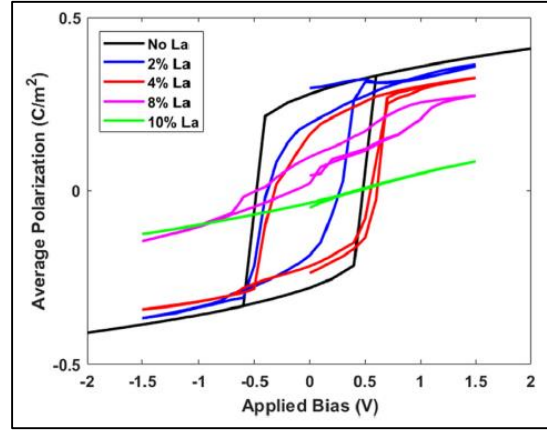
Şekil 4.36(a)'da, kırmızı renkli daire ile gösterilen bir La konumu etrafındaki deforme olmuş kafesin (kırmızı çizgiler) ve yer değiştirmelerin (mavi vektörler) şematik bir gösterimi verilmiştir. Merkezdeki siyah renkli daire, Pb konumunu temsil etmekte ve siyah çizgiler deforme olmamış kafesi göstermektedir. Şekil 4.36(b)'de, + yüklü La konumu etrafındaki yük konfigürasyonlarında gözüken yarı saydam yeşil noktalar, negatif yüklü olası alıcı konumlarını temsil etmektedir. Şekil 4.36(c)'de, verici/alıcı bir çift için temsili bir kusurlu dipol kompleksi (P_{dd}) gösterilmektedir [Gözüaçık vd., 2022].



Şekil 4.36: La katkılama sırasında yapıda meydana gelmesi beklenen değişikliklerin şematik olarak gösterimi.

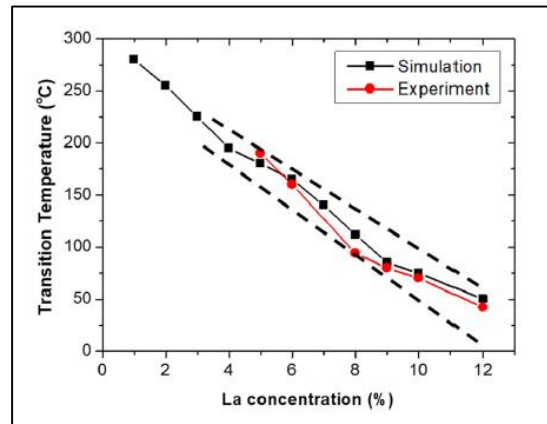
PZT kafesine La katkılama yapıldığında meydana gelen değişiklikler hakkında niteliksel bir fikir edinmek için, bu etkiler simüle edilmiş ve bulgulardaki eğilimler deneysel sonuçlarla kıyaslanmıştır. Üretilen yerel gerinim alanlarına ek olarak, rastgele dağılmış La konumlarının da kusurlu dipol kompleksler oluşturarak yük nötrlüğünü sürdürmek için komşu alıcılarla verici olarak hareket ettiği düşünülmektedir. İki boyutlu kafesin histerezis döngülerinin La konsantrasyonuna bağlılığı, Şekil 4.37'de gösterilmektedir. Kusurlu dipollerle ilişkili olarak, La konsantrasyonundaki kademeli bir artış, simülasyonlarda görüldüğü gibi özellikle %8'e yaklaşırken histerezisleri hızla bozabilir. Bu eğilim, simülasyonun iki boyutlu tek bir kristal için yapılmasına rağmen, Şekil 4.34(a)'da gösterilen deneysel

histerezislerin eğilimleriyle niteliksel olarak çok iyi bir uyum içindedir [Gözüaçık vd., 2022].



Şekil 4.37: Çeşitli La konsantrasyonları için simüle edilmiş oda sıcaklığındaki histerezis döngüleri.

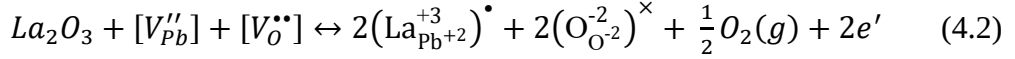
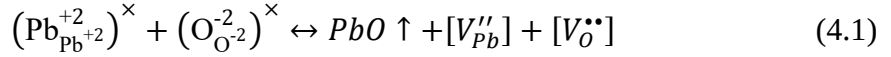
Simülasyonlardaki histerezis döngülerinin davranışının deneysel sonuçlarla karşılaştırılmasının ardından, simülasyonlardaki La içeriğinin bir fonksiyonu olarak Curie sıcaklığındaki azalma eğilimi, Şekil 4.17'de verilmiş sıcaklığa bağlı dielektrik ölçümlerinden çıkarılan deneysel sonuçlarla kıyaslanmıştır. Deneylerdeki geçiş sıcaklıkları, güçlü bir yayılmış etki olduğu için, dielektrik tepki eğrilerinin maksimumlarının karşılık geldiği sıcaklıklar kontrol edilerek tespit edilmiştir. Simülasyonlarda da aynı şekilde güçlü yayılmış etki gözlemlenmiştir. Deneysel olarak tespit edilmiş geçiş sıcaklıklarının, simülasyonlarda bulunan geçiş sıcaklıkları ile karşılaştırılması Şekil 4.38'de görülmektedir [Gözüaçık vd., 2022].



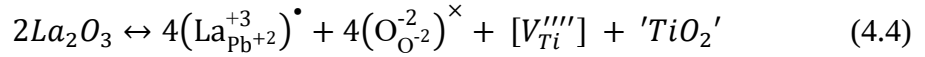
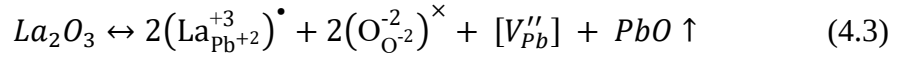
Şekil 4.38: Deneylerden elde edilen ve simülasyonlarda paraelektrik ve ferroelektrik faz enerjilerinin denklığı yoluyla bulunan geçiş sıcaklıkları.

Farklı oranlarda La katkılı tüm PLZT seramiklerin P-E histerezis döngülerine bakıldığında, histerezislerin karakteri büyük ölçüde farklı olmasına rağmen oda sıcaklığında iyi doymuş P-E histerezis döngülerinin sergilendiği görülmektedir. Molce %8 La katkılı PLZT, antiferroelektrik benzeri bir çift histerezis döngüsü sergilemiştir. Bununla birlikte, döngü ideal bir antiferroelektrik davranıştan uzaktır çünkü ideal bir antiferroelektrikte herhangi bir kalıntı polarizasyon görülmesi beklenmezken molce %8 La katkılı PLZT seramikte kalıntı polarizasyon görülmektedir. P-E döngüsü gibi bir çift histerezis, alıcı katkılama yapılan ferroelektriklerde de gözlemlenebilir, bu gerçekte bir çift histerezis döngüsü değil, domain duvarlarını sabitleyen kusurlu dipollerin bir sonucu olarak ortaya çıkan daha ziyade sıkışmış bir döngüdür. PLZT’de, La^{+3} iyonunun Pb^{+2} iyonuna kıyasla daha küçük iyonik yarıçapı nedeniyle La perovskit yapının A- konumunda Pb’nin yerini alır. Elektronötrallite katyon boşluklarının oluşumu ile sağlanır. Bu boşluklar, A- konumunda kurşun boşlukları veya B- konumunda titanyum ve zirkonyum boşlukları olabilir ancak esas olarak B-konumu boşlukları olarak kabul edilirler. Her iki durumda da, La ilavesi aslında bir verici katkılama olarak düşünülmelidir, bu nedenle P-E döngüsünün sıkışması beklenemez. Dolayısıyla, La ilavesi durumunda P-E döngüsünün çift histerezis benzeri davranışı, antiferroelektrik etkiden kaynaklanmalıdır [Gözüaçık vd., 2019]. Bir kusur gibi davranan La katkılamaının, uzun mesafe etkileşimlerini zayıflattığı ve ferroelektrik fazda uzun mesafeli düzeni bozduğu; yüksek Ti oranlarında, artan La katkılamaının yerel bir AFE düzenine sahip nanobölgelerin ortaya çıkmasına neden olduğu ve P-E döngülerinin de yapıdaki zayıf bir antiferroelektrik düzeni gösterdiği rapor edilmiştir [Dai vd., 1996].

La katkılamaında yapıda gerçekleşebilecek olası hata kimyası reaksiyonlarına bakılacak olursa; birinci senaryoda sinterleme sırasında yüksek sıcaklıkta kurşunun uçucu olması nedeniyle yapıda negatif yüklü kurşun boşlukları oluşur ve yük nötrallitesinin sağlanabilmesi için aynı zamanda pozitif yüklü oksijen boşlukları da oluşur. Perovskit yapıda A- konumunda La’nın La_2O_3 olarak sınırlı verici katkılamaı, katyon ve anyon boşluklarının (yani kurşun ve oksijen boşlukları) konsantrasyonunu düşürecektir. La’nın Pb’nin yerine geçmesi ile oluşan +1 pozitif yüklü kusur, Ti 3d konumlarından türetilen iletim bandındaki iki elektron (e^-) ile kompanse edilir. Birinci senaryoda gerçekleşen hata kimyası reaksiyonlarının Kröger-Vink notasyonu ile gösterimleri Eşitlik 4.1 ve 4.2’de verilmiştir [Gözüaçık vd., 2022];



İkinci senaryoda ise seramiklerin zaten kurşunca zengin bir atmosferde sinterlenmesi ve katyon ve anyon boşluklarının sınırlı olması veya daha yüksek oranlarda yapılan La katkılmasında, La'nın Pb'nin yerine geçmesi ile oluşan +1 pozitif yüklü kusur; iki noktasal kusur için bir kurşun boşluğu veya dört noktasal kusur için bir titanyum boşluğu gibi ilave katyon boşluklarının oluşumu ile kompanse edilebilir. İkinci senaryoda gerçekleşen hata kimyası reaksiyonlarının Kröger-Vink notasyonu ile gösterimleri Eşitlik 4.3 ve 4.4'te verilmiştir [Gözüaçık vd., 2022];



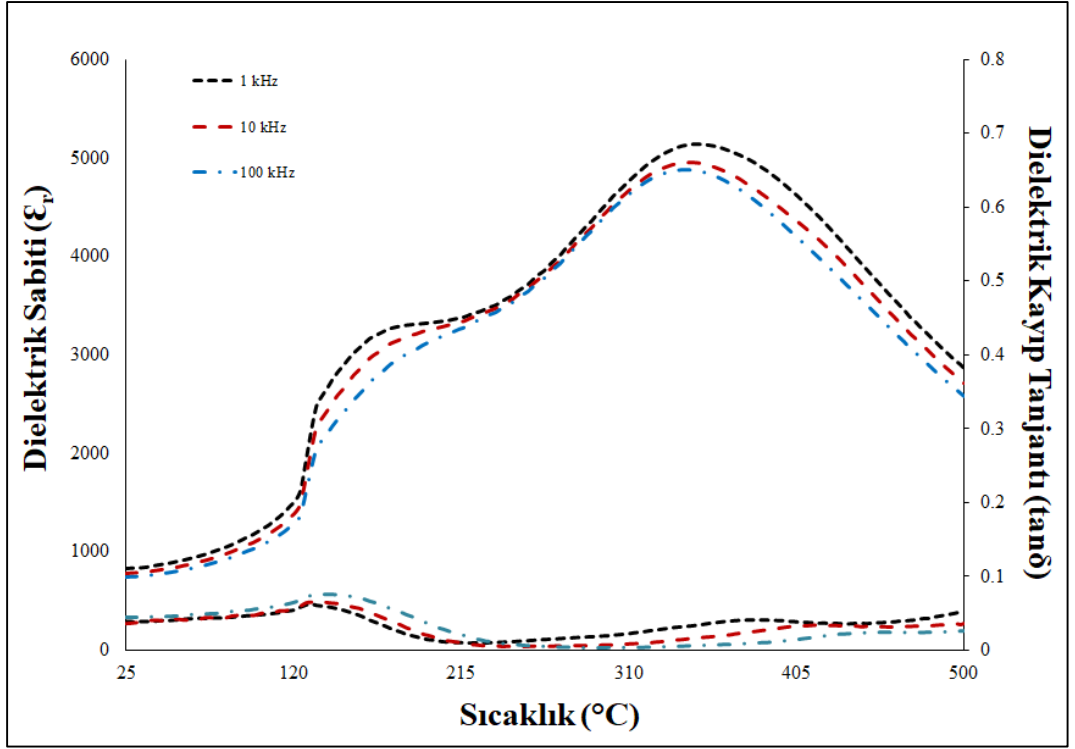
Dai ve arkadaşlarının [Dai vd., 1996] PLZT denge faz diyagramı dikkate alındığında, bu tez çalışmasındaki molce %8 La katkılı PLZT kompozisyonu, morfortropik faz sınırının relaksör tarafı içerisinde yer almaktadır ve P-E döngüsünün çift histerezis benzeri karakteri, yüksek La katkılama oranlarında indüklenen zayıf antiferroelektriklik nedeniyle ortaya çıkmalıdır. La içeriği molce %8'den %12'ye yükseldikçe, daha ince ve eğimli P-E histerezis döngülerinin elde edildiği görülmüştür. Tüm PLZT seramiklerin S-E gerinim-elektrik alan eğrilerine bakıldığında, molce %8 La katkılı PLZT kompozisyonunun, faz değiştiren malzemelerin karakteristiği olan bir elektrik alan kaynaklı gerinim eğrisi gösterdiği söylenebilir. Molce %8 La katkılı seramikte antiferroelektrik fazdan ferroelektrik faza elektrik alan kaynaklı olarak gerçekleşen bu faz geçişine büyük bir hacimsel değişiklik eşlik eder [Hao vd., 2014]. Gerinim eğrisinin yükselen kısmında AFE-FE faz geçişine karşılık gelen kritik bir elektrik alan seviyesinde gerinim aniden artmış; gerinim eğrisinin geri dönen kısmında FE-AFE faz geçişine karşılık gelen kritik bir elektrik alan seviyesinde ise gerinim sert bir şekilde düşmüştür. La içeriğinde molce %8'den %12'ye daha fazla artış olması, elektrik alanı ile gerinim arasında elektriksel boyut değişiminin karakteristiği olan kuadratik (ikinci dereceden) bir ilişki sergileyen daha ince gerinim eğrilerinin elde edilmesine yol açmıştır [Hao vd., 2014], [Alkoy ve Papila, 2010], [Mensur Alkoy, 2010]. Molce %5 ve %6 La katkılı PLZT kompozisyonlarının gerinim-elektrik alan

eğrilerine bakıldığında, bu kompozisyonların normal ferroelektrik ve piezoelektrik malzemelerin karakteristiği olan elektrik alan kaynaklı gerinim eğrileri gösterdiği söylenebilir.

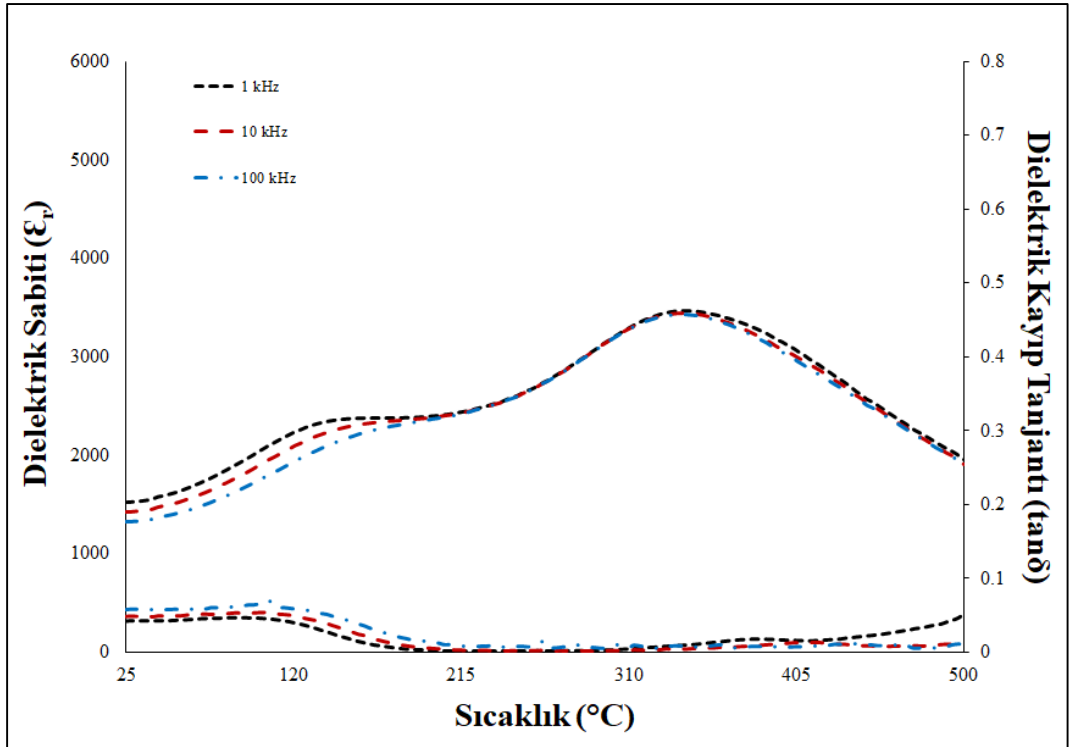
Molce %8'den daha yüksek oranlarda yapılan La katkılanması ayrıca elektrik alan kaynaklı boyuna gerinim değerlerinde bir düşüşe neden olmuş, histerezis kayıpları büyük ölçüde azalmıştır. Molce %8, %8,6 ve %9 La katkılı PLZT seramikler için maksimum gerinim seviyeleri yine de, piezoelektrik gerinim seviyelerine kıyasla çok daha yüksek olan %0,2'nin üzerindedir. Bu gerinim seviyeleri, antiferroelektrik karaktere sahip malzemelerden beklenmektedir [Zhuo vd., 2018].

4.2.2. BNKBT Seramik Kompozisyonlarının Elektriksel Özellikleri

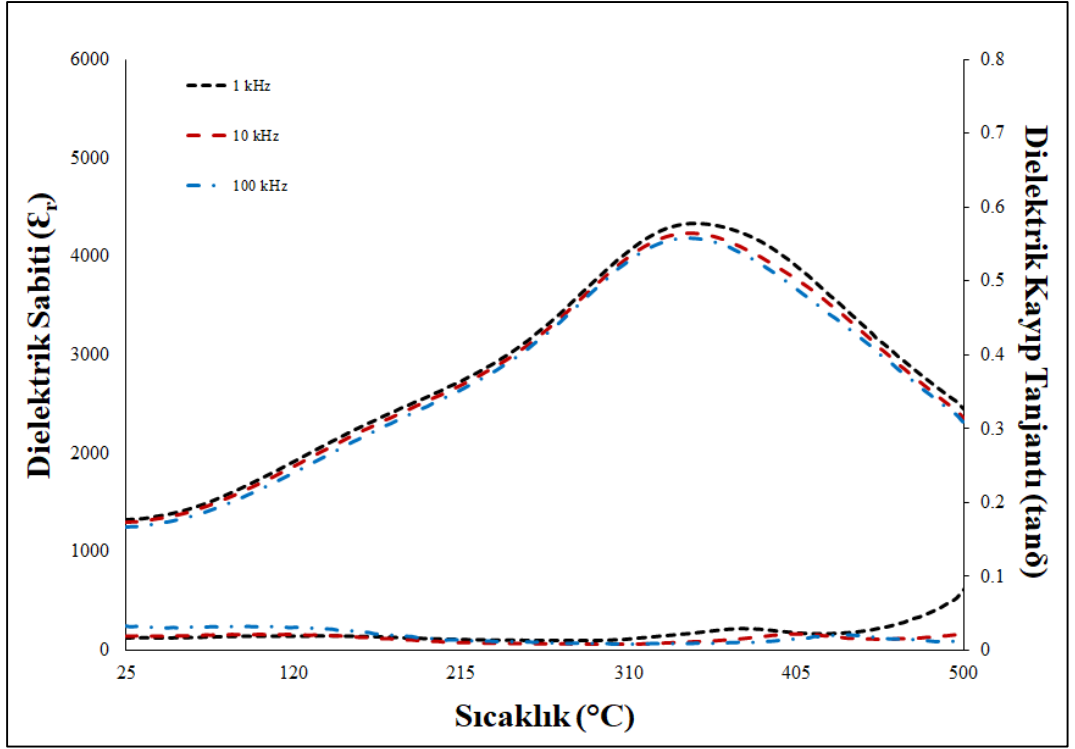
Dielektrik özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla katkısız ve molce %1 Nd, %1 Ce, %2,1 Ce, %2,7 Ce, %0,001 Gd, %0,01 Gd, %0,1 Gd, %0,5 Gd, %1 Gd ve %5 Gd katkılı BNKBT seramiklerin sıcaklığa bağlı olarak dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp tanjantı değerleri 25–500°C sıcaklık aralığında, 1 kHz, 10 kHz ve 100 kHz frekanslarında ölçülmüştür. Sıcaklığa bağlı olarak dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp tanjantı değerlerinin değişimini gösteren grafikler sırasıyla Şekil 4.39, 4.40, 4.41, 4.42, 4.43, 4.44, 4.45, 4.46, 4.47, 4.48 ve 4.49'da verilmiştir. Bu eğrilerdeki sıcaklığa bağlı olarak dielektrik sabiti değerlerinin değişiminden yararlanılarak Curie sıcaklığı tespit edilmiştir.



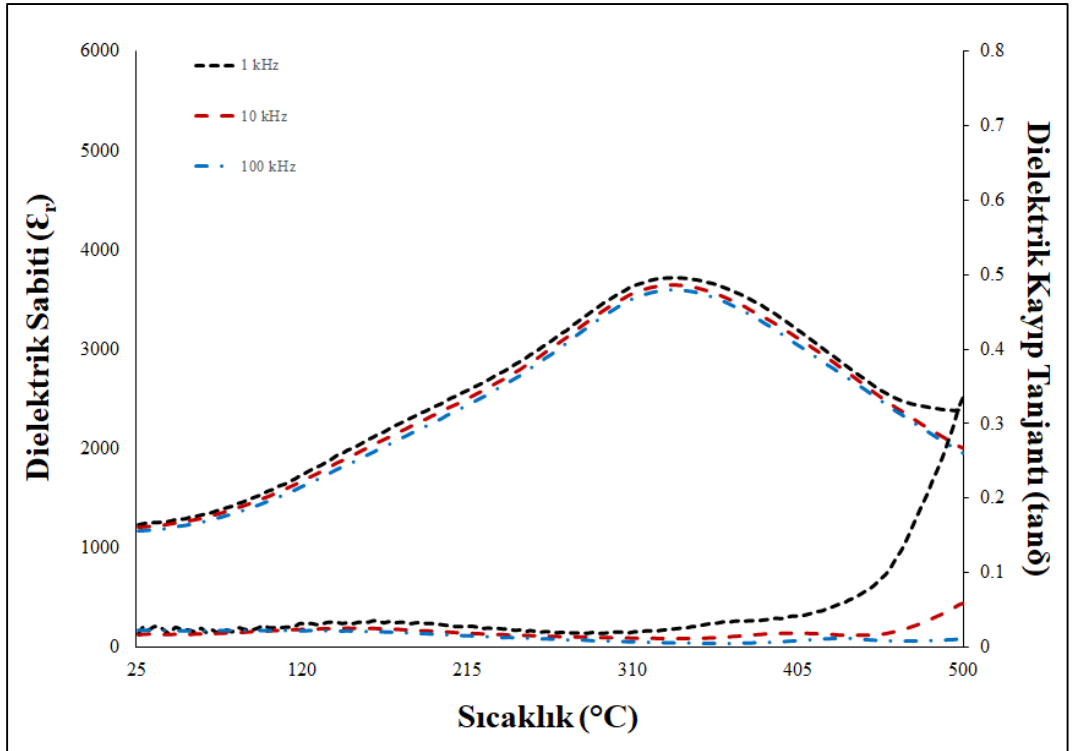
Şekil 4.39: Katkısız BNKBT seramiği için dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp tanjantı değerlerinin sıcaklık ve frekansa bağlı olarak değişimi.



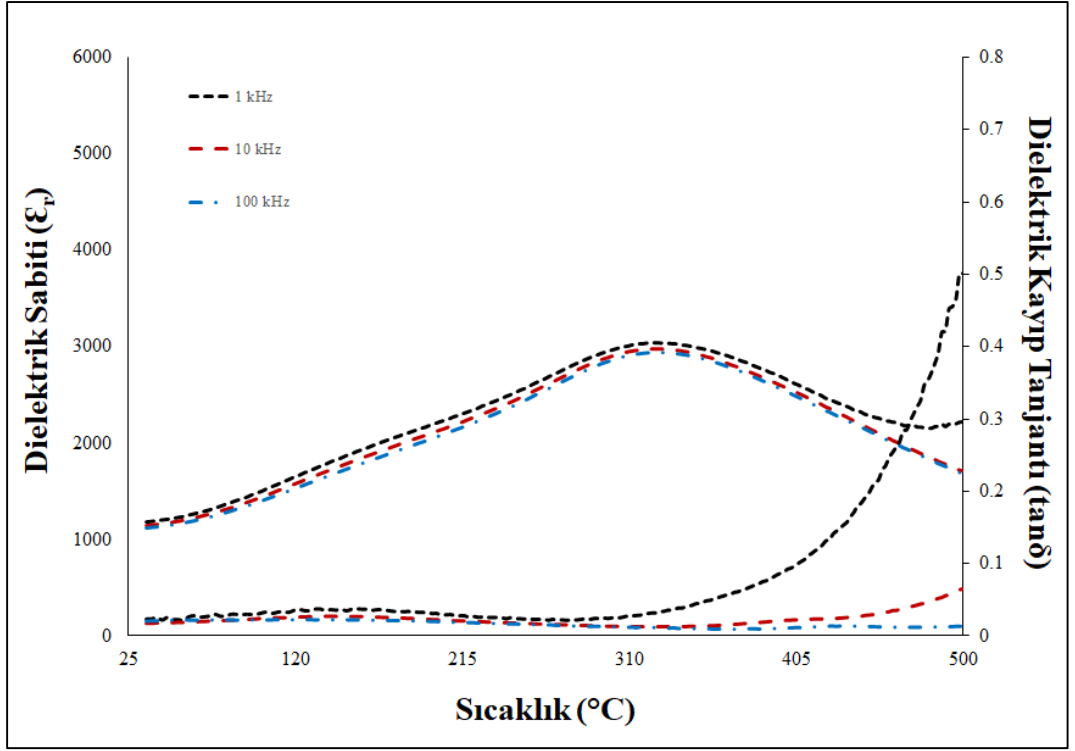
Şekil 4.40: %1 Nd katkılı BNKBT seramiği için dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp tanjantı değerlerinin sıcaklık ve frekansa bağlı olarak değişimi.



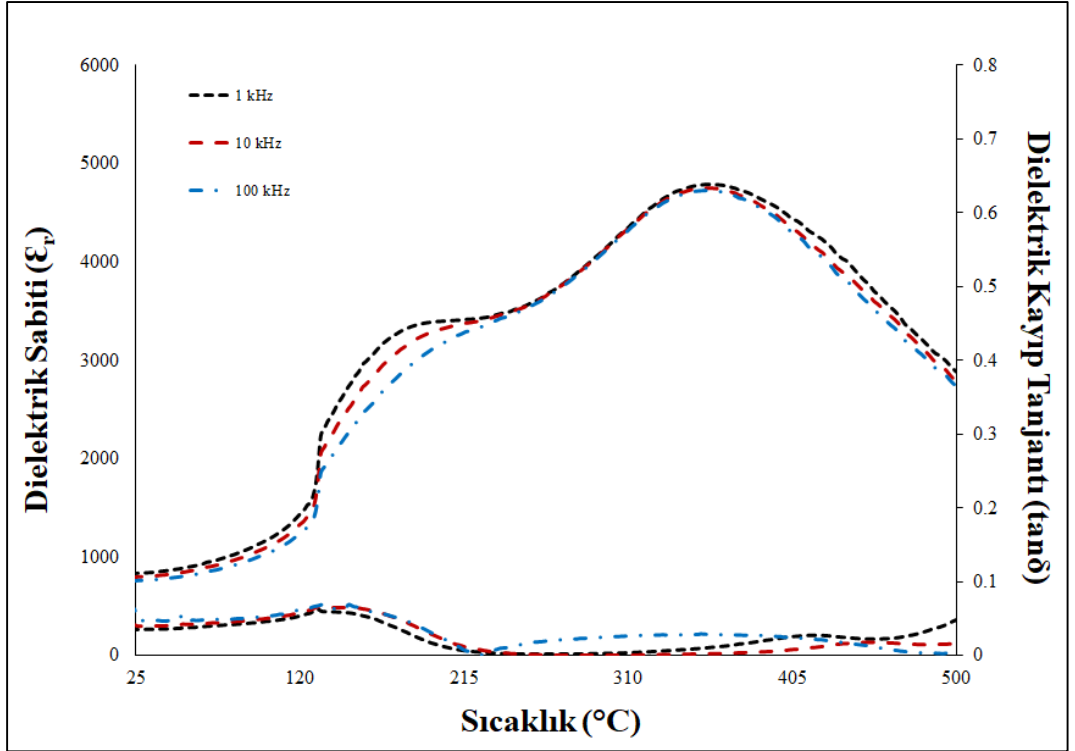
Şekil 4.41: %1 Ce katkılı BNKBT seramiği için dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp tanjantı değerlerinin sıcaklık ve frekansa bağlı olarak değişimi.



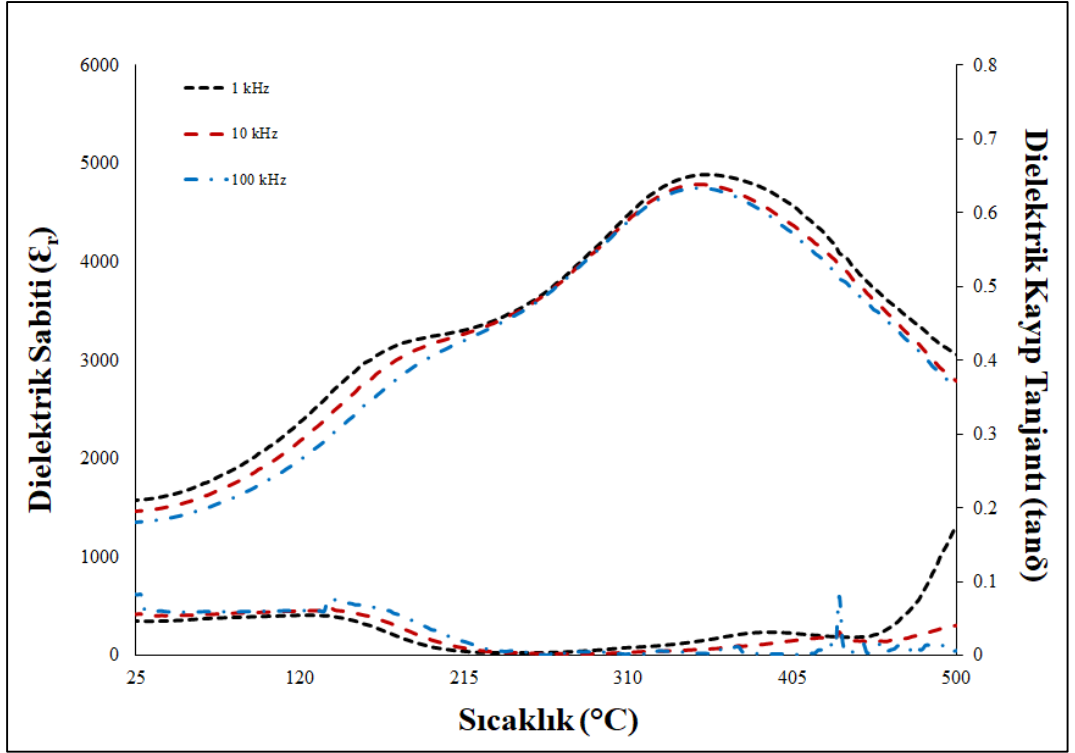
Şekil 4.42: %2,1 Ce katkılı BNKBT seramiği için dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp tanjantı değerlerinin sıcaklık ve frekansa bağlı olarak değişimi.



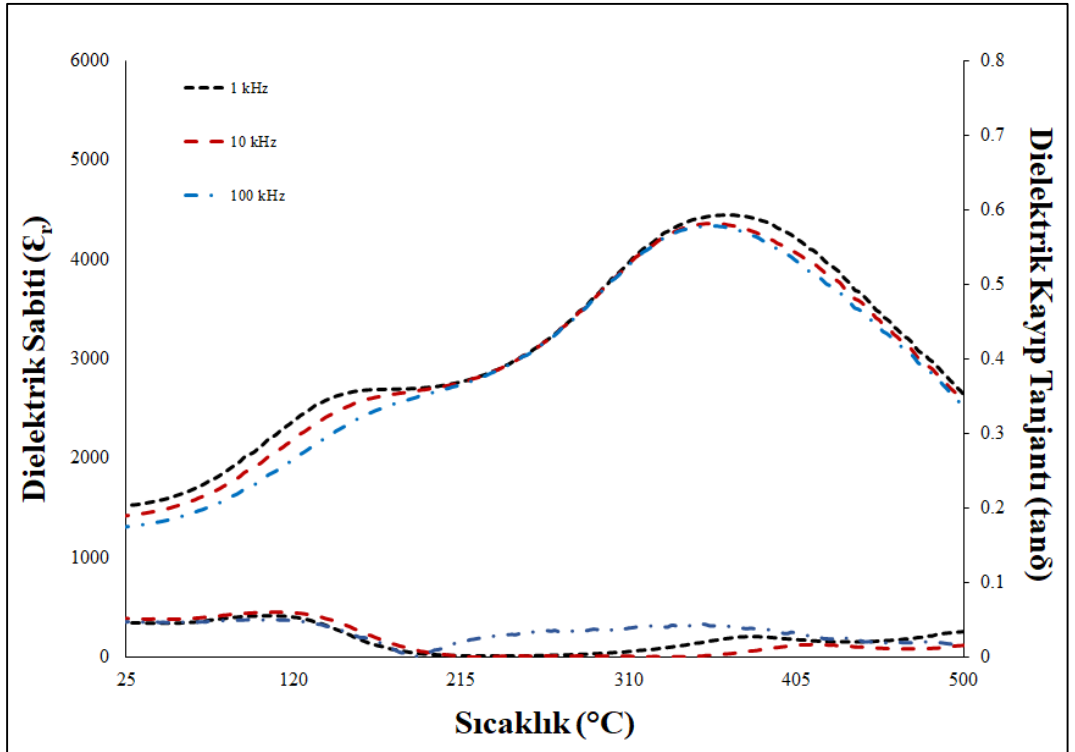
Şekil 4.43: %2,7 Ce katkılı BNKBT seramiği için dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp tanjantı değerlerinin sıcaklık ve frekansa bağlı olarak değişimi.



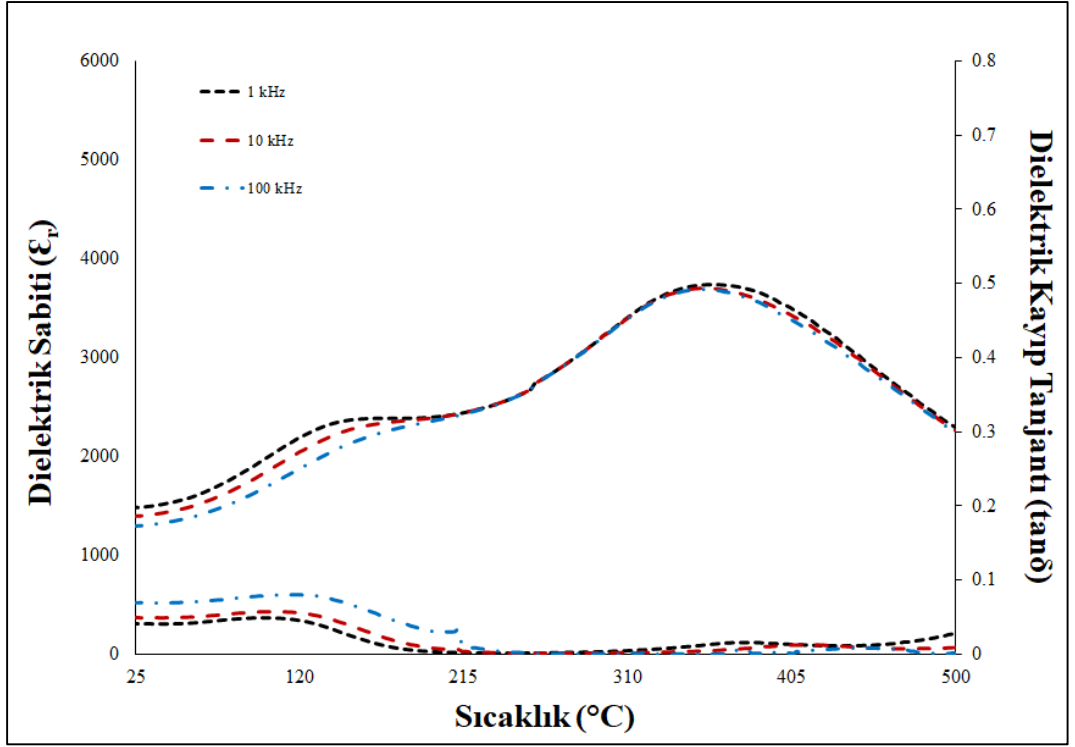
Şekil 4.44: %0,001 Gd katkılı BNKBT seramiği için dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp tanjantı değerlerinin sıcaklık ve frekansa bağlı olarak değişimi.



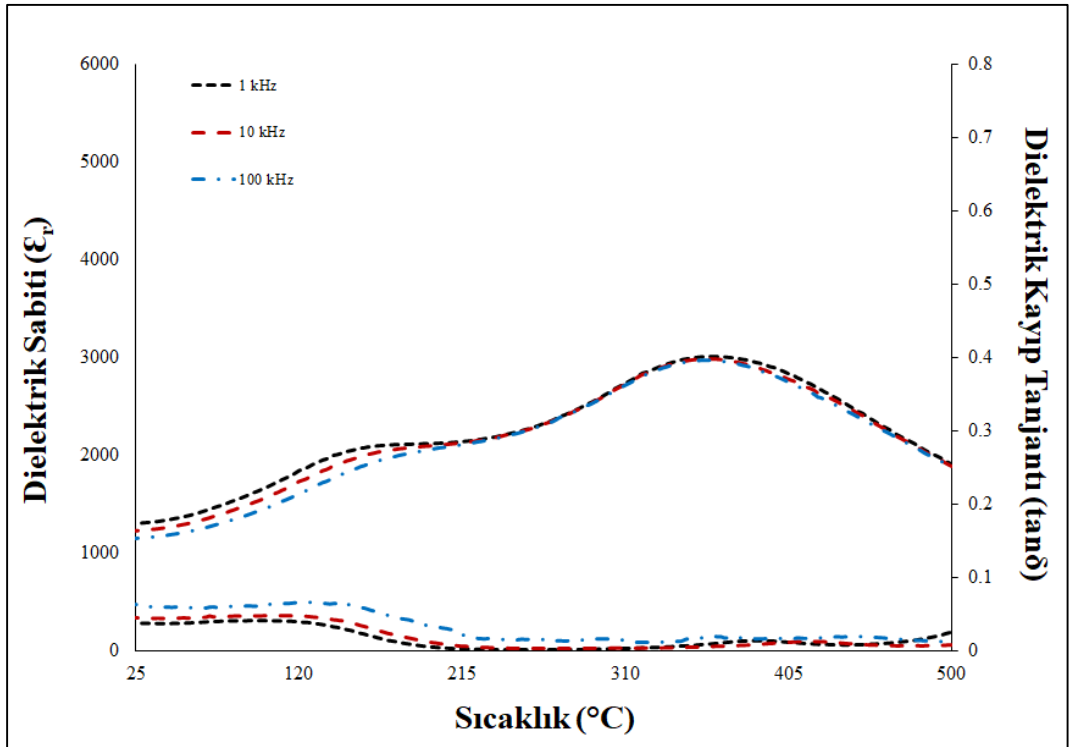
Şekil 4.45: %0,01 Gd katkılı BNKBT seramiği için dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp tanjantı değerlerinin sıcaklık ve frekansa bağlı olarak değişimi.



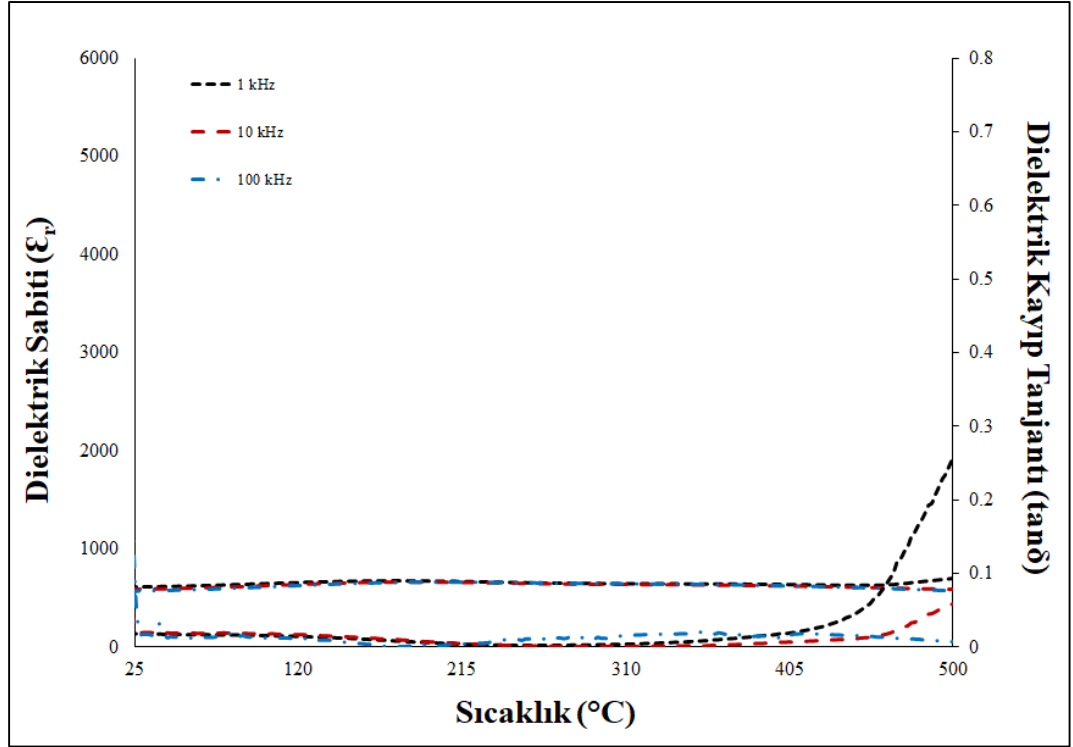
Şekil 4.46: %0,1 Gd katkılı BNKBT seramiği için dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp tanjantı değerlerinin sıcaklık ve frekansa bağlı olarak değişimi.



Şekil 4.47: %0,5 Gd katkılı BNKBT seramiği için dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp tanjantı değerlerinin sıcaklık ve frekansa bağlı olarak değişimi.

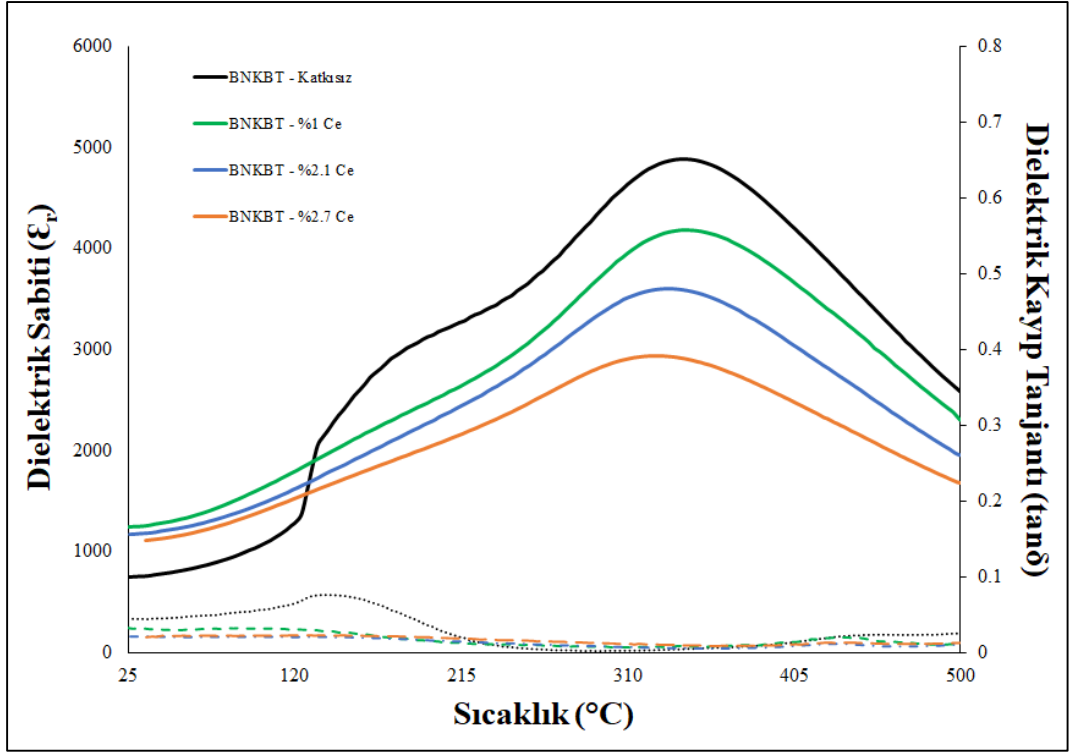


Şekil 4.48: %1 Gd katkılı BNKBT seramiği için dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp tanjantı değerlerinin sıcaklık ve frekansa bağlı olarak değişimi.

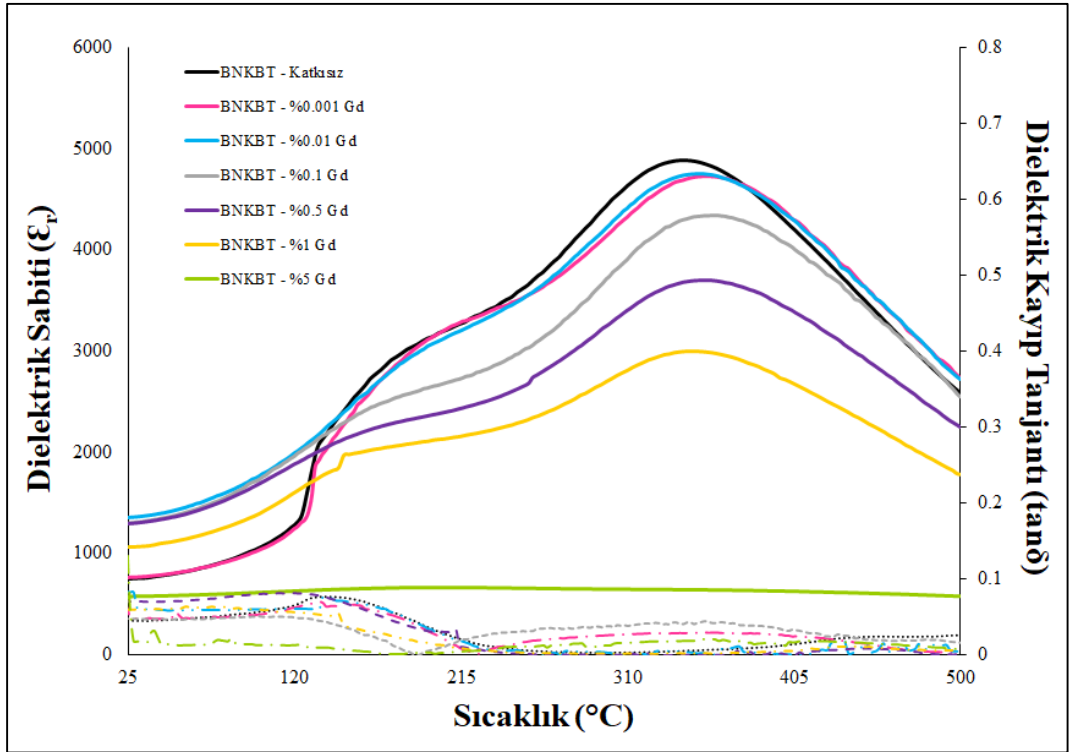


Şekil 4.49: %5 Gd katkılı BNKBT seramiği için dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp tanjantı değerlerinin sıcaklık ve frekansa bağlı olarak değişimi.

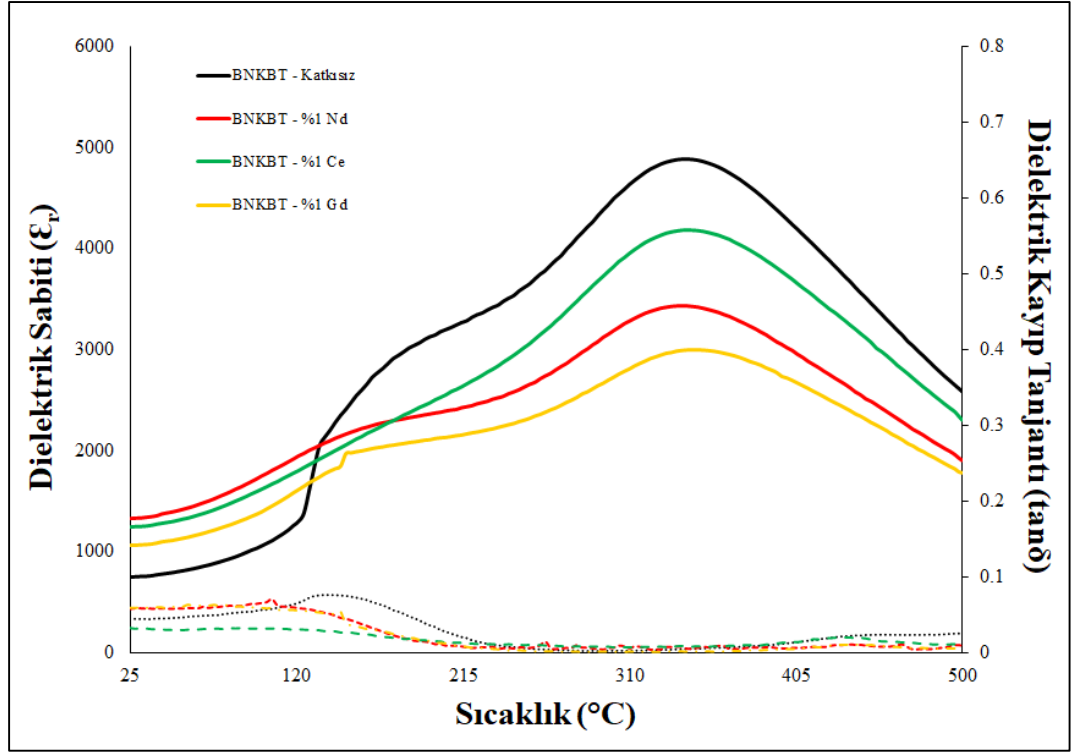
Katkısız ve Ce katkılı BNKBT seramikler; katkısız ve Gd katkılı BNKBT seramikler; katkısız ve molce %1 Nd, %1 Ce ve %1 Gd katkılı BNKBT seramiklerden 100 kHz’de sıcaklığa bağlı olarak alınan dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp tanjantı ölçümlerinin aynı grafikler üzerinde kıyaslamalı olarak gösterimleri sırasıyla Şekil 4.50, 4.51 ve 4.52’de görülmektedir. Tüm BNKBT seramik bileşimlerine ait 100 kHz’de ölçülen Curie sıcaklığı, oda sıcaklığındaki dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp tanjantı, maksimum dielektrik sabiti gibi dielektrik özellikler Tablo 4.3’te verilmiştir.



Şekil 4.50: Katkısız ve Ce katkılı BNKBT seramikler için dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp tanjantı değerlerinin 100 kHz’de sıcaklığa bağlı olarak değişimi.



Şekil 4.51: Katkısız ve Gd katkılı BNKBT seramikler için dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp tanjantı değerlerinin 100 kHz’de sıcaklığa bağlı olarak değişimi.



Şekil 4.52: Katkısız ve molce %1 Nd, %1 Ce ve %1 Gd katkılı BNKBT seramikler için dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp tanjantı değerlerinin 100 kHz’de sıcaklığa bağlı olarak değişimi.

Tablo 4.3: BNKBT seramik kompozisyonlarına ait 100 kHz’de ölçülen dielektrik özellikler.

Kompozisyon	Curie Sıcaklığı (°C)	Dielektrik Sabiti (ϵ_r)	Maksimum Dielektrik Sabiti	Dielektrik Kayıp Tanjantı ($\tan\delta$)
BNKBT - Katkısız	343	744	4885	0,043
BNKBT - %1 Nd	340	1326	3428	0,062
BNKBT - %1 Ce	343	1249	4187	0,031
BNKBT - %2,1 Ce	332	1170	3599	0,024
BNKBT - %2,7 Ce	327	1100	2938	0,022
BNKBT - %0,001 Gd	355	761	4732	0,063
BNKBT - %0,01 Gd	350	1350	4746	0,083
BNKBT - %0,1 Gd	360	1303	4333	0,052
BNKBT - %0,5 Gd	356	1293	3695	0,071
BNKBT - %1 Gd	346	1067	3000	0,064
BNKBT - %5 Gd	202	553	659	0,163

Katkısız BNKBT'ye farklı oranlarda yapılan nadir toprak elementi katkılarları ile 100 kHz'de ölçülen Curie sıcaklıkları çok fazla değişiklik göstermemiş, maksimum dielektrik sabiti değerleri azalmıştır. Şekil 4.50'ye bakıldığında, katkısız BNKBT'ye yapılan molce %1 Ce, %2,1 Ce ve %2,7 Ce katkılarının oda sıcaklığında ölçülen dielektrik sabiti değerini arttırdığı görülmektedir. Artan Ce oranı ile birlikte 100 kHz'de ölçülen Curie sıcaklığı, oda sıcaklığındaki dielektrik sabiti ve maksimum dielektrik sabiti değerleri azalmıştır. Katkısız seramik normal ferroelektrik karakter sergilerken Ce katkılı seramikler relaksör ve antiferroelektrik benzeri bir davranış göstermektedir. Daha düşük sıcaklıktaki dielektrik piki, polar olmayan relaksör benzeri faz ile bir arada bulunan ferroelektrik fazın tamamen relaksör faza geçişi ile ilgilidir ve muhtemelen bu faz geçişinin oda sıcaklığının altındaki daha da düşük sıcaklıklara kayması nedeniyle, daha düşük sıcaklıktaki dielektrik pikinin Ce katkılı seramiklerde kaybolduğu görülmektedir [Liu vd., 2016], [Silva Jr vd., 2016], [Gozuacik vd., 2021]. Ce katkılı seramikler arasındaki temel fark, artan Ce miktarı ile birlikte tüm sıcaklık rejimi boyunca dielektrik sabiti değerlerinde genel bir düşüşün meydana gelmiş olmasıdır.

Şekil 4.51'e bakıldığında, katkısız BNKBT'ye yapılan molce %0,001 Gd, %0,01 Gd, %0,1 Gd, %0,5 Gd ve %1 Gd katkılarının oda sıcaklığında ölçülen dielektrik sabiti değerini arttırdığı, %5 Gd katkılarının ise düşürdüğü görülmektedir. Oda sıcaklığındaki en yüksek dielektrik sabiti değeri, molce %0,01 Gd katkılı seramikte ölçülmüştür. Molce %0,001 Gd, %0,01 Gd ve %0,1 Gd katkılı seramikler normal ferroelektrik karakter sergilerken %0,5 Gd, %1 Gd ve %5 Gd katkılı seramikler ise relaksör ve antiferroelektrik benzeri bir davranış göstermektedir. Molce %0,01'den daha yüksek oranda yapılan Gd katkılarları maksimum dielektrik sabiti değerini düşürmüştür. Katkısız ve molce %0,001 Gd, %0,01 Gd, %0,1 Gd, %0,5 Gd ve %1 Gd katkılı seramiklerde, oda sıcaklığı ile 500°C arasında iki dielektrik anomalisi görülmektedir. Daha düşük sıcaklıktaki dielektrik piki, aynı zamanda depolarizasyon sıcaklığı (T_d) olarak da bilinir. Daha yüksek sıcaklıklardaki dielektrik piki, relaksör benzeri fazdan polar olmayan paraelektrik faza geçişle ilgilidir ve dielektrik sabitinin maksimumuna ulaştığı bu sıcaklık, T_m olarak bilinir [Liu vd., 2016], [Silva Jr vd., 2016], [Gozuacik vd., 2021]. Daha düşük sıcaklıktaki faz geçişi için, katkısız ve molce %0,001 Gd, %0,01 Gd, %0,1 Gd, %0,5 Gd ve %1 Gd katkılı seramiklerde frekansa

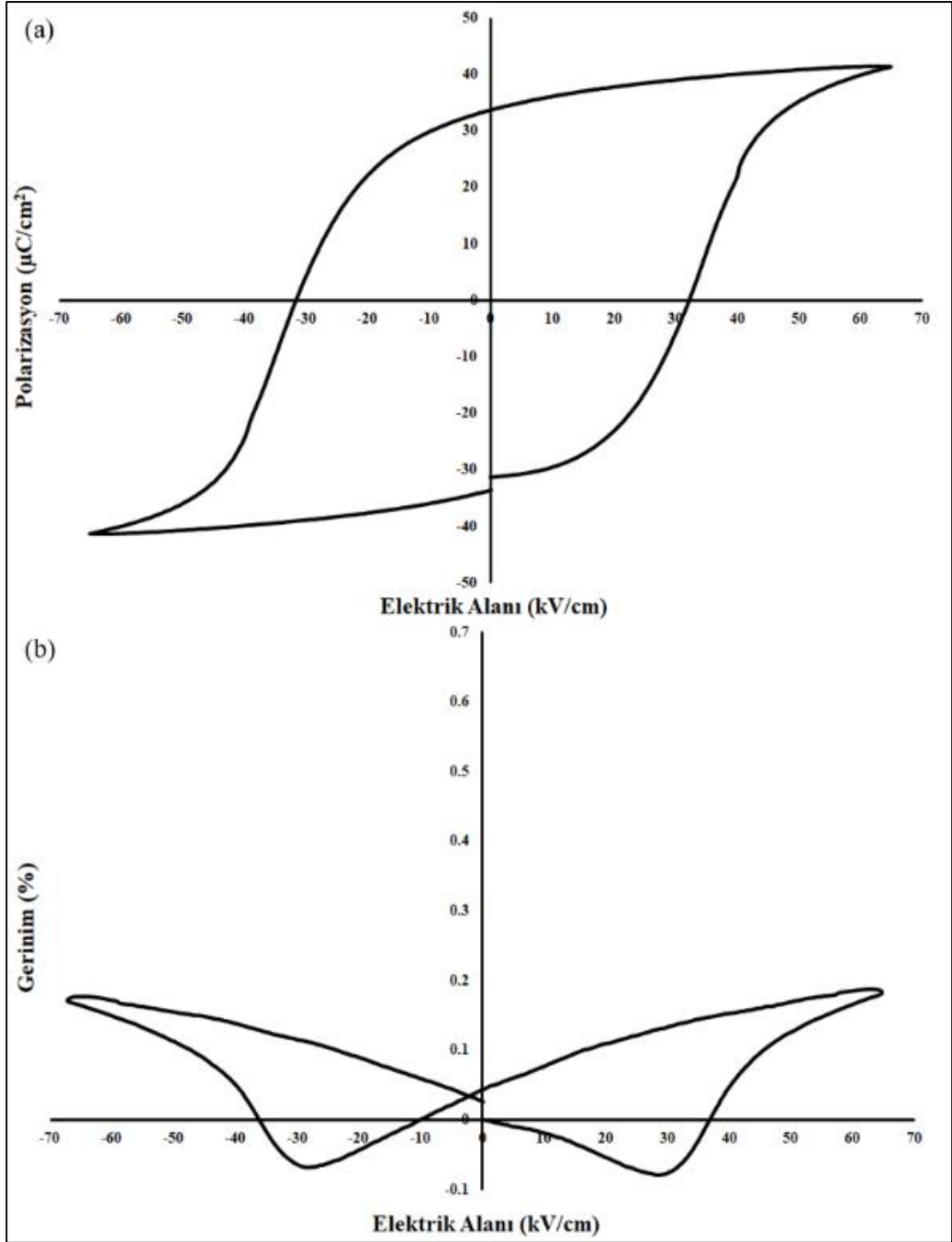
bağımlı bir dielektrik davranış gözlemlenmekte, bu durum da relaksör ferroelektrik benzeri bir davranışı işaret etmektedir [Li vd., 2014].

Şekil 4.52'ye bakıldığında, katkısız BNKBT'ye molce %1 oranında yapılan Nd, Ce ve Gd katkılarının oda sıcaklığında ölçülen dielektrik sabiti değerini arttırdığı, maksimum dielektrik sabiti değerini ise düşürdüğü görülmektedir. Molce %1 oranında yapılan katkılmalarda, Curie sıcaklığında çok fazla bir değişiklik olmamıştır. Katkısız seramikte, 25 - 500°C sıcaklık aralığında her iki dielektrik piki de görülmekte iken molce %1 nadir toprak elementi katkılı seramiklerde ise daha düşük sıcaklıktaki dielektrik pikleri görülmemekte, sadece daha yüksek sıcaklıklardaki dielektrik pikleri görülmektedir. Oda sıcaklığındaki en yüksek dielektrik sabiti değeri, Nd katkılı seramikte ölçülmüştür.

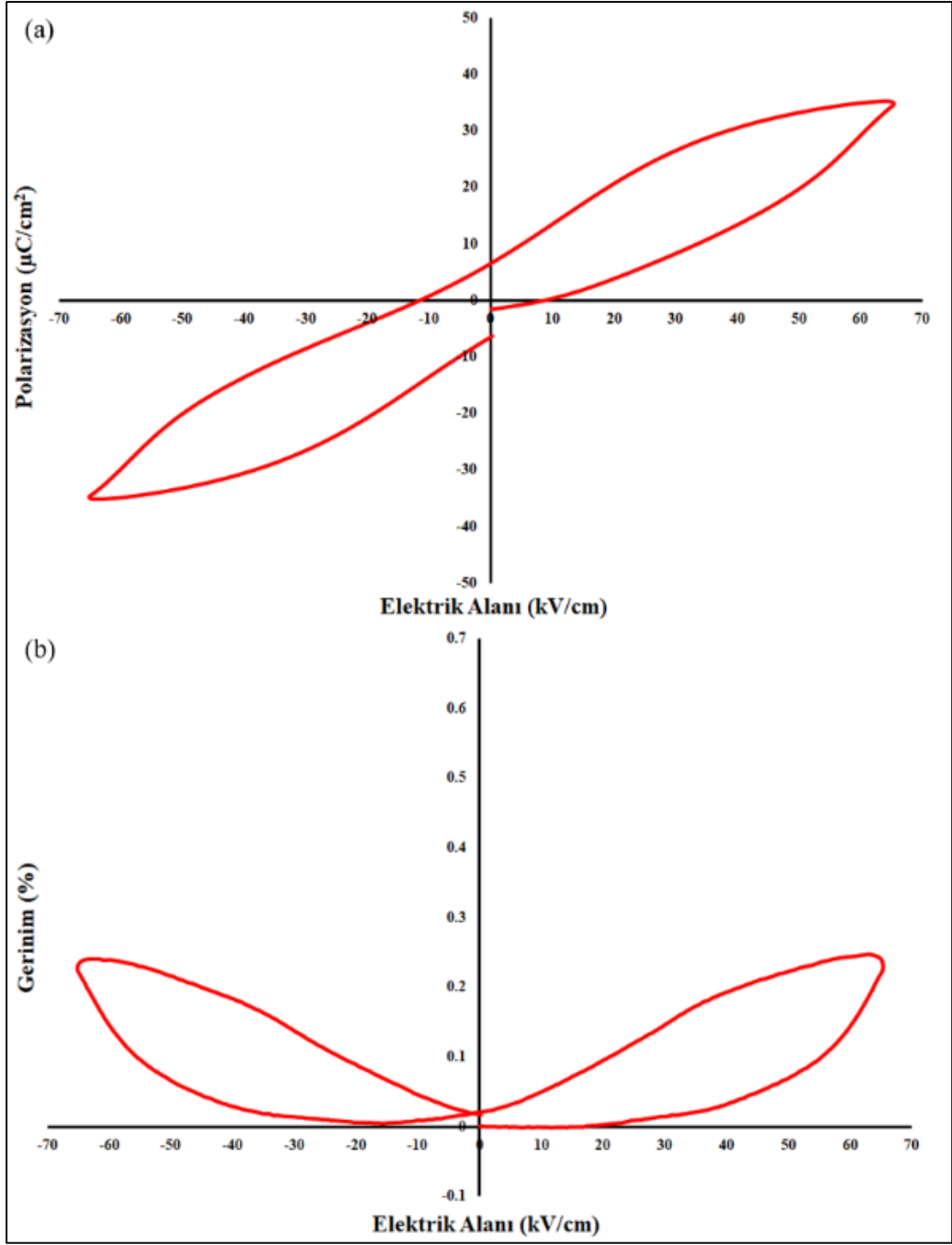
Tez çalışması kapsamında ferroelektrik ve piezoelektrik özelliklerinin tespit edilebilmesi amacıyla katkısız ve molce %1 Nd, %1 Ce, %2,1 Ce, %2,7 Ce, %0,001 Gd, %0,01 Gd, %0,1 Gd, %0,5 Gd, %1 Gd ve %5 Gd katkılı BNKBT seramiklerden oda sıcaklığında, 65 kV/cm'de, 400 ms periyotta bipolar P-E histerezis ölçümleri, bipolar ve unipolar S-E gerinim-elektrik alan ölçümleri alınmıştır. Bu ölçümler yardımıyla her bir kompozisyon için P_{max} , P_r , E_c ve maksimum gerinim (%) değerleri hesaplanmıştır. Tüm BNKBT seramik kompozisyonları için gerçekleştirilen bipolar polarizasyon-elektrik alan histerezis ve gerinim-elektrik alan ölçümlerine ait grafikler sırasıyla Şekil 4.53, 4.54, 4.55, 4.56, 4.57, 4.58, 4.59, 4.60, 4.61, 4.62 ve 4.63'te verilmiştir. Tüm BNKBT seramik kompozisyonları için gerçekleştirilen unipolar gerinim-elektrik alan ölçümlerine ait grafikler de yine sırasıyla Şekil 4.64, 4.65, 4.66, 4.67, 4.68, 4.69, 4.70, 4.71, 4.72, 4.73 ve 4.74'te verilmiştir.

P-E histerezis döngülerine bakıldığında, katkısız BNKBT'ye yapılan molce %1 Nd, %1 Ce, %2,1 Ce, %2,7 Ce, %0,01 Gd, %0,1 Gd, %0,5 Gd, %1 Gd ve %5 Gd katkılarında, kalıntı polarizasyon ve zorlayıcı elektrik alan değerlerinin azaldığı görülmektedir. Molce %0,1 Gd katkılması hariç, katkısız BNKBT'ye farklı oranlarda yapılan farklı nadir toprak elementi katkılarını maksimum polarizasyon değerini azaltmıştır. Farklı oranlarda Ce katkılı BNKBT seramiklerde Ce oranının artması ile birlikte maksimum polarizasyon ve kalıntı polarizasyon değerlerinde düşüş meydana gelmiştir. Farklı oranlarda Gd katkılı BNKBT seramiklerde Gd oranının artması ile birlikte maksimum polarizasyon, kalıntı polarizasyon ve zorlayıcı elektrik alan değerlerinde genel olarak bir düşüş gerçekleşmiştir. Katkısız BNKBT'ye yapılan

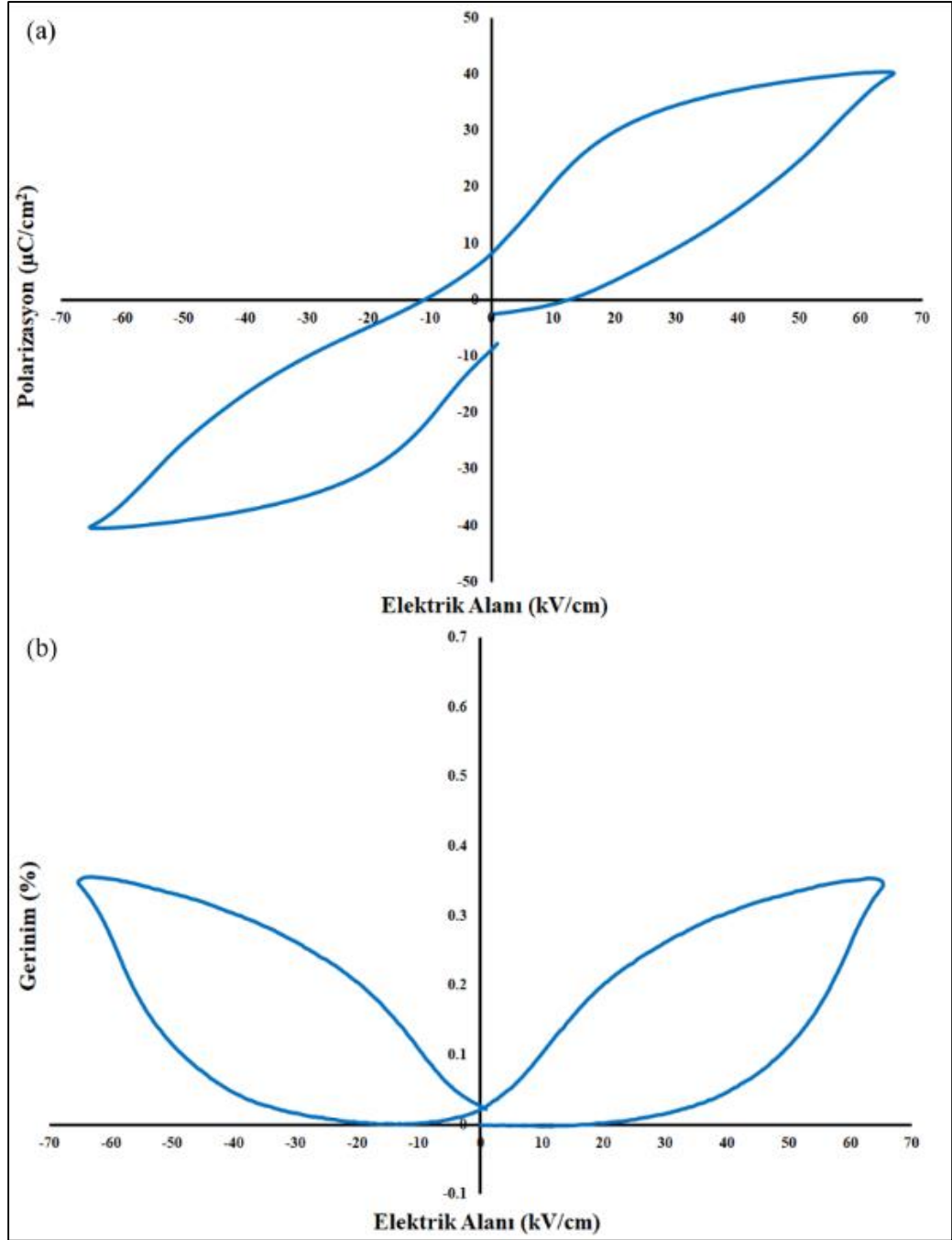
molce %1 Nd, %1 Ce, %2,1 Ce, %2,7 Ce, %0,5 Gd, %1 Gd ve %5 Gd katkılamalarında daha ince ve eğimli histerezis döngüleri ortaya çıkmakta, dolayısıyla histerezis kayıpları da azalmaktadır. S-E gerinim-elektrik alan eğrilerine bakıldığında, en yüksek gerinim miktarının molce %0,5 Gd katkılı seramikte elde edildiği görülmektedir. Katkısız BNKBT'ye yapılan molce %1 Nd, %1 Ce, %2,1 Ce, %0,001 Gd, %0,01 Gd, %0,1 Gd ve %1 Gd katkılamalarında daha yüksek gerinim miktarları elde edilmekte iken molce %2,7 Ce ve %5 Gd katkılamaları maksimum yüzde gerinim miktarını azaltmıştır. Farklı oranlarda Ce katkılı BNKBT seramiklerde Ce oranının artması ile birlikte maksimum yüzde gerinim miktarı önemli ölçüde düşüş göstermektedir. Farklı oranlarda Gd katkılı BNKBT seramiklerde Gd oranının artması ile birlikte molce %0,5 Gd'ye kadar gerinim miktarı genel olarak artış göstermekte iken %0,5 Gd'den daha yüksek oranlardaki katkılama için ise gerinim miktarında düşüş meydana gelmektedir.



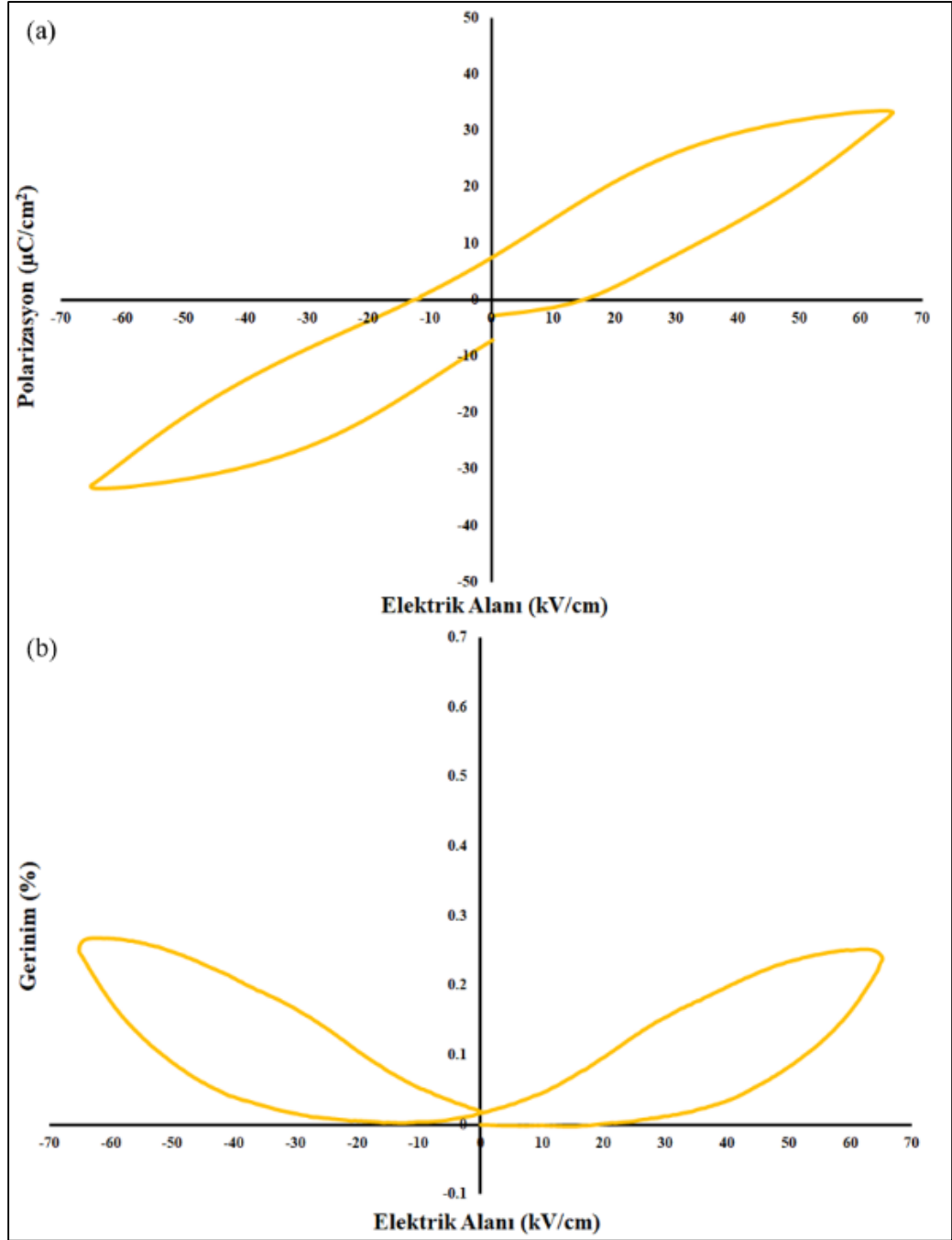
Şekil 4.53: Katkısız BNKBT seramiğine ait a) P-E histerezis ve b) S-E gerinim-elektrik alan ölçümleri.



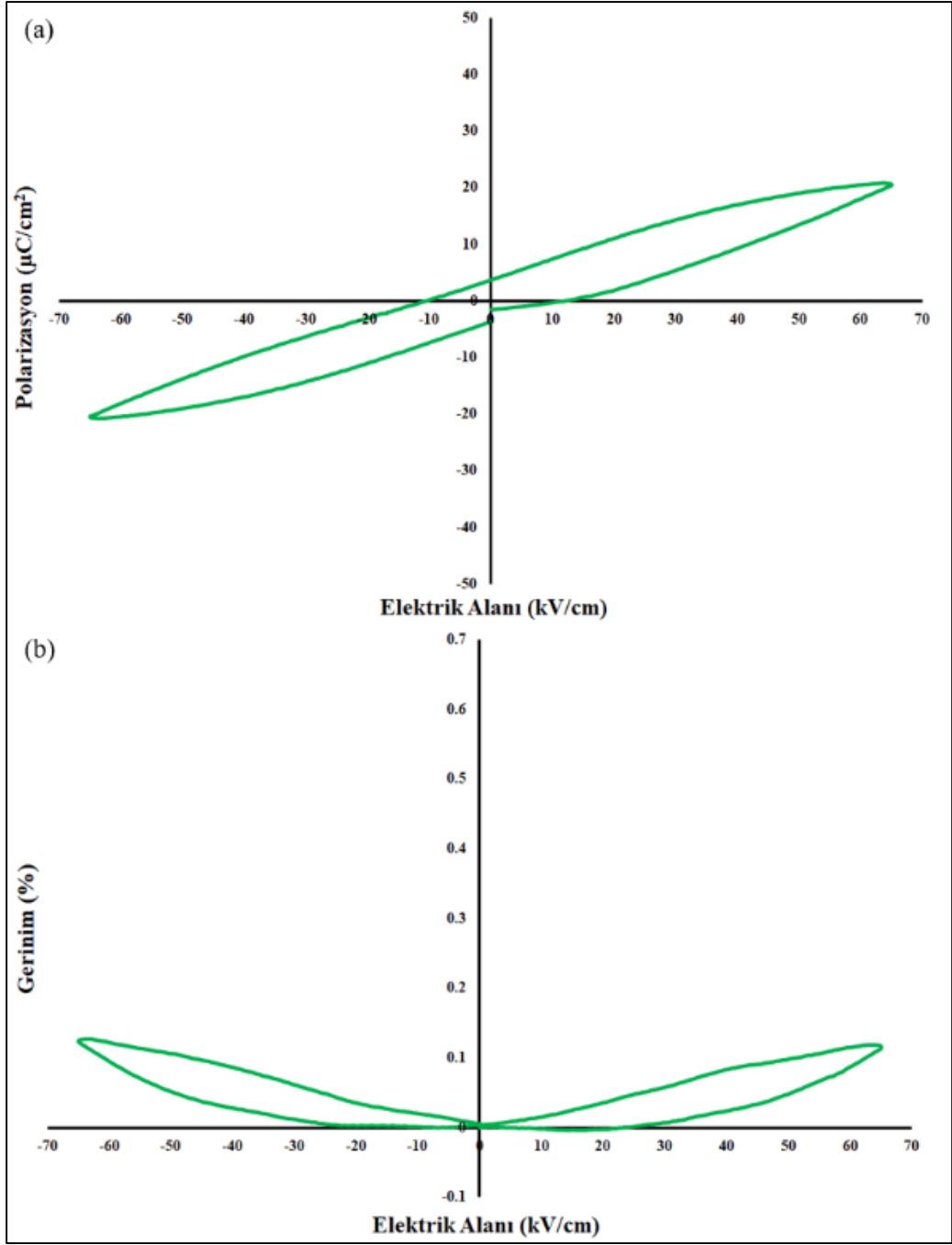
Şekil 4.54: %1 Nd katkılı BNKBT seramiğine ait a) P-E histerezis ve b) S-E gerinim-elektrik alan ölçümleri.



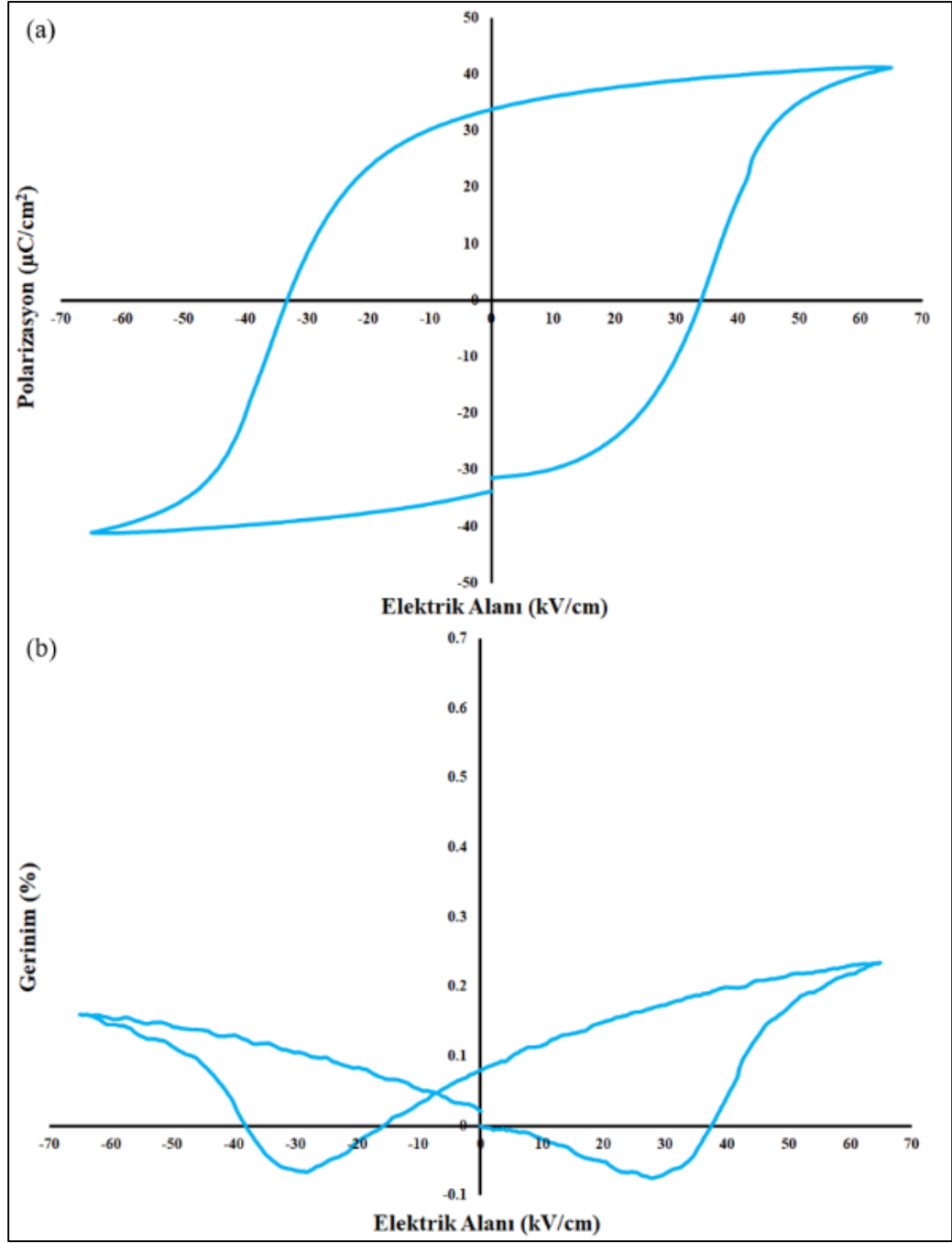
Şekil 4.55: %1 Ce katkılı BNKBT seramiğine ait a) P-E histerezis ve b) S-E gerinim-elektrik alan ölçümleri.



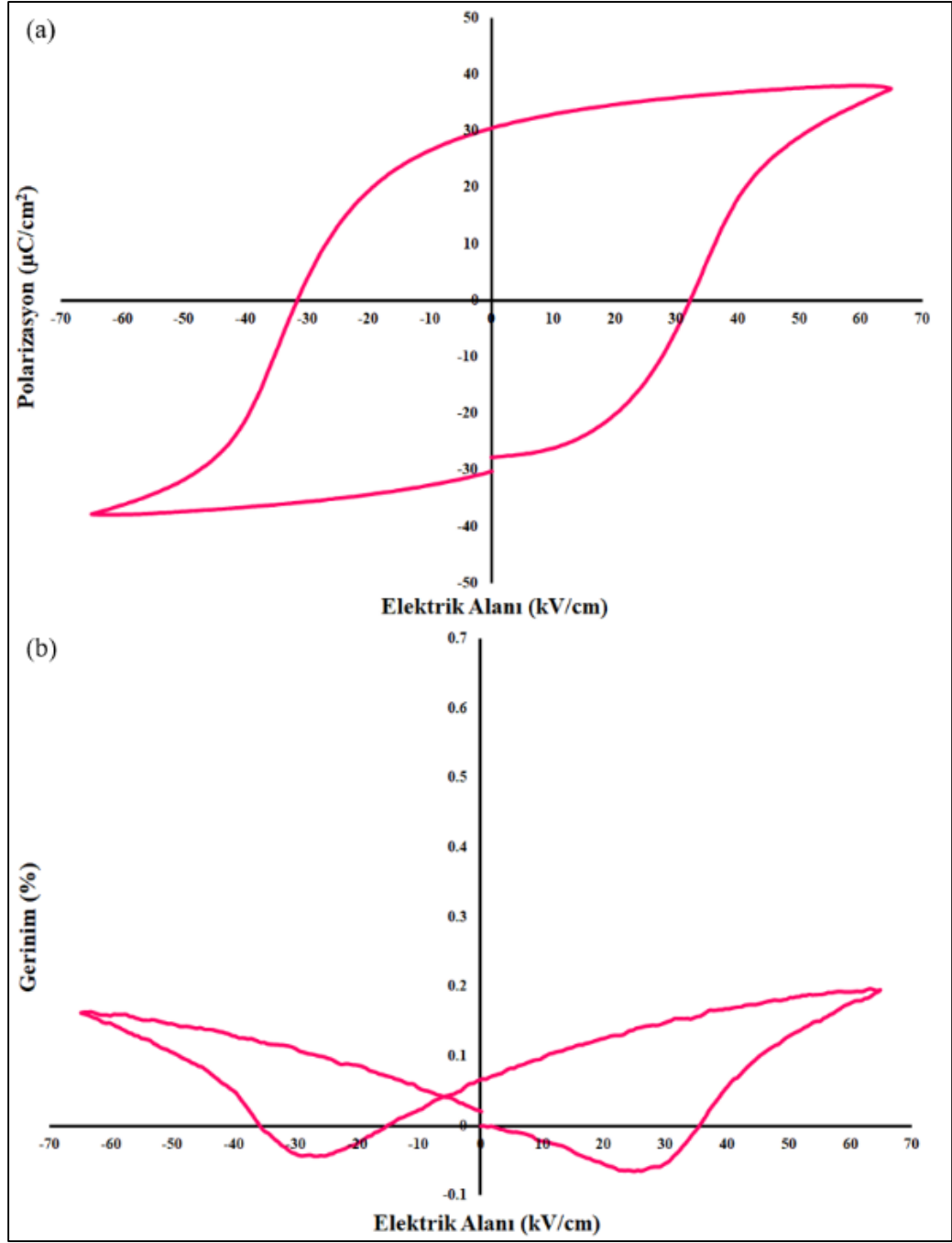
Şekil 4.56: %2,1 Ce katkılı BNKBT seramiğine ait a) P-E histerezis ve b) S-E gerinim-elektrik alan ölçümleri.



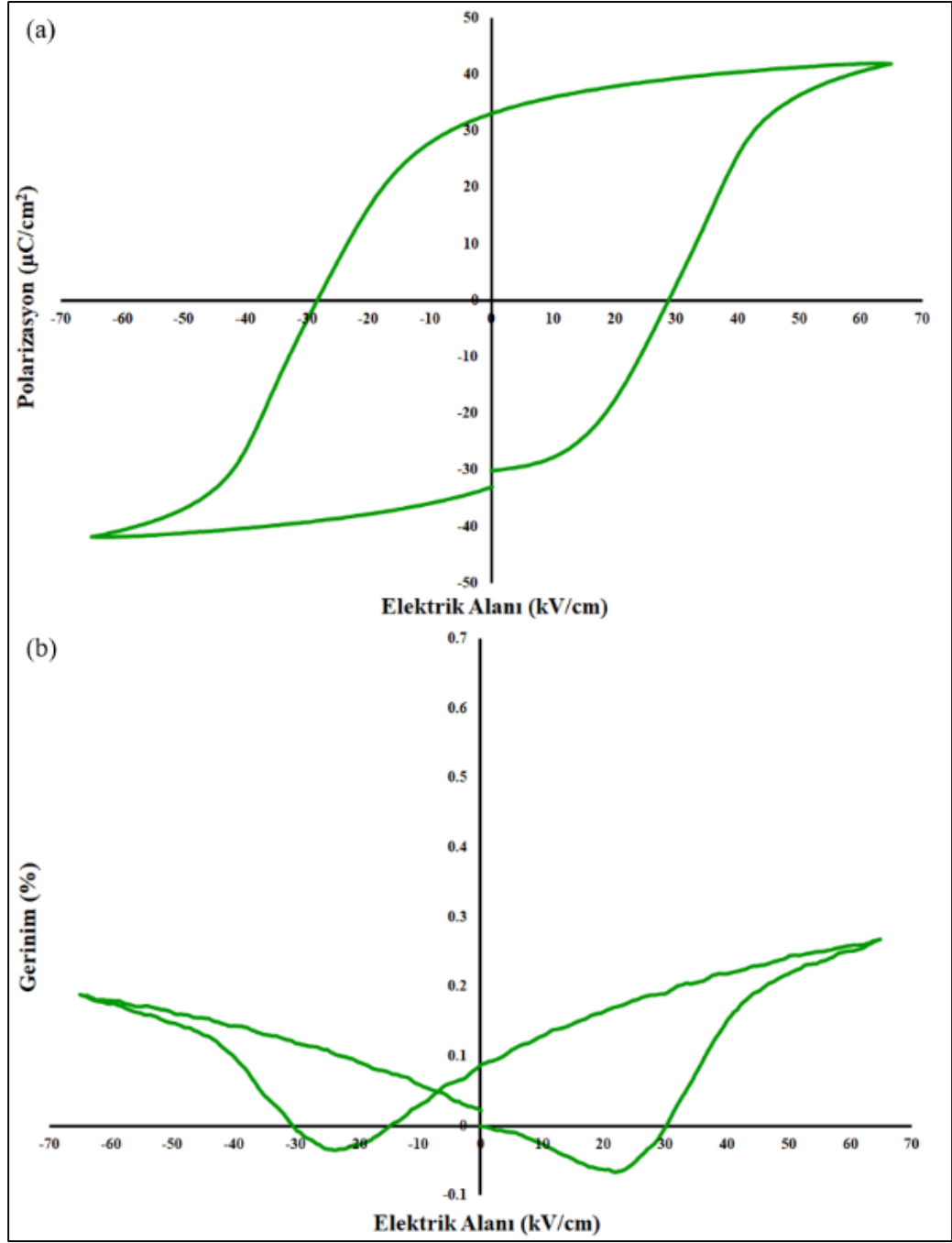
Şekil 4.57: %2,7 Ce katkılı BNKBT seramiğine ait a) P-E histerezis ve b) S-E gerinim-elektrik alan ölçümleri.



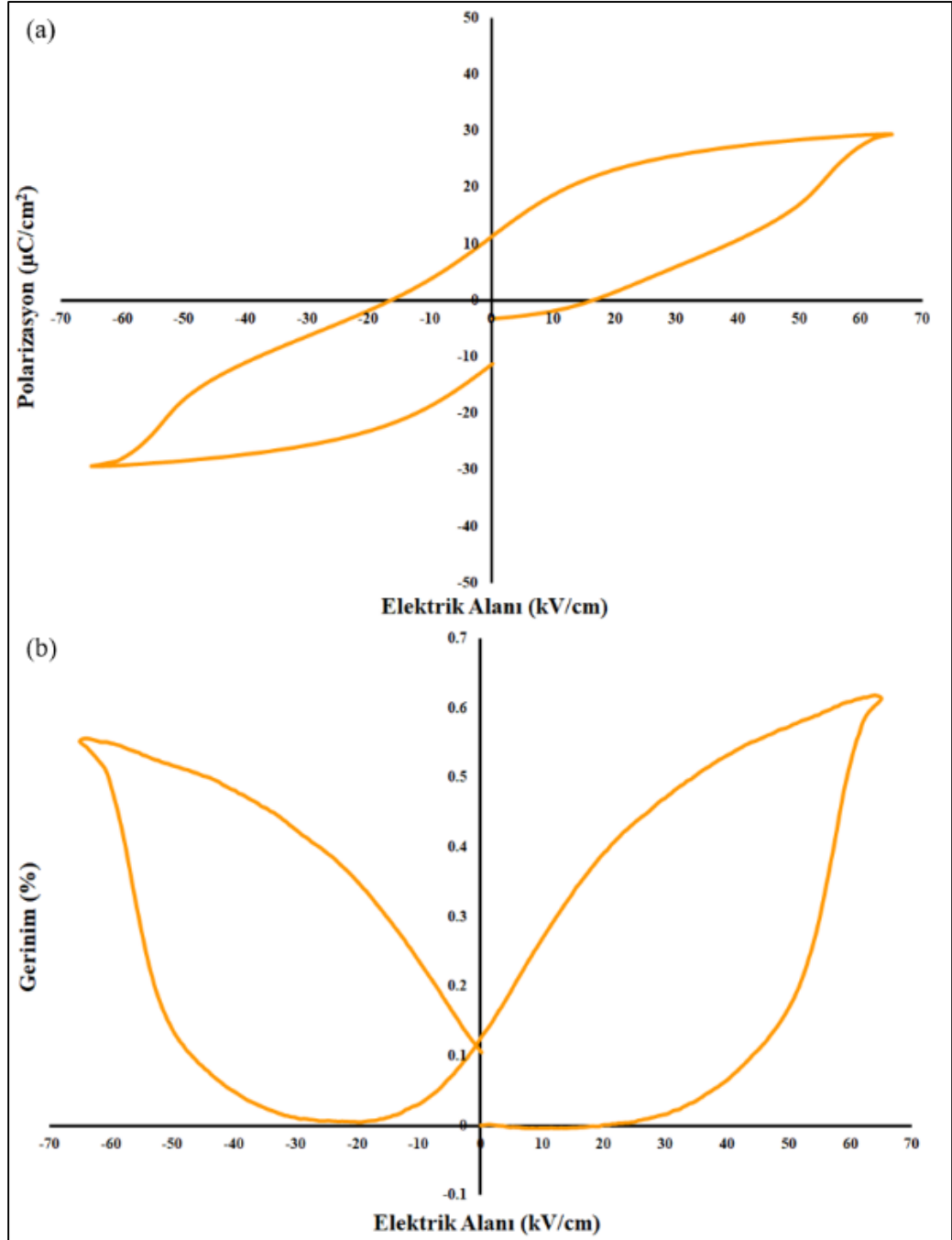
Şekil 4.58: %0,001 Gd katkılı BNKBT seramiğine ait a) P-E histerezis ve b) S-E gerinim-elektrik alan ölçümleri.



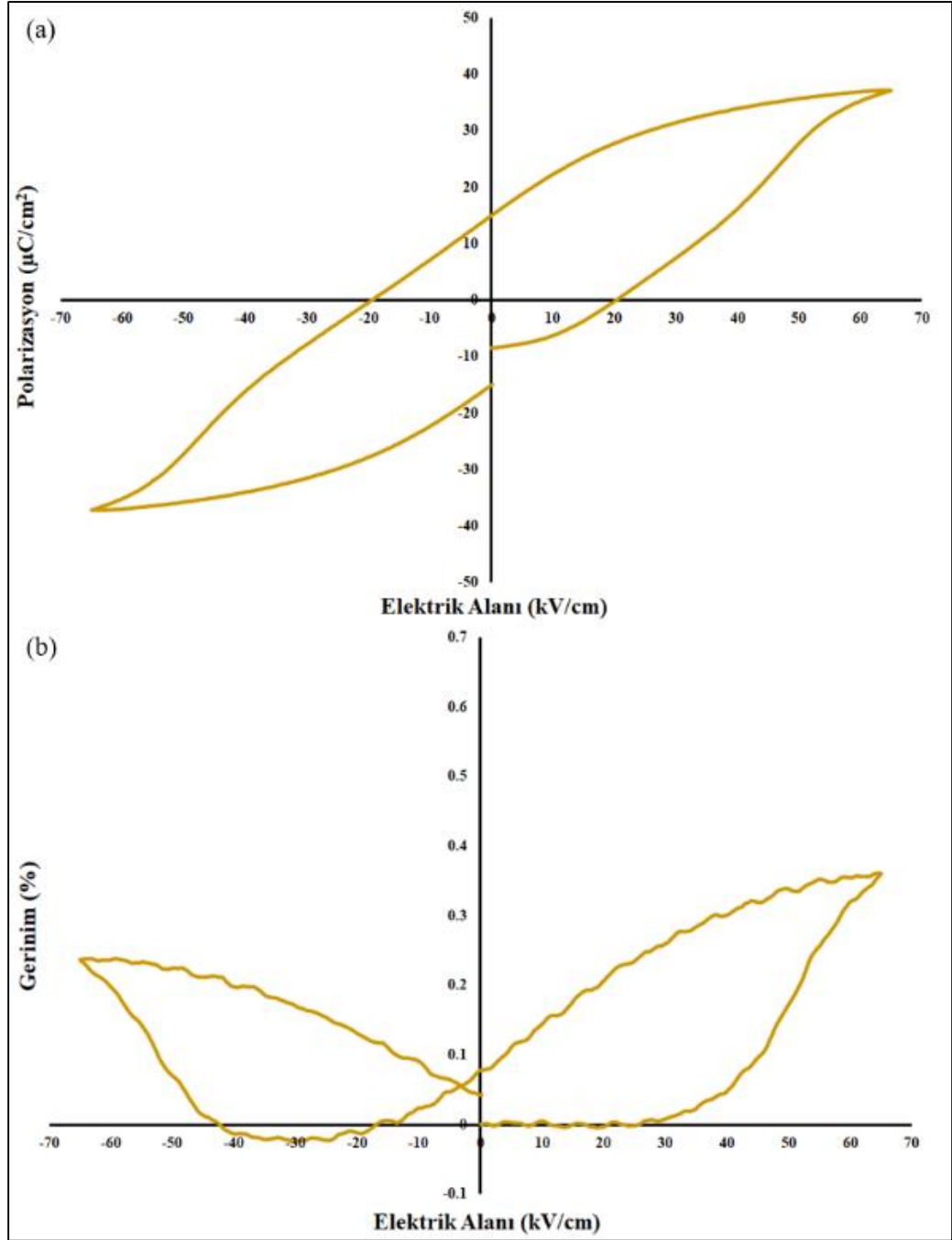
Şekil 4.59: %0,01 Gd katkılı BNKBT seramiğine ait a) P-E histerezis ve b) S-E gerinim-elektrik alan ölçümleri.



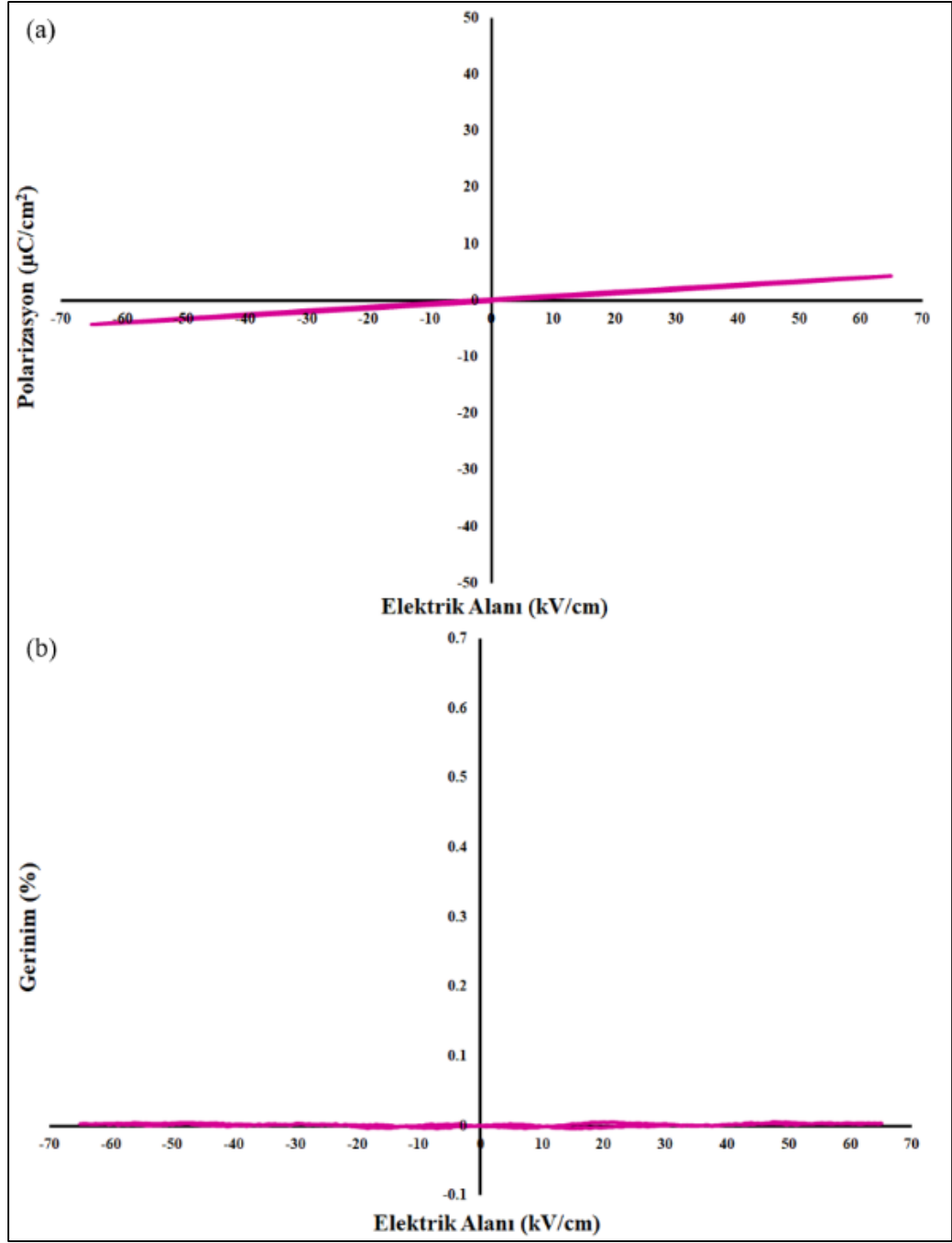
Şekil 4.60: %0,1 Gd katkılı BNKBT seramiğine ait a) P-E histerezis ve b) S-E gerinim-elektrik alan ölçümleri.



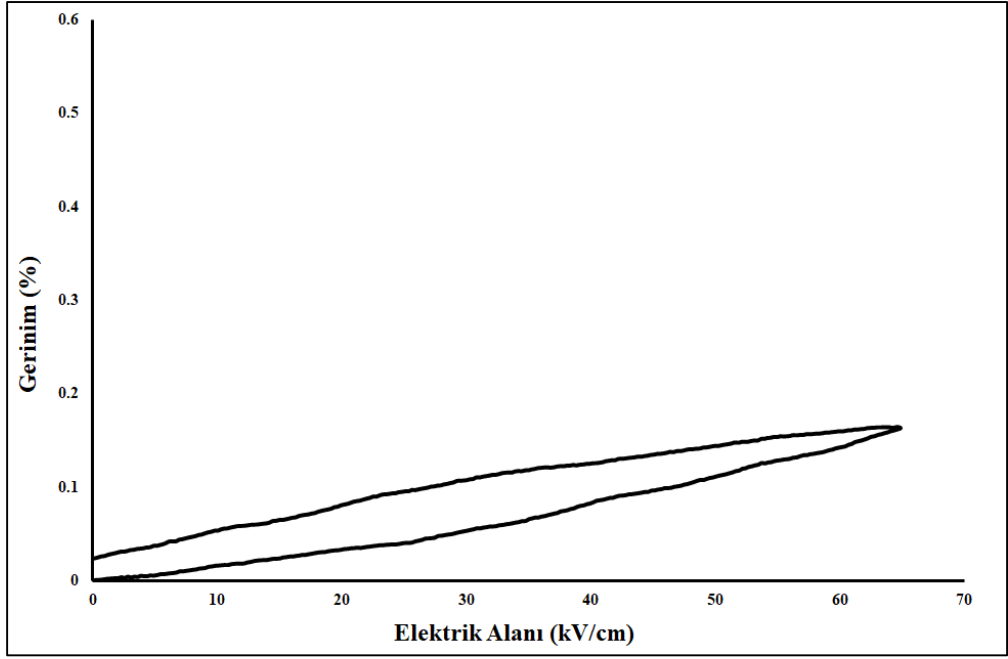
Şekil 4.61: %0,5 Gd katkılı BNKBT seramiğine ait a) P-E histerezis ve b) S-E gerinim-elektrik alan ölçümleri.



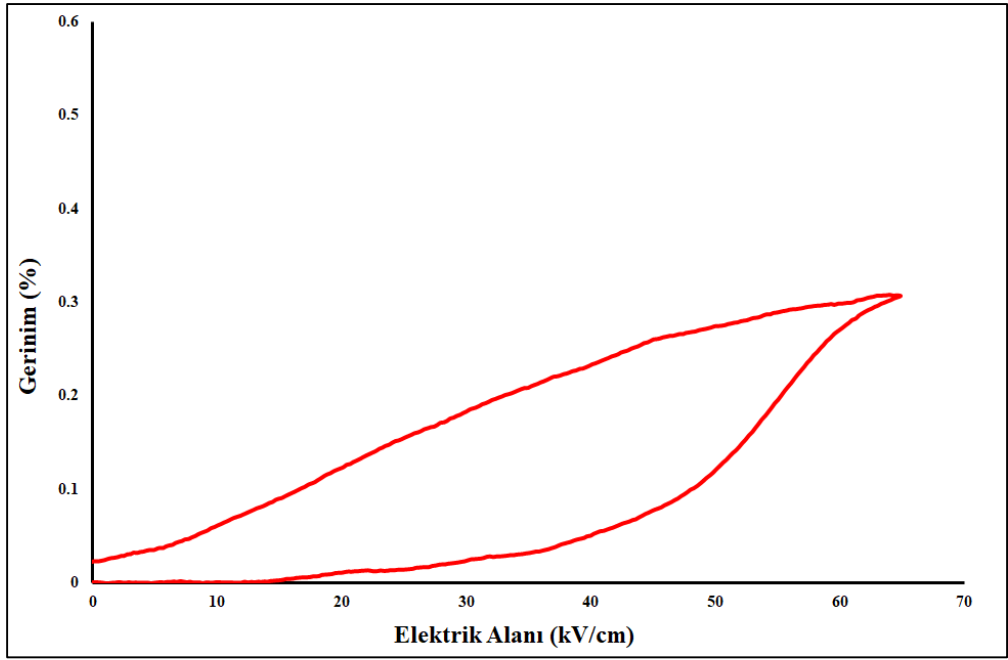
Şekil 4.62: %1 Gd katkılı BNKBT seramiğine ait a) P-E histerezis ve b) S-E gerinim-elektrik alan ölçümleri.



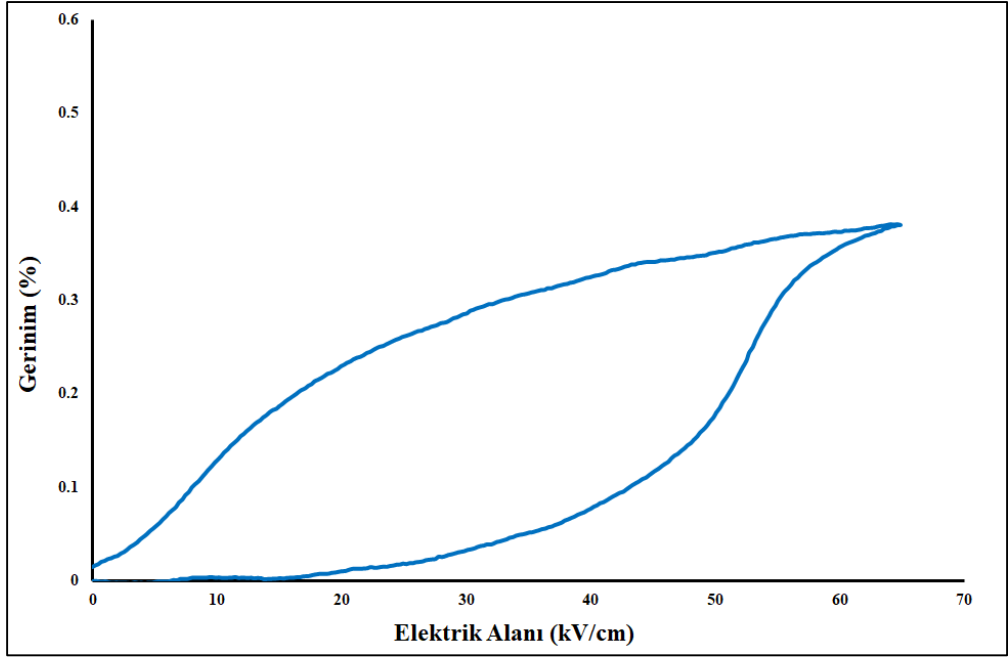
Şekil 4.63: %5 Gd katkılı BNKBT seramiğine ait a) P-E histerezis ve b) S-E gerinim-elektrik alan ölçümleri.



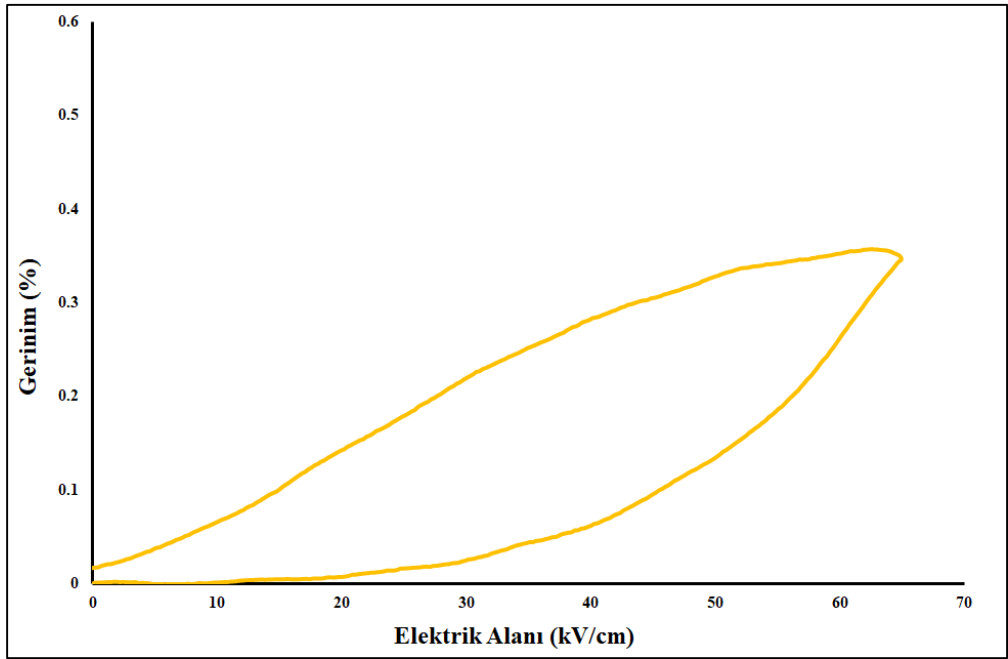
Şekil 4.64: Katkısız BNKBT seramiğine ait unipolar gerinim-elektrik alan ölçümü.



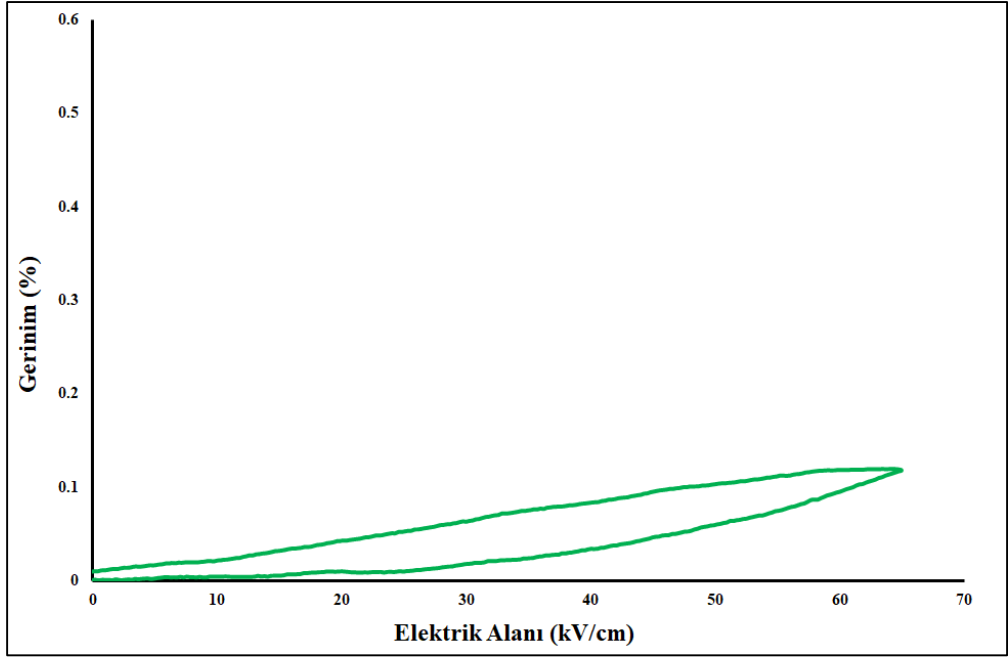
Şekil 4.65: %1 Nd katkılı BNKBT seramiğine ait unipolar gerinim-elektrik alan ölçümü.



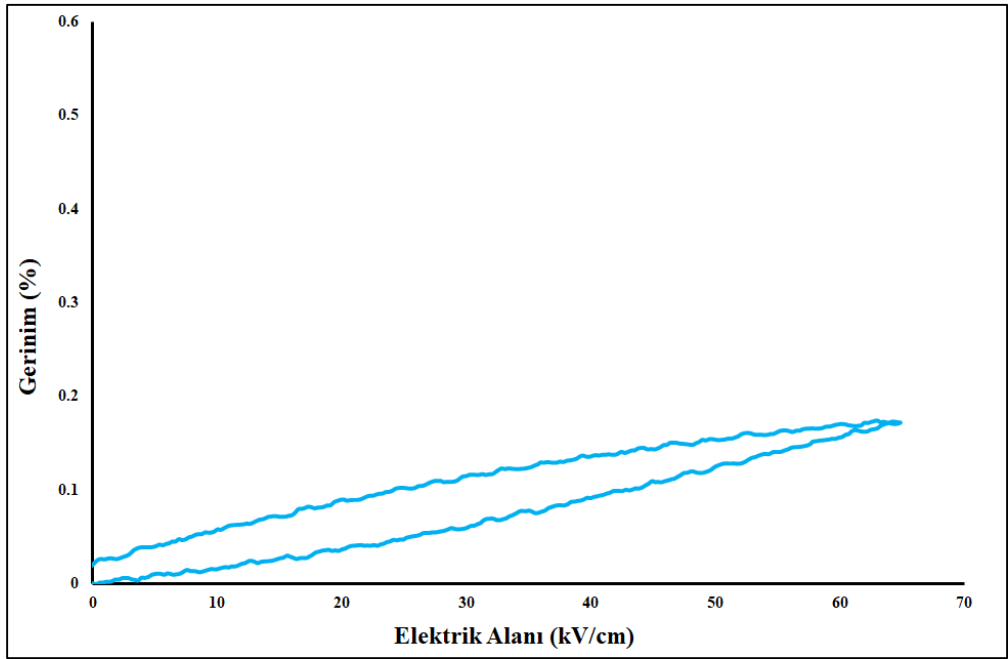
Şekil 4.66: %1 Ce katkılı BNKBT seramiğine ait unipolar gerinim-elektrik alan ölçümü.



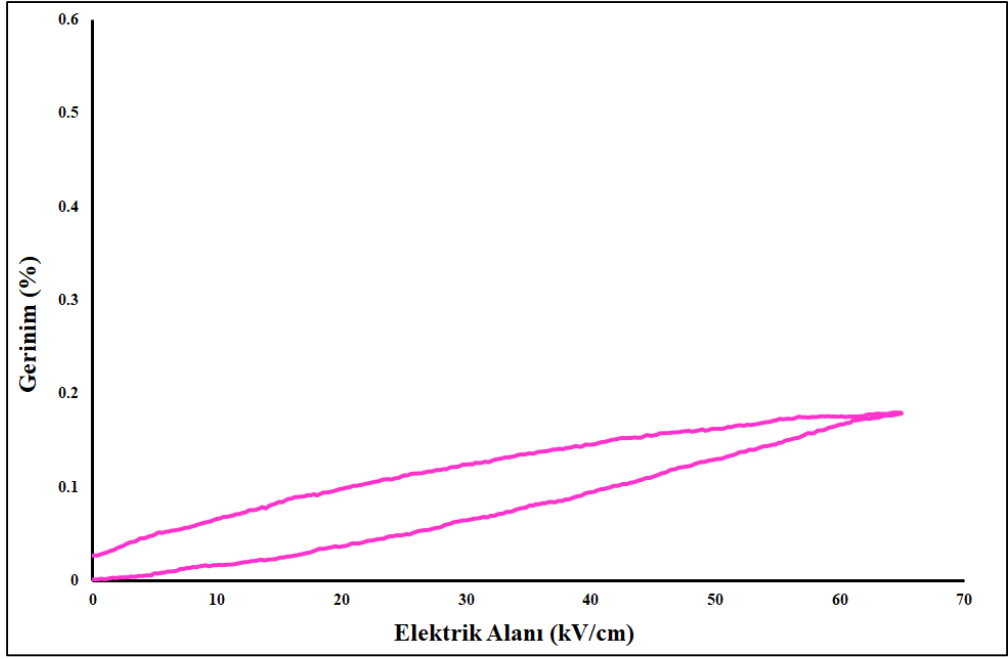
Şekil 4.67: %2,1 Ce katkılı BNKBT seramiğine ait unipolar gerinim-elektrik alan ölçümü.



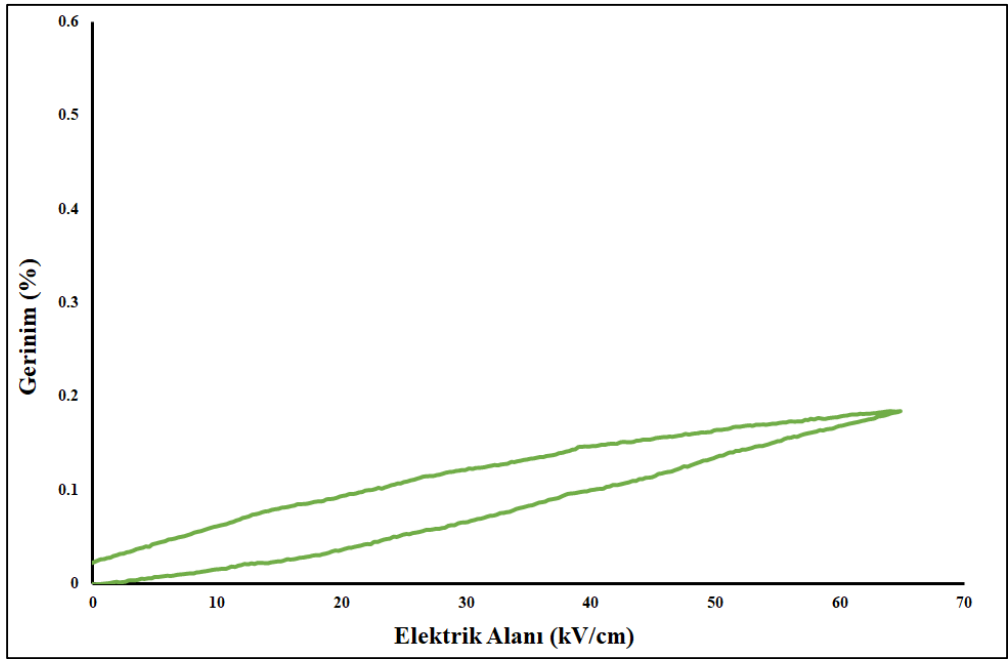
Şekil 4.68: %2,7 Ce katkılı BNKBT seramiğine ait unipolar gerinim-elektrik alan ölçümü.



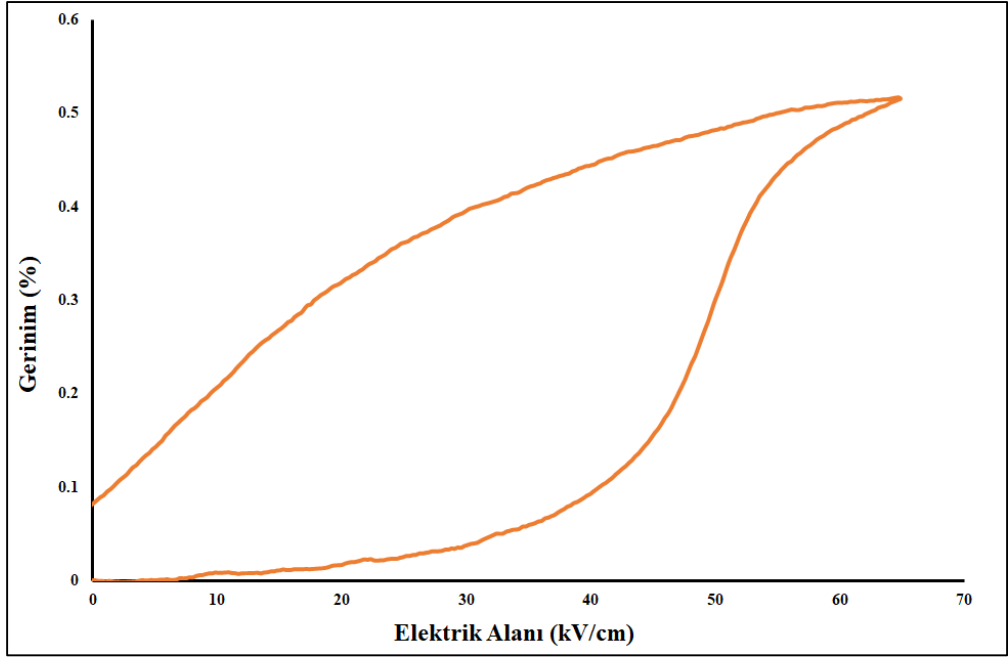
Şekil 4.69: %0,001 Gd katkılı BNKBT seramiğine ait unipolar gerinim-elektrik alan ölçümü.



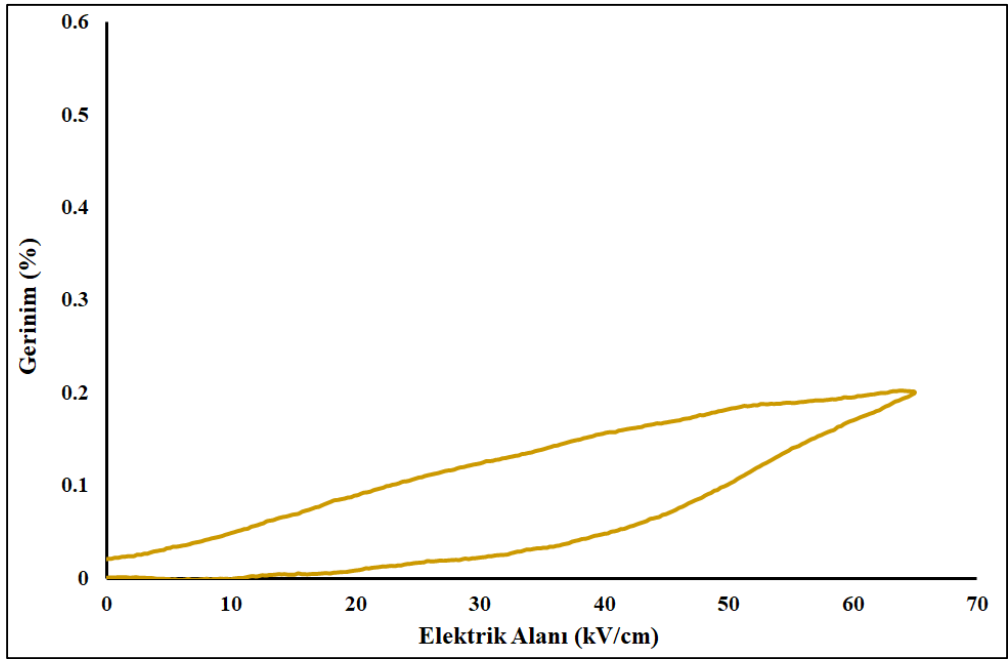
Şekil 4.70: %0,01 Gd katkılı BNKBT seramiğine ait unipolar gerinim-elektrik alan ölçümü.



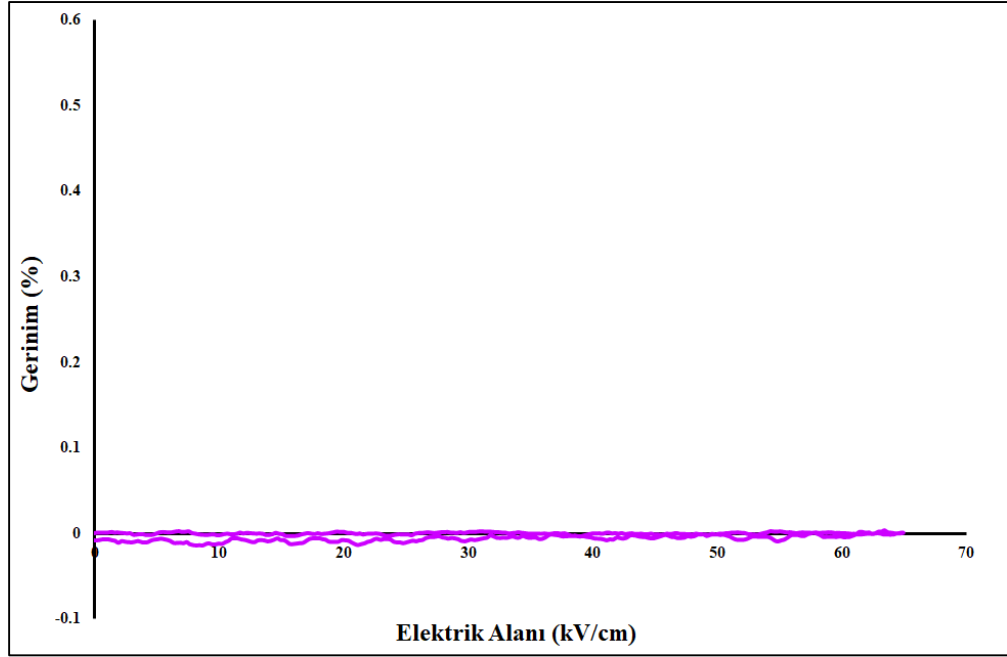
Şekil 4.71: %0,1 Gd katkılı BNKBT seramiğine ait unipolar gerinim-elektrik alan ölçümü.



Şekil 4.72: %0,5 Gd katkılı BNKBT seramiğine ait unipolar gerinim-elektrik alan ölçümü.



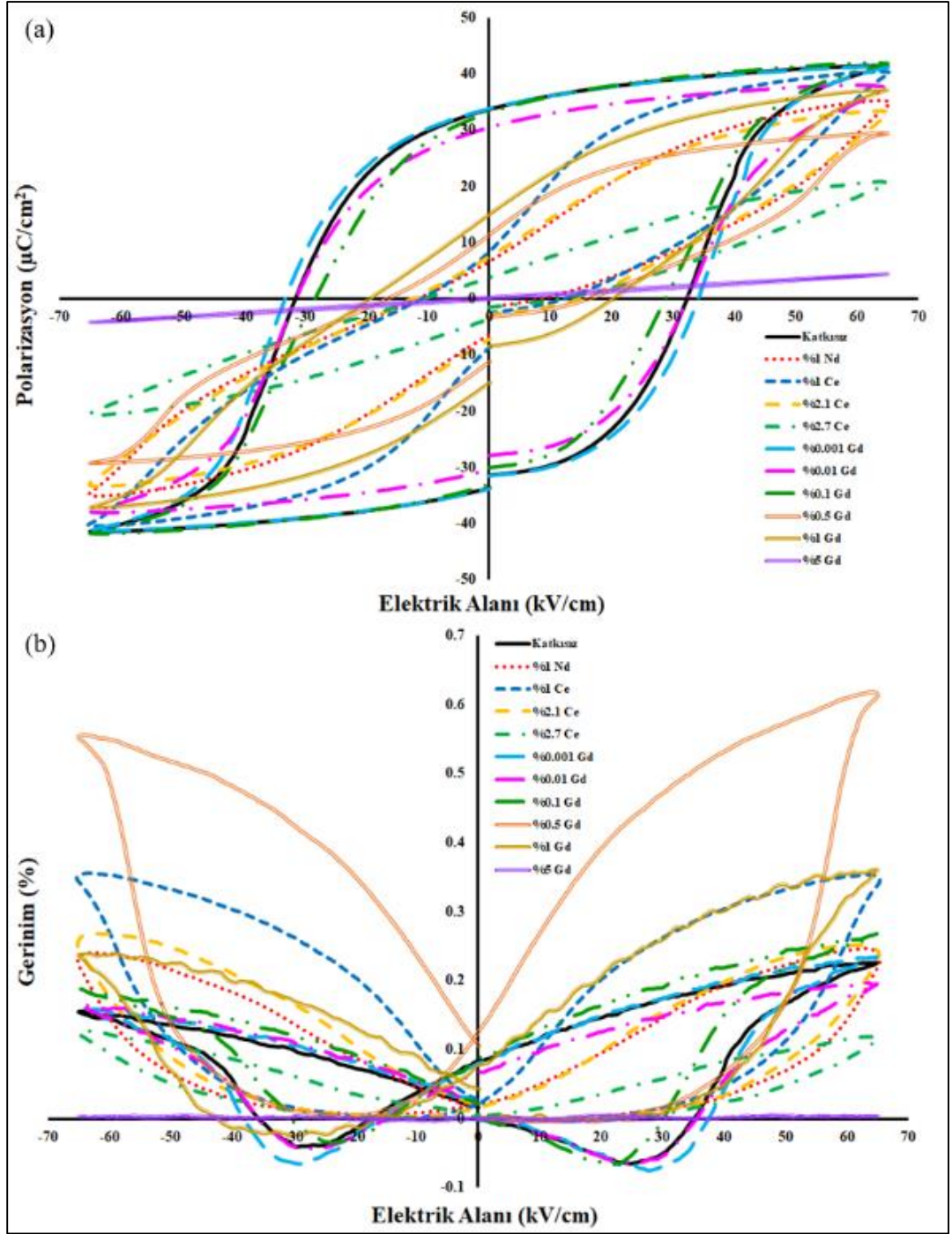
Şekil 4.73: %1 Gd katkılı BNKBT seramiğine ait unipolar gerinim-elektrik alan ölçümü.



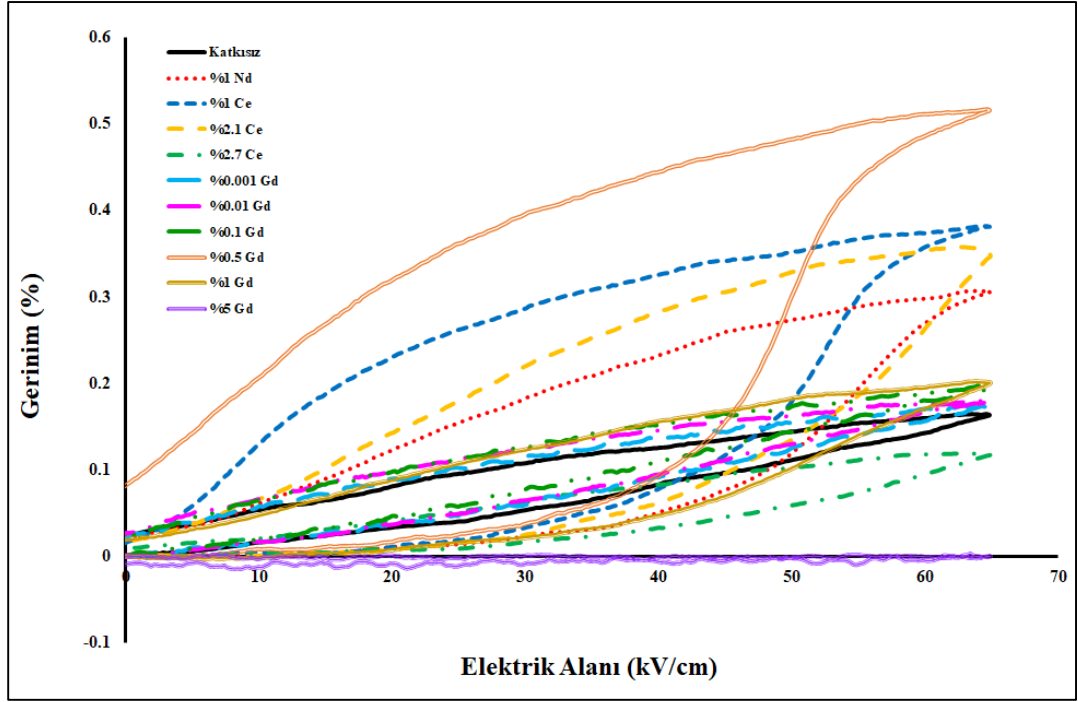
Şekil 4.74: %5 Gd katkılı BNKBT seramiğine ait unipolar gerinim-elektrik alan ölçümü.

Tüm BNKBT seramik kompozisyonlarından oda sıcaklığında, 65 kV/cm’de, 400 ms’de alınan bipolar polarizasyon-elektrik alan histerezis ve gerinim-elektrik alan ölçümlerinin aynı grafik üzerinde gösterimleri Şekil 4.75’te görülmektedir. Ayrıca, tüm BNKBT seramik kompozisyonlarından oda sıcaklığında, 65 kV/cm’de, 400 ms’de alınan unipolar gerinim-elektrik alan ölçümlerinin aynı grafik üzerinde gösterimleri de Şekil 4.76’da görülmektedir. BNKBT seramik kompozisyonlarına ait P_{max} , P_r , E_c ve maksimum gerinim (%) gibi ferroelektrik ve piezoelektrik özellik değerleri sayısal olarak Tablo 4.4’te verilmiştir.

Katkısız ve molce %0,001 Gd, %0,01 Gd, %0,1 Gd katkılı BNKBT seramikler yüksek maksimum polarizasyon (P_{max}), yüksek kalıntı polarizasyon (P_r) ve yüksek zorlayıcı elektrik alan (E_c) değerleri ile normal ferroelektrik karakter sergilemekte iken molce %1 Nd, %1 Ce, %2,1 Ce, %2,7 Ce, %0,5 Gd ve %1 Gd katkılı seramikler düşük kalıntı polarizasyon değerleri ile birlikte relaksör ferroelektrik ve antiferroelektrik karakter benzeri bir davranış sergilemektedir. Molce %5 Gd katkılı BNKBT seramik ise lineer dielektrik benzeri bir davranış göstermektedir.



Şekil 4.75: Farklı nadir toprak elementleri katkılı BNKBT seramiklerine ait a) P-E histerezis ve b) S-E gerinim-elektrik alan ölçümleri.



Şekil 4.76: Farklı nadir toprak elementleri katkılı BNKBT seramiklerine ait unipolar gerinim-elektrik alan ölçümleri.

Tablo 4.4: BNKBT seramik kompozisyonlarına ait ferroelektrik ve piezoelektrik özellikler.

Kompozisyon	$P_{\max}$ ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c (kV/cm)	Maksimum Gerinim (%)
BNKBT - Katkısız	41,36	33,67	32,25	0,18
BNKBT - %1 Nd	35,06	6,53	8,91	0,24
BNKBT - %1 Ce	40,42	8,40	12,48	0,35
BNKBT - %2,1 Ce	33,31	7,30	15,07	0,24
BNKBT - %2,7 Ce	20,54	3,56	12,56	0,11
BNKBT - %0,001 Gd	41,20	33,75	34,31	0,23
BNKBT - %0,01 Gd	37,53	30,41	32,24	0,19
BNKBT - %0,1 Gd	41,80	33,09	28,66	0,26
BNKBT - %0,5 Gd	29,29	11,09	16,64	0,58
BNKBT - %1 Gd	37,11	14,83	19,91	0,29
BNKBT - %5 Gd	4,28	0,19	0,94	0,003

Şekil 4.75(a)'da katkısız ve farklı oranlarda farklı nadir toprak elementleri katkılı tüm BNKBT seramiklerin oda sıcaklığındaki P-E histerezis döngülerine bakıldığında, katkısız, molce %0,001 Gd, %0,01 Gd ve %0,1 Gd katkılı BNKBT seramiklerin P-E histerezis döngüleri, yüksek kalıntı polarizasyon ve yüksek zorlayıcı elektrik alan değerleri ile iyi gelişmiş ve doymuş kare benzeri ferroelektrik histerezis döngüsü özelliklerine sahiptir. Katkısız seramiğin normal FE karakteri, nadir toprak elementi katkılanması ile AFE benzeri bir davranışa dönüşmektedir. Spesifik olarak, molce %2,7 Ce ve %5 Gd katkılama durumları dışında, molce %1 Nd, %1 Ce, %2,1 Ce, %0,5 Gd ve %1 Gd katkılanmalarında, daha düşük kalıntı polarizasyon değerlerine sahip ve orta kısımdan sıkıştırılmış çift histerezis benzeri P-E döngüleri elde edilmiştir. Katkılama yapılmış BNKBT seramiklerin P-E histerezis döngüleri, AFE benzeri bir histerezis davranışına çok benzerdir ve literatürde, katkısız BNKBT seramiklerde yüksek sıcaklıklarda ($>100^{\circ}\text{C}$) benzer P-E histerezis döngülerinin gözlemlenmesi sıcaklıkla bir AFE fazının gelişimine bağlanmıştır [Zhang vd., 2012].

Sıkıştırılmış P-E döngülerinin, alıcı katkılamanın bir sonucu olarak ortaya çıktığı da bilinir; burada kusurlu dipoller, kutuplama işlemine karşı bir direnç oluşturan ve sonuç olarak ihmal edilebilir bir kalıntı gerinim ile sıkıştırılmış bir polarizasyon histerezis döngüsüne neden olan bir iç öngerilim alanı yaratır [Jo vd., 2012]. Bununla birlikte, bizim durumumuzda bu davranış, konum işgali ve katkılanan elementlerin valansı nedeniyle (A- konumuna Nd^{+3} ve Gd^{+3} katkılanması ve Ce^{+4} 'ün A- ve B-konumuna katkılanması) izovalent veya verici bir katkılamanın beklenebileceği nadir toprak elementi katkılı BNKBT seramiklerde gözlenmiştir. Bu nedenle, oda sıcaklığında P-E döngülerindeki sıkıştırılmış ve çift histerezis benzeri davranışın, BNKBT'deki uzun mesafeli ferroelektrik düzenin katkılama elementleri tarafından bozularak kısmen polar olmayan bir faz oluşumuna yol açması nedeniyle ortaya çıktığına inanılmaktadır. Polar olmayan bu faz, uzun mesafeli polar düzeni ve makroskobik bölgeleri olmayan, yeterince yüksek elektrik alanları altında polar FE duruma geri döndürülebilen bir fazdır. Benzer davranış, sıfır elektrik alan fazının AFE değil, polar olmayan relaksör bir faz olduğunun açıkça gösterildiği 0.92BNT-0.06BT-0.02($\text{K}_{1/2}\text{Na}_{1/2}$) NbO_3 seramiklerinde de gözlenmiştir [Jo vd., 2012], [Jo vd., 2009].

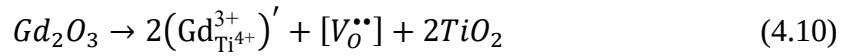
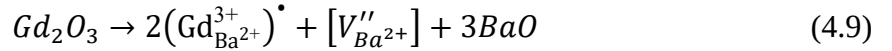
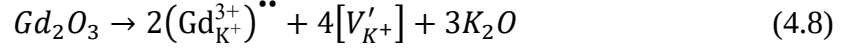
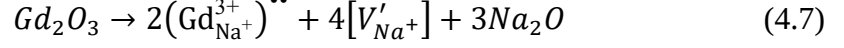
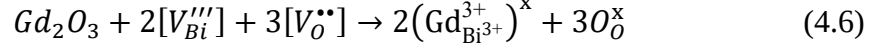
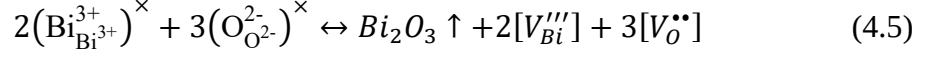
BNT esaslı kompozisyonlardaki uzun mesafeli ferroelektrik düzenin, aynı zamanda kovalentlik veya 'yalnız-çift' etkisi olarak da kabul edilen Bi^{+3} 'ün $6s^2$ orbitalleri ile oksijenin p orbitalleri arasındaki orbital hibritleşme ile güçlü bir şekilde

ilişkili olduğu bilinmektedir. ‘Yalnız çift’ etkisinin, ABO_3 tipi perovskit hücredeki A-O bağlarının zayıflamasıyla kırıldığı, bunun da bizim durumumuzda açıkça gözlemlendiği gibi katkılama ile düzensiz hale gelmiş perovskit kafeste daha kübik bir simetriye yol açtığı rapor edilmiştir. Aynı zamanda, A- konumunun katkılama elementleri ile katkılanmasının Ti-O ve TiO_6 oktahedra titreşimlerinin yumuşamasına, yapısal bozukluğun daha da artmasına ve birim hücre polaritesinin azalmasına yol açtığı da rapor edilmiştir [Zhou vd., 2018]. Bu durum, özellikle Nd ve Gd katkılı BNKBT seramiklerde tekrar doğrulanmıştır.

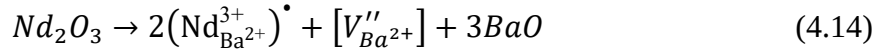
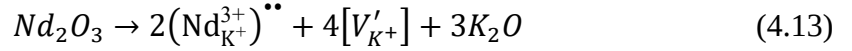
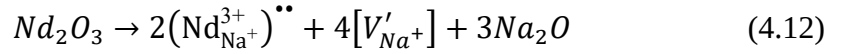
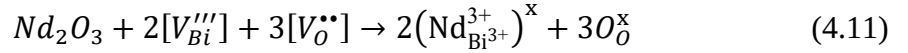
BNKBT’nin perovskit yapısında A- konumu, farklı iyonik yarıçaplara ve oksidasyon durumlarına sahip Bi, Na, K ve Ba gibi dört farklı katyon tarafından işgal edilir. Öte yandan, B- konumu, yalnızca Ti^{+4} tarafından işgal edilir. Gd^{+3} ’nin iyonik yarıçapı (0,938 Å) B- konumu için oldukça büyüktür ve bu nedenle alıcı katkılama olarak Ti^{+4} ’nin yerini alması beklenmemektedir. 12 koordinasyonlu Gd^{+3} , çok daha küçük iyonik yarıçapı (1,24 Å) nedeniyle A- konumuna kolayca sığar. Bizmut içeren perovskit yapıli seramiklerde, sinterleme işlemi sırasında meydana gelen bizmutun buharlaşması, negatif yüklü Bi boşlukları $[V_{Bi}^{''}]$ oluşturabilir. Eşitlik 4.5’te Kröger-Vink notasyonu ile gösterildiği gibi, pozitif yüklü oksijen boşlukları $[V_O^{..}]$ yük nötralitesinin sağlanması için doğal olarak oluşur. Bu nedenle, sinterleme atmosferine bağlı olarak, bizmut içeren perovskitlerde belirli miktarda katyon ve anyon boşluklarının bulunma olasılığı her zaman vardır. Dikkat edilmesi gereken ikinci nokta, katkılamalar ile ilave noktasal kusurların oluşturulmasıdır. Eşitlik 4.6’da görülebileceği gibi, Gd^{+3} ’nin A- konumunda eşdeğer katkılama olarak Bi^{+3} ’nin yerini alması, Eşitlik 4.5’e göre bizmut oksitin buharlaşması sonucu oluşan mevcut kusurları azaltabilir.

Öte yandan, Na^+ , K^+ veya Ba^{+2} pozisyonlarına yerleşen Gd^{+3} , verici katkılama olarak davranarak Eşitlik 4.7, 4.8 ve 4.9’da verilen hata kimyası reaksiyonlarına göre ilave katyon boşlukları yaratacak ve oksit fazların çökmesine neden olacaktır. Gd’nin B-konumuna katkılanması durumunda, 6 koordinasyonlu Gd^{+3} B-konumu pozisyonu için oldukça büyüktür ve bu nedenle alıcı katkılama olarak kolayca Ti^{+4} ’nin yerini alması beklenmemektedir. Bununla birlikte, XRD sonuçları ve özellikle Şekil 4.5’teki (002) piklerinin kayması, molce %0,1’den daha yüksek oranlarda yapılan katkılamalarda, Gd’nin perovskit yapıda B- konumunu tercih etmeye başladığını

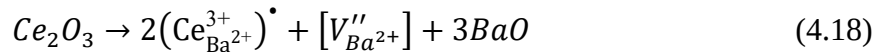
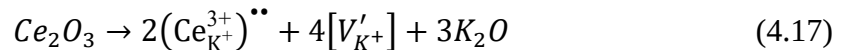
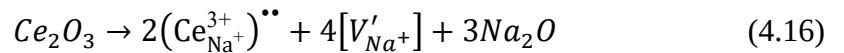
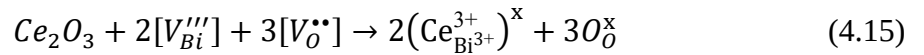
göstermiştir. Böylelikle, son alternatif olarak, Ti^{+4} 'nin Gd^{+3} ile yer değiştirmesi sonucunda ortaya çıkan kusurlar da Eşitlik 4.10'da gösterilmiştir.



Nd^{+3} katkılması, BNKBT'nin perovskit yapısında Gd^{+3} katkılmasına benzer bir etki meydana getirecektir. Nd^{+3} katkılmasında yapıda gerçekleşebilecek olası hata kimyası reaksiyonları, Eşitlik 4.11, 4.12, 4.13 ve 4.14'te verilmektedir;



Ce katkılmasında; %1 oranında yapılan katkılamanın perovskit yapıda Ce^{+4} olarak B- konumunu tercih etmesi, %2,1 ve %2,7 gibi daha yüksek oranlarda yapılan katkılamlarda ise Ce^{+3} olarak A- konumunun tercih edilmesi beklenmektedir. Ce^{+3}/Ce^{+4} katkılmasında yapıda gerçekleşebilecek olası hata kimyası reaksiyonları, Eşitlik 4.15, 4.16, 4.17, 4.18 ve 4.19'da verilmiştir;



Molce %1 Ce, %0,001 Gd ve %0,1 Gd katkılı BNKBT seramiklerin P-E histerezis davranışı, $P_{\max}$ değerlerinin katkısız duruma çok benzer olması anlamında özellikle ilgi çekicidir; bu durum, 65 kV/cm elektrik alanı seviyelerinde elektrik alan kaynaklı FE fazının tamamen kutuplanabileceğini ve geri yüklenebileceğini gösterir. İdeal bir AFE malzemenin sıfır elektrik alan altında sıfır P_r değeri göstermesi beklenir. Farklı oranlarda Nd, Ce ve Gd katkılı seramiklerde sonlu bir P_r değerinin varlığı, sıfır elektrik alanda bile katkılı seramiklerin polar olmayan durumlarında FE fazının tutulduğunu gösterir. Literatürde, farklı polarizasyon durumlarına sahip bir sistemde FE ve polar olmayan fazların bir arada bulunması, her iki faz için kıyaslanabilir serbest enerjilerin bir göstergesi olarak ifade edilmiştir, böylece azınlık FE fazı yarı kararlı bir faz olarak hayatta kalabilir ve polar olmayan faz ile bir arada var olabilir [Jo vd., 2009]. Molce %1 Nd, %2,1 Ce, %2,7 Ce, %0,01 Gd, %0,5 Gd, %1 Gd ve %5 Gd olarak yapılan katkılamların, kendisini daha düşük $P_{\max}$ değerleri ile gösteren polar ferroelektrik durumun daha fazla bozulmasına neden olduğu görülmüştür. Nadir toprak elementi katkılamanın bir sonucu olarak P-E histerezis döngülerinin genel olarak sıkıştırılmasının ve P_r 'nin düşürülmesinin, yüksek enerji yoğunluklu kapasitör uygulamaları için oldukça elverişli olduğu bulunmuştur [Gozuacik vd., 2021].

Seramiklerin unipolar ve bipolar elektrik alan kaynaklı gerinim (S-E) eğrilerinde de benzer bir davranış değişikliği gözlenmiştir. Katkısız ve molce %0,001 Gd, %0,01 Gd ve %0,1 Gd katkılı seramiklerin bipolar gerinimleri, FE karakterli piezoelektrik malzemelerin karakteristiği olan negatif bir gerinim bölgesini içeren, iyi bilinen kelebek eğrisini göstermiştir. Nadir toprak elementi katkılması ile, katkılı seramiklere ait bipolar gerinimler, elektrik alan kaynaklı faz değişimi gözlenen malzemelerin özelliği olan sıfır negatif gerinim ile bir lale şeklini almıştır [Gozuacik vd., 2021]. Molce %2,7 Ce ve %5 Gd katkılı seramikler dışında, tüm katkılı seramiklerde katkısız seramikten daha yüksek maksimum gerinim değerleri ölçülmüştür. Özellikle molce %0,5 Gd katkılması durumunda, ölçülen bipolar gerinim değeri oldukça yüksektir.

Katkısız ve molce %0,001 Gd, %0,01 Gd ve %0,1 Gd katkılı BNKBT seramikler, sınırlı histerezis ile nispeten doğrusal bir eğilim sergilemektedir. Farklı oranlarda yapılan Nd, Ce ve Gd katkılamları ise bu davranışı değiştirmiştir. Nispeten düşük elektrik alan seviyelerinde, eğilim doğrusaldır. Bununla birlikte, orta elektrik alan seviyelerinde gerinim eğrilerinin alt kısmı ikinci dereceden bir ilişki izler ve son olarak yüksek elektrik alan seviyelerinde eğim azalır ve tekrar doğrusal hale gelir. Bu

davranış, polar olmayan ve polar bir FE fazı arasında elektrik alan kaynaklı bir faz geçişinin gerçekleştiğini açıkça göstermektedir [Gozuacik vd., 2021]. Elektrik alan kaynaklı en yüksek gerinim, molce %0,5 Gd katkılı seramikte %0,58 olarak ölçülmüştür. Molce %0,5 Gd katkılı seramik durumundaki elektrik alan kaynaklı yüksek gerinim davranışı, BNKBT yapısındaki uzun mesafeli FE düzeninin uygun şekilde bozulmasından kaynaklanır, bu da polar olmayan relaksör benzeri bir duruma yol açarken, polar olmayan faz ile bir arada bulunan bir FE fazı yine de korunmaktadır [Gozuacik vd., 2021]. Molce %1 Ce, %2,1 Ce, %0,1 Gd, %1 Gd ve %1 Nd katkılı seramikler de elektrik alan kaynaklı yüksek gerinim değerleri göstermiş olsa da, bu değerler %0,5 Gd katkılı durumda olduğu kadar etkili değildir.

Molce %0,5 Gd katkılamaında, farklı oranlarda yapılan diğer Gd, Nd ve Ce katkılamlarına kıyasla daha yüksek bir gerinim değeri elde edilmesinin nedeninin, %0,5 Gd katkılı durumda FE düzeninin bozulmasının diğer katkılama durumlarında olduğu kadar şiddetli olmaması gerçeği ile ilgili olduğuna inanılmaktadır. Uzun mesafeli FE düzeninin bozulma şiddeti, X-ışını kırınım desenlerinin (111) ve (002) piklerinin daha detaylı incelenmesi ile gözlemlenebilir. Ce katkılamaının azalan rombohedralliğe neden olmasına rağmen Ce katkılı seramikler yine de rombohedral bozulmalarını korurken, molce %1 Nd ve %1 Gd katkılamları psödokübik bir perovskit kafes oluşumuna yol açmıştır. Bu farklılık, %1 Nd ve %1 Gd'nin A- konumu tercihinin aksine, %1 Ce'nin perovskit hücrede B- konumunu tercih etmesi ile ilişkilendirilmiştir. Ce katkılamaının molce %2,7'ye kadar arttırılmasının yüksek katkılama oranlarında Ce'nin değişen konum tercihi nedeniyle P-E ve S-E davranışlarında azalmaya yol açtığı görülmüştür [Gozuacik vd., 2021].

4.2.3. Enerji Yoğunluğu Hesaplamaları

Antiferroelektrik seramikler için en temel kullanım alanlarından biri yüksek enerji yoğunluğuna sahip kapasitörlerdir. Antiferroelektrik bir seramiğin enerji yoğunluğu (W), P-E histerezis çevrimi ile polarizasyon ekseninde kalan alana eşittir ve molce %8,6 La katkılı PLZT seramiği için Şekil 4.77'de şematik olarak gösterilmiştir [Gözüaçık vd., 2019]. Şarj ve deşarj süresince gerçekleşen polarizasyon histerezis kaybından dolayı depolanan enerji yoğunluğu (W_{st}) ve geri kazanılabilir enerji yoğunluğu (W_{re}) değerleri aynı değildir ve bu yoğunluklar, P_{max} ve P_r değerleri kullanılarak bipolar P-E histerezis çevriminin şarj-deşarj eğrileri ile polarizasyon

ekseni arasında kalan alanın entegre edilmesi ile hesaplanabilir. Şarj edilen enerjinin tamamı deşarj sırasında salınamaz, dolayısıyla kayıp enerji yoğunluğu (W_{loss}) histerezis çevriminin alanına eşittir. Enerji geri kazanım verimliliği (η), $W_{\text{re}}/W_{\text{st}}$ olarak ifade edilebilir [Xu vd., 2016], [Liu vd., 2017], [Chauhan vd., 2014], [Chandrasekhar ve Kumar, 2015], [Xu vd., 2016].

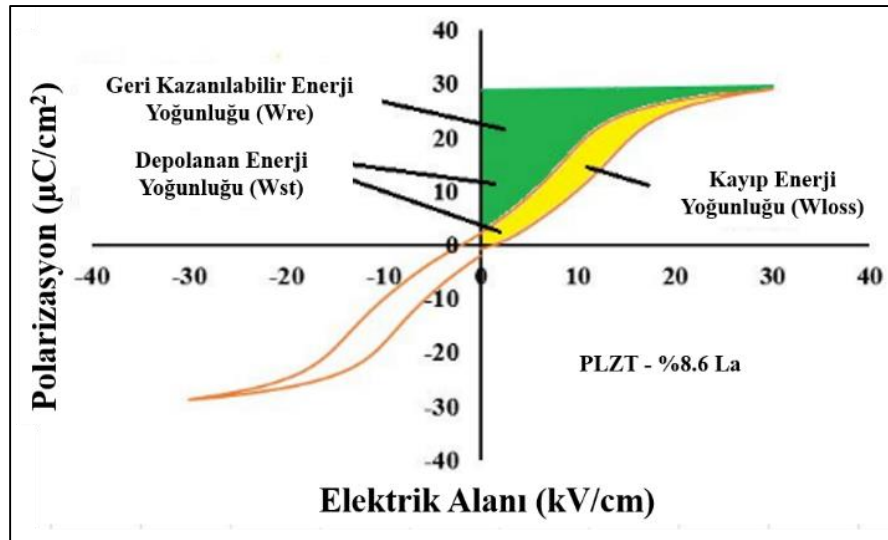
Enerji yoğunluğu (W), depolanan enerji yoğunluğu (W_{st}), geri kazanılabilir enerji yoğunluğu (W_{re}) ve enerji geri kazanım verimliliği (η) değerleri sırasıyla aşağıda verilmiş olan Eşitlik 4.20, 4.21, 4.22 ve 4.23 ile hesaplanabilir;

$$W = \int E dP \quad (4.20)$$

$$W_{\text{st}} = \int_0^{P_{\text{max}}} E dP \quad (4.21)$$

$$W_{\text{re}} = - \int_{P_{\text{max}}}^{P_r} E dP \quad (4.22)$$

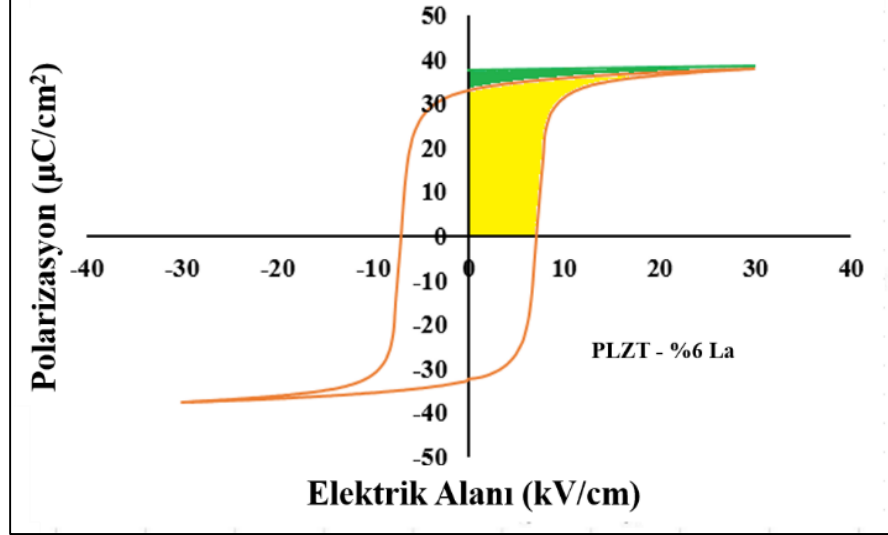
$$\eta = \frac{W_{\text{re}}}{W_{\text{st}}} < 1 \quad (4.23)$$



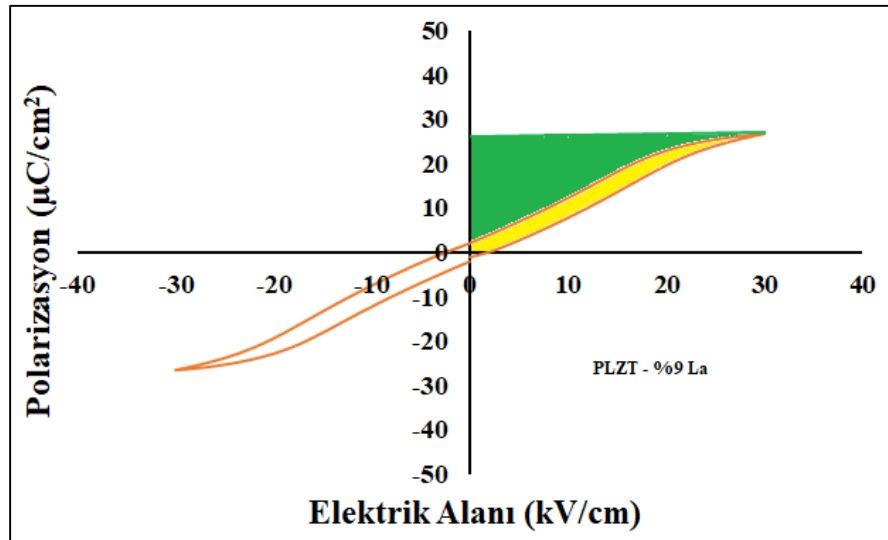
Şekil 4.77: %8,6 La katkılı PLZT seramiği için enerji yoğunluğu hesaplamasının şematik gösterimi.

Farklı oranlarda La katkılı tüm PLZT seramik kompozisyonları için 30 kV/cm’de, katkısız ve molce %1 Nd, %1 Ce, %2,1 Ce, %2,7 Ce, %1 Gd katkılı BNKBT seramik kompozisyonları için 65 kV/cm’de oda sıcaklığında gerçekleştirilen P-E histerezis ölçümleri kullanılarak PLZT ve BNKBT seramik kompozisyonlarının

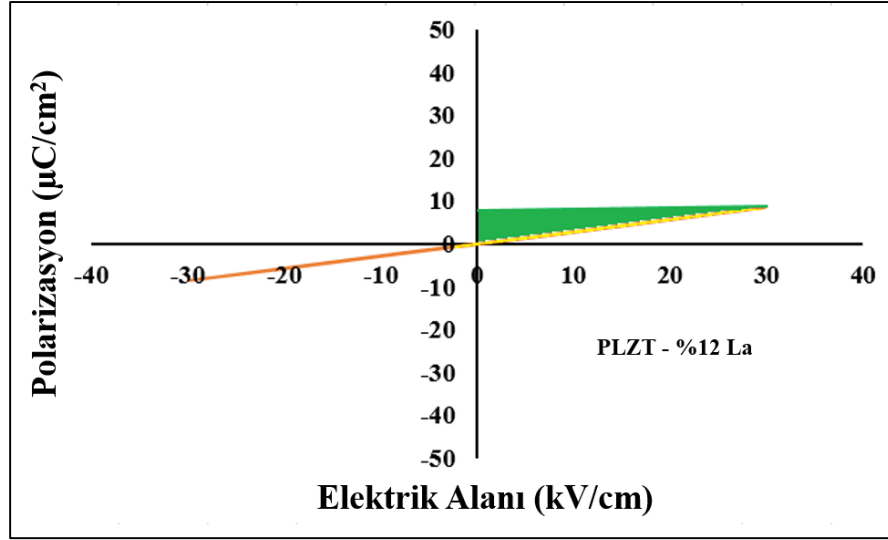
enerji yoğunlukları hesaplanmıştır. Molce %6, %9 ve %12 La katkılı PLZT seramik kompozisyonları için enerji yoğunluğu hesaplamalarının şematik olarak gösterimleri sırasıyla Şekil 4.78, 4.79 ve 4.80’de verilmektedir.



Şekil 4.78: %6 La katkılı PLZT seramiği için enerji yoğunluğu hesaplamasının şematik gösterimi.



Şekil 4.79: %9 La katkılı PLZT seramiği için enerji yoğunluğu hesaplamasının şematik gösterimi.



Şekil 4.80: %12 La katkılı PLZT seramiği için enerji yoğunluğu hesaplamasının şematik gösterimi.

PLZT ve BNKBT seramik kompozisyonları için hesaplanmış olan depolanan, geri kazanılabilir ve kayıp enerji yoğunlukları ile enerji geri kazanım verimlilikleri sırasıyla Tablo 4.5 ve 4.6'da verilmektedir. Bu tez çalışması kapsamında katı hal reaksiyonu yöntemi ile üretilen molce %1 Nd ve %1 Ce katkılı BNKBT antiferroelektrik seramik kompozisyonları için hesaplanan enerji yoğunluğu ve verimlilik değerlerinin literatürde şimdiye kadar çalışılmış olan, katı hal reaksiyonu yöntemi ile üretilmiş diğer kurşunsuz antiferroelektrik seramik kompozisyonları için hesaplanmış olan enerji yoğunluğu ve verimlilik değerleri ile kıyaslanması Tablo 4.8'de görülmektedir.

Tüm PLZT seramik kompozisyonları için hesaplanan enerji yoğunluklarına, yani depolanan enerji yoğunluğu ve geri kazanılabilir enerji yoğunluğu değerlerine bakıldığında, molce %5'ten %12'ye kadar yapılan La katkılmasının depolanan enerji yoğunluğunu azalttığı görülmektedir. Molce %5'ten %9,6'ya kadar olan La katkısı, geri kazanılabilir enerji yoğunluğunu arttırmıştır. Molce %9,6'dan %12'ye kadar olan La katkısı ise geri kazanılabilir enerji yoğunluğunu azaltmıştır. Molce %5'ten %12'ye kadar artan La içeriği ile birlikte kayıp enerji yoğunluğu da azalmıştır. Molce %8, %8,6 ve %9 La katkılı seramiklerde, artan La içeriği ile birlikte depolanan enerji yoğunluğu ve geri kazanılabilir enerji yoğunluğu artmıştır. Bu durum, artan La içeriği ile birlikte daha küçük histerezisli, yani kayıp enerji yoğunluğunun azaldığı, giderek daha ince karakterli P-E histerezis döngülerinin elde edilmesi ile ilgilidir. Molce %8, %8,6 ve %9 La katkılı seramikler için, artan La içeriği ile birlikte, depolanan ve geri

kazanılabilir enerji yoğunluklarındaki bu artış, faz değişiminin gerçekleştiği elektrik alan seviyelerinin artması ile de ilişkilidir. Molce %5'ten %12'ye kadar artan La konsantrasyonu ile birlikte, daha ince histerezis döngüsünün, yani daha düşük histerezis kaybının elde edilmesine bağlı olarak enerji geri kazanım verimliliği de artmıştır.

Katkısız ve molce %1 Nd, %1 Ce, %2,1 Ce, %2,7 Ce ve %1 Gd katkılı BNKBT seramik kompozisyonları için enerji yoğunluğu ve enerji geri kazanım verimlilik seviyeleri hesaplanmış ve Tablo 4.6'da verilmiştir. Depolanan, geri kazanılabilir ve kayıp enerji yoğunluklarının hesaplanabilmesi için P-E döngüleri kullanılmıştır. Genel olarak, enerji depolama uygulamaları, sıkıştırılmış polarizasyon döngüleri ile yüksek P_{max} ve düşük P_r değerleri gerektirmektedir [Gozuacik vd., 2021]. Bu tez çalışmasında, molce %0,001 Gd katkılama hariç, diğer bütün katkılama elementleri ve konsantrasyonları ile P_r seviyeleri azalmıştır. En yüksek depolanan enerji yoğunluğu, molce %1 Ce katkılı seramikte, en yüksek geri kazanılabilir enerji yoğunluğu ise molce %1 Nd katkılı seramikte hesaplanmıştır. Ce içeriğinin artması enerji geri kazanım verimliliğini artırmada etkili olmasına rağmen, P_{max} değerlerinin düşmesine paralel olarak depolanan enerji yoğunluğu azalmış ve bu da geri kazanılabilir enerji yoğunluklarının azalmasına neden olmuştur. Molce %1 Nd katkılı seramikte ise, molce %1 Ce katkılı seramiğe kıyasla daha düşük bir depolanan enerji yoğunluğu elde edilmiş olmasına rağmen, en yüksek geri kazanılabilirlik nedeniyle %42,38 gibi daha yüksek bir enerji geri kazanım verimi de elde edilmiştir. Bu sonuçlar, nadir toprak elementi katkılamaının, özellikle molce %1 Nd ve %1 Ce'nin, yüksek enerji yoğunluklu kapasitör uygulamaları için BNKBT'nin geri kazanılabilir enerji yoğunluğunu artırmada başarılı olduğunu açıkça göstermiştir. Katkılı BNKBT seramiklerin enerji yoğunlukları katkısız seramik durumundaki ile kıyaslandığında, katkılama ile birlikte geri kazanılabilir enerji yoğunluğunda ve enerji geri kazanım verimliliğinde genel bir artış olduğu görülmüştür. Molce %1 Nd katkılı seramikte geri kazanılabilir enerji yoğunluğunda, katkısız seramiğe kıyasla beş kat daha yüksek olan önemli bir artış elde edilmiştir. Nadir toprak elementi katkılı BNKBT seramiklerin hem dijital aktüatör (eyleyici) hem de yüksek enerji yoğunluklu kapasitör uygulamaları için umut verici olduğu bulunmuştur [Gozuacik vd., 2021].

Tablo 4.8'e bakıldığında, molce %1 Nd ve %1 Ce katkılı BNKBT seramik kompozisyonları için hesaplanmış olan depolanan enerji yoğunluğu ve geri

kazanılabilir enerji yoğunluğu değerlerinin, literatürde çalışılmış olan diğer kurşunsuz antiferroelektrik seramik kompozisyonları ile kıyaslandığında daha düşük bir elektrik alanı altında elde edilmiş olmasına rağmen oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Bu tez çalışması kapsamında üretilmiş olan molce %1 Nd ve %1 Ce katkılı kurşunsuz BNKBT antiferroelektrik seramik kompozisyonlarında daha yüksek elektrik alanı değerlerine çıkılabilmesi durumunda, çok daha yüksek depolanan enerji yoğunluğu ve geri kazanılabilir enerji yoğunluğu değerlerinin elde edilebilmesi de mümkün olabilecektir.

Tablo 4.5: PLZT seramik kompozisyonları için hesaplanan enerji yoğunlukları.

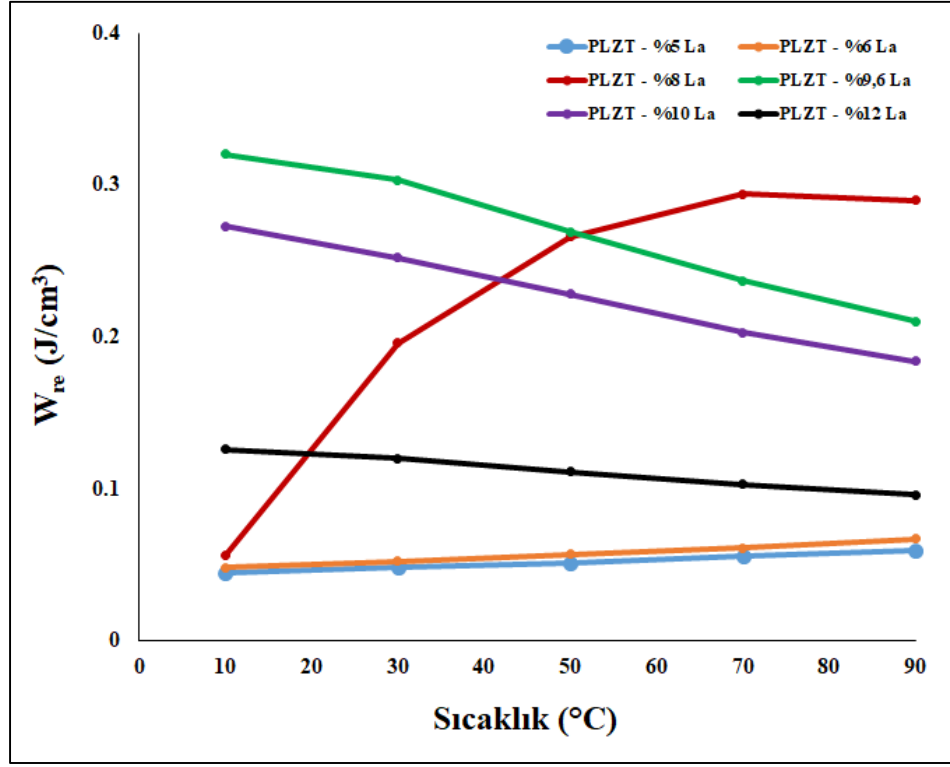
@30 kV/cm	W_{st} (J/cm ³)	W_{re} (J/cm ³)	W_{loss} (J/cm ³)	Verimlilik (η) (%)
PLZT - %5 La	0,407	0,047	0,360	11,54
PLZT - %6 La	0,349	0,049	0,300	14,04
PLZT - %8 La	0,304	0,119	0,185	39,14
PLZT - %8,6 La	0,373	0,258	0,115	69,17
PLZT - %9 La	0,397	0,300	0,097	75,56
PLZT - %9,6 La	0,338	0,313	0,025	92,60
PLZT - %10 La	0,271	0,257	0,014	94,83
PLZT - %12 La	0,128	0,123	0,005	96,09

Tablo 4.6: BNKBT seramik kompozisyonları için hesaplanan enerji yoğunlukları.

@65 kV/cm	W_{st} (J/cm ³)	W_{re} (J/cm ³)	W_{loss} (J/cm ³)	Verimlilik (η) (%)
BNKBT - Katkısız	1,700	0,100	1,600	5,88
BNKBT - %1 Nd	1,510	0,640	0,870	42,38
BNKBT - %1 Ce	1,610	0,540	1,070	33,54
BNKBT - %2,1 Ce	1,320	0,510	0,810	38,63
BNKBT - %2,7 Ce	0,870	0,400	0,470	45,97
BNKBT - %1 Gd	1,550	0,490	1,060	31,61

Molce %5, %6, %8, %9,6, %10 ve %12 La katkılı PLZT seramiklerde geri kazanılabilir enerji yoğunluğunun (W_{re}) sıcaklığa bağlı olarak değişimi Şekil 4.81’de görülmektedir. %5 ve %6 La katkılı seramiklerde, artan sıcaklık ile birlikte geri kazanılabilir enerji yoğunluğunda hafif bir artış meydana gelmiştir. %8 La katkılı seramikte, artan sıcaklık ile birlikte W_{re} ’da oldukça büyük bir artış olmuştur. %9,6, %10 ve %12 La katkılı seramiklerde, artan sıcaklık ile birlikte W_{re} azalmıştır. 10-90°C sıcaklık aralığında 30 kV/cm’de sıcaklığa bağlı olarak gerçekleştirilen P-E histerezis

ölçümleri kullanılarak hesaplanan W_{re} değerleri sayısal olarak Tablo 4.7’de verilmiştir.



Şekil 4.81: %5, %6, %8, %9,6, %10 ve %12 La katkılı PLZT seramikler için geri kazanılabilir enerji yoğunluğunun sıcaklığa bağlı olarak değişimi.

Tablo 4.7: %5, %6, %8, %9,6, %10 ve %12 La katkılı PLZT seramikler için farklı sıcaklıklarda hesaplanan geri kazanılabilir enerji yoğunlukları.

W_{re} (J/cm ³)	10°C	30°C	50°C	70°C	90°C
PLZT - %5 La	0,045	0,048	0,051	0,056	0,059
PLZT - %6 La	0,048	0,052	0,057	0,061	0,067
PLZT - %8 La	0,056	0,196	0,266	0,294	0,290
PLZT - %9,6 La	0,320	0,303	0,269	0,237	0,210
PLZT - %10 La	0,273	0,252	0,228	0,203	0,184
PLZT - %12 La	0,126	0,120	0,111	0,103	0,096

Tablo 4.8: Literatürde çalışılmış olan kurşunsuz antiferroelektrik seramik kompozisyonları için hesaplanmış enerji yoğunluğu ve verimlilik değerleri.

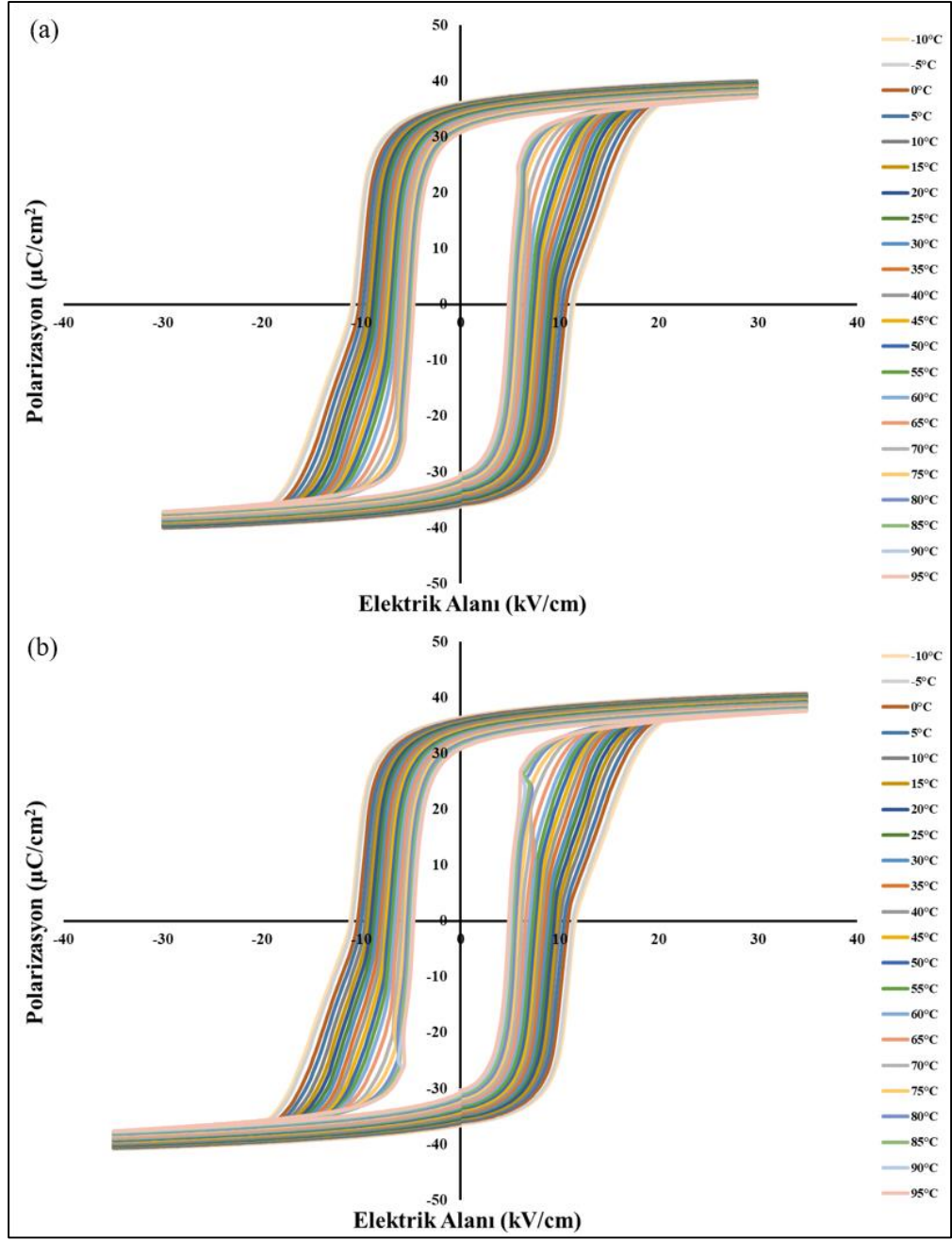
Kurşunsuz Seramik Kompozisyonu	Üretim Yöntemi	Elektrik Alanı (kV/cm)	Depolanan Enerji Yoğunluğu (J/cm ³)	Geri Kazanılabilir Enerji Yoğunluğu (J/cm ³)	Enerji Kaybı Yoğunluğu (J/cm ³)	Verimlilik (%)
BNKBT – %1 Nd*	Kırtı Hal Reaksiyonu	65	1,51	0,64	0,87	42,38
BNKBT – %1 Ce*		65	1,71	0,54	1,17	31,57
Bi _{0.487} Na _{0.47} K _{0.06} Ba _{0.026} TiO _{3-x} CeO ₂ (BNTC18)		75	0,81	-	0,88	49
BNTC22		75	0,94	-	0,79	54
BNTC26		75	0,76	-	0,58	54
BNTC30		75	0,75	-	0,54	58
0.93BNT-0.05BT-0.02KNN		50	-	0,171	-	20
0.92BNT-0.05BT-0.03KNN		50	-	0,191	-	19
0.91BNT-0.05BT-0.04KNN		50	-	0,432	-	61
0.90BNT-0.05BT-0.05KNN		50	-	0,427	-	65
0.89BNT-0.05BT-0.06KNN		50	-	0,431	-	67
BNT– SrTiO ₃ –9AgNbO ₃		50	-	0,3	-	82
0.65BT-0.35BNT		125	-	0,3	-	18
0.5BNT–0.5(BT–BNT–Nb)		60	-	0,34	-	82
0.95(0.76BNT-0.24SrTiO ₃)-0.05AgNbO ₃		50	-	0,5	-	-
(Ba _{0.06} Bi _{0.47} Na _{0.47}) _{0.98} La _{0.02} Ti _{0.96} Zr _{0.04} O ₃		60	-	0,35	-	65,5
[(Bi _{0.93} La _{0.07}) _{0.5} Na _{0.5}] _{0.94} Ba _{0.06} (Ti _{0.975} Nb _{0.025})O ₃		135	-	1,83	-	70
0.89BNT-0.06BT-0.05KNN		56	0,59	-	-	-
0.94BNT-0.06KN		100	0,89	-	0,34	72
BNKT-0.16KNN		100	1,20	-	-	-
0.9BNT-0.1KN		104	1,17	-	0,25	82
BNT-BT-NaNbO ₃		70	0,72	-	-	55
BNT-BT-KNaNbO ₃		52	0,59	-	-	-
BNT-BaCaTiZrO ₃		55	0,66	-	-	83
BNKT-0.045SN		70	0,62	-	-	48,36
0.82BNT-0.18BKT-(Al _{0.5} Nb _{0.5})		115	1,41	-	-	-

4.2.4. Elektroklorik lmler

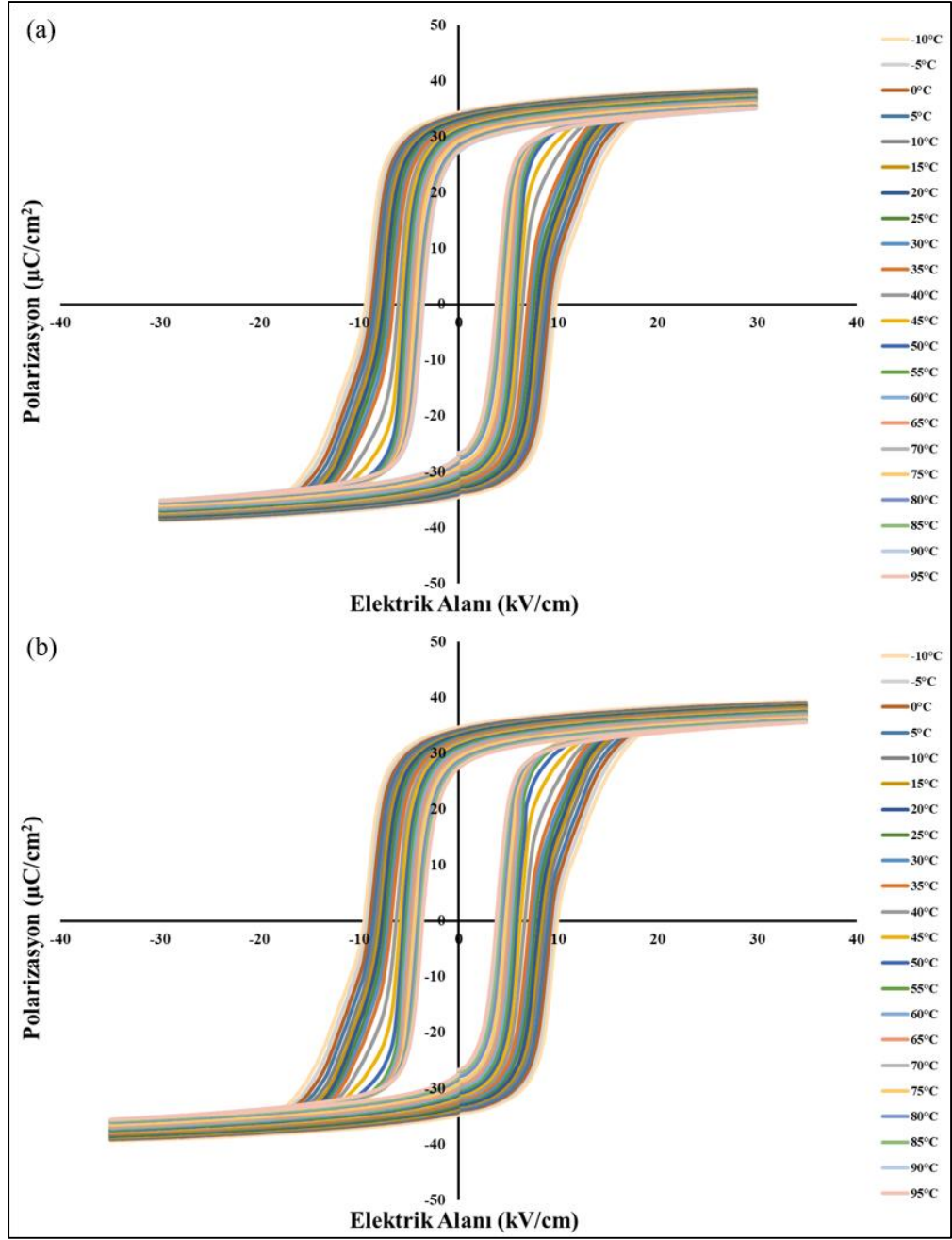
Farklı oranlarda La katkılı (molce %5, %6, %8, %9,6, %10 ve %12) PLZT seramik kompozisyonlarından dolayı ölçüm yöntemi ile alınan elektroklorik ölçümler kapsamında bu kompozisyonların -10 – 95°C sıcaklık aralığında, 2000 ms periyotta, 30 kV/cm ve 35 kV/cm elektrik alanları uygulanarak sıcaklığa bağlı olarak P-E histerezis ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Sıcaklığa bağlı olarak gerçekleştirilen P-E histerezis ölçümlerine ait grafikler sırasıyla şekil 4.82, 4.83, 4.84, 4.85, 4.86 ve 4.87’de gösterilmektedir.

Molce %5 La, %6 La, %8 La, %9,6 La, %10 La ve %12 La katkılı PLZT seramiklerin sıcaklığa bağlı P-E histerezis döngülerine bakıldığında, P_{max} , P_r ve E_c değerlerinin artan sıcaklık ile birlikte azaldığı ve P-E histerezis döngülerinin kademeli olarak daha ince hale geldiği görülmektedir. Molce %8, %9,6, %10 ve %12 La katkılı seramiklerin P-E histerezis döngüleri, artan sıcaklık ile birlikte daha ince ve eğimli hale gelmiş, nihayetinde paraelektrik benzeri bir davranış sergilemiştir [Gözüaçık vd., 2019]. Molce %5 ve %6 La katkılı seramiklerin P-E histerezis döngüleri ise, artan sıcaklık ile birlikte ferroelektrik karakterini sergilemeyi srdrmştir.

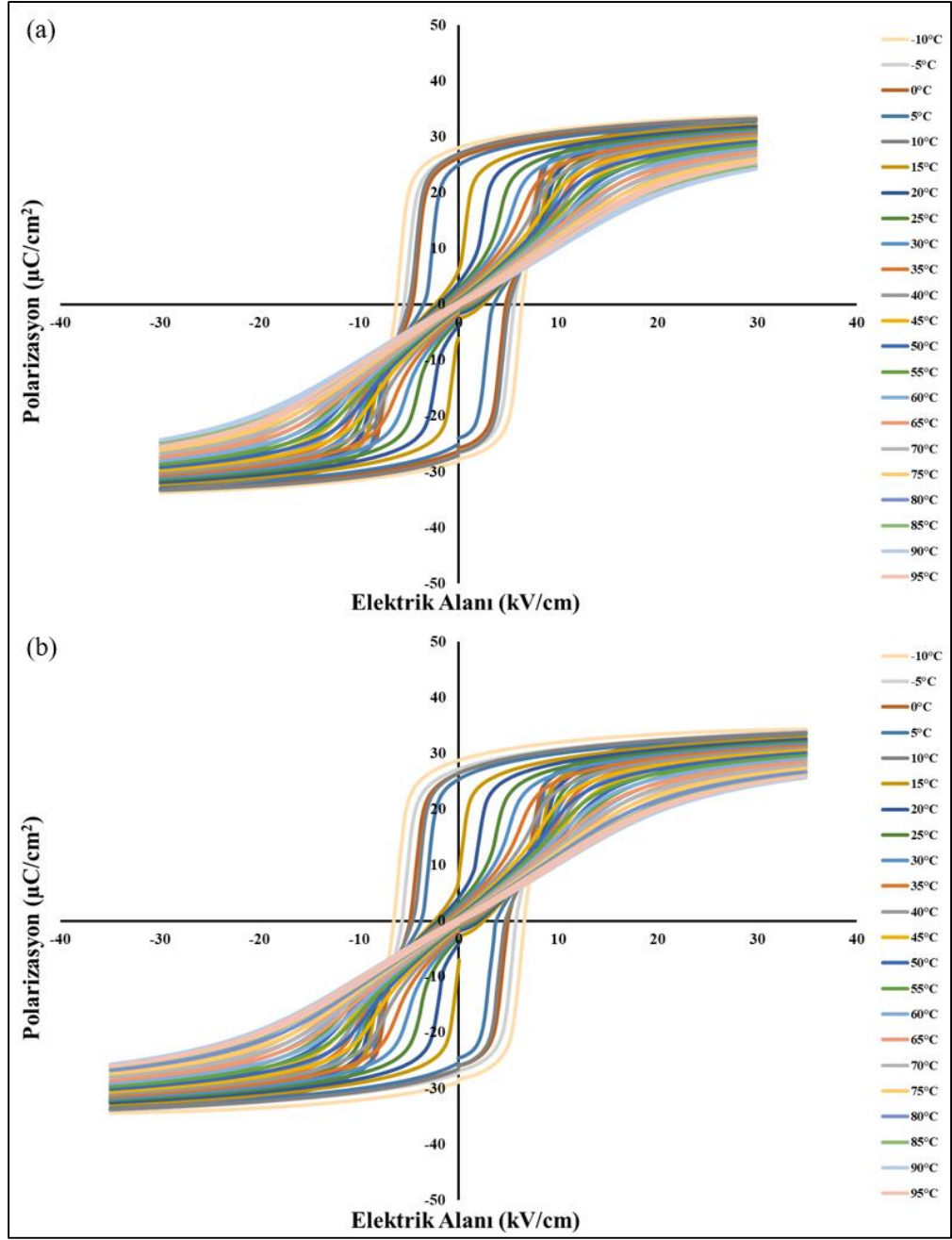
P-E histerezis döngülerine genel olarak bakıldığında; oda sıcaklığında molce %5 ve %6 La katkılı seramiklerin normal ferroelektrik karakter gösterdiği, %8, %9,6 ve %10 La katkılı seramiklerin relaksör / antiferroelektrik benzeri bir karakter gösterdiği, molce %12 La katkılı seramiğin ise daha çok lineer dielektrik benzeri bir karakter gösterdiği söylenbilir. Farklı oranlarda La içeriğine sahip PLZT seramiklerin tümünde maksimum polarizasyon, kalıntı polarizasyon ve zorlayıcı elektrik alan değerlerinde sıcaklık artışı ile birlikte azalma meydana gelmiştir.



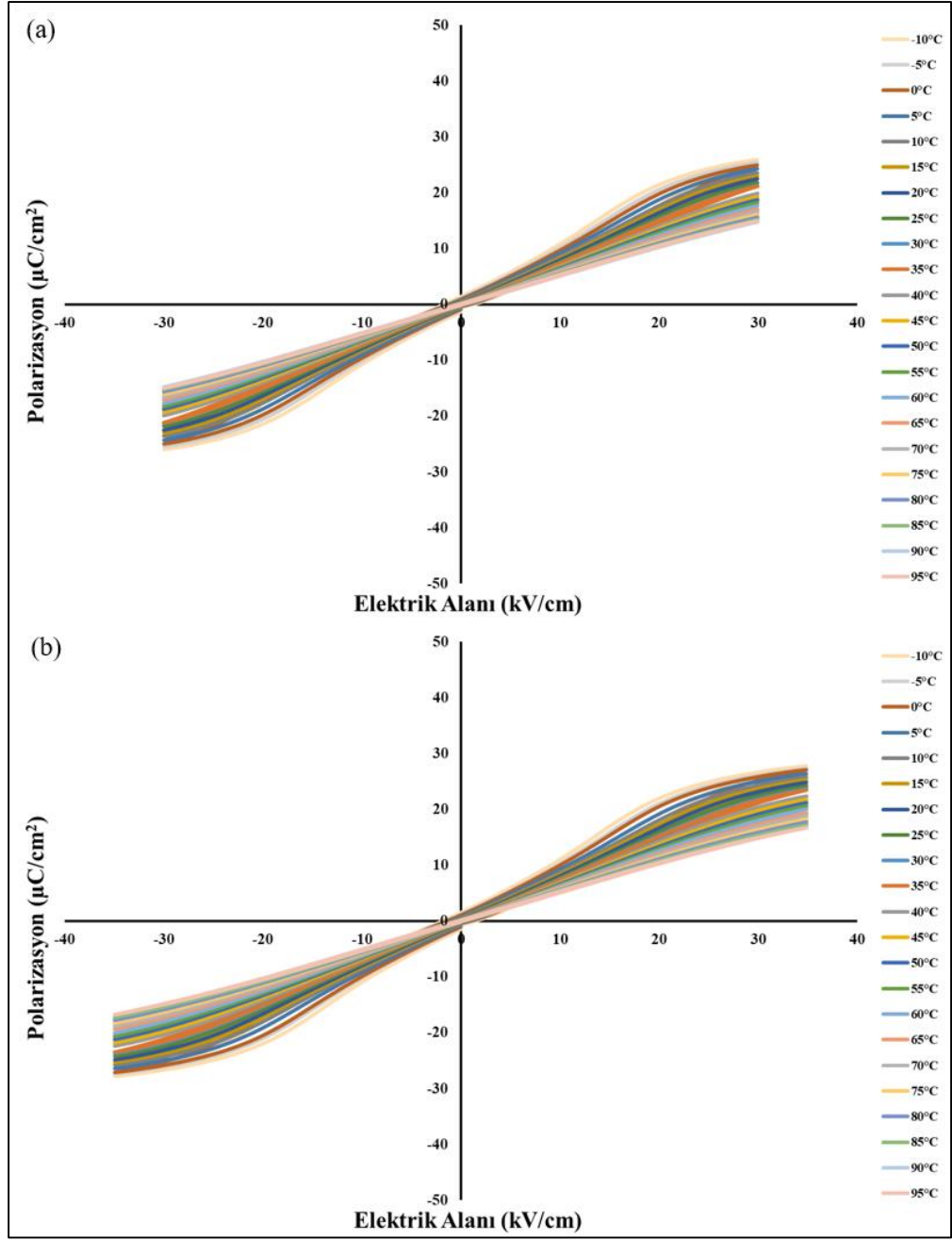
Şekil 4.82: %5 La katkılı PLZT seramiğine ait a) 30 kV/cm ve b) 35 kV/cm’de sıcaklığa bağlı olarak alınan P-E histerezis ölçümleri.



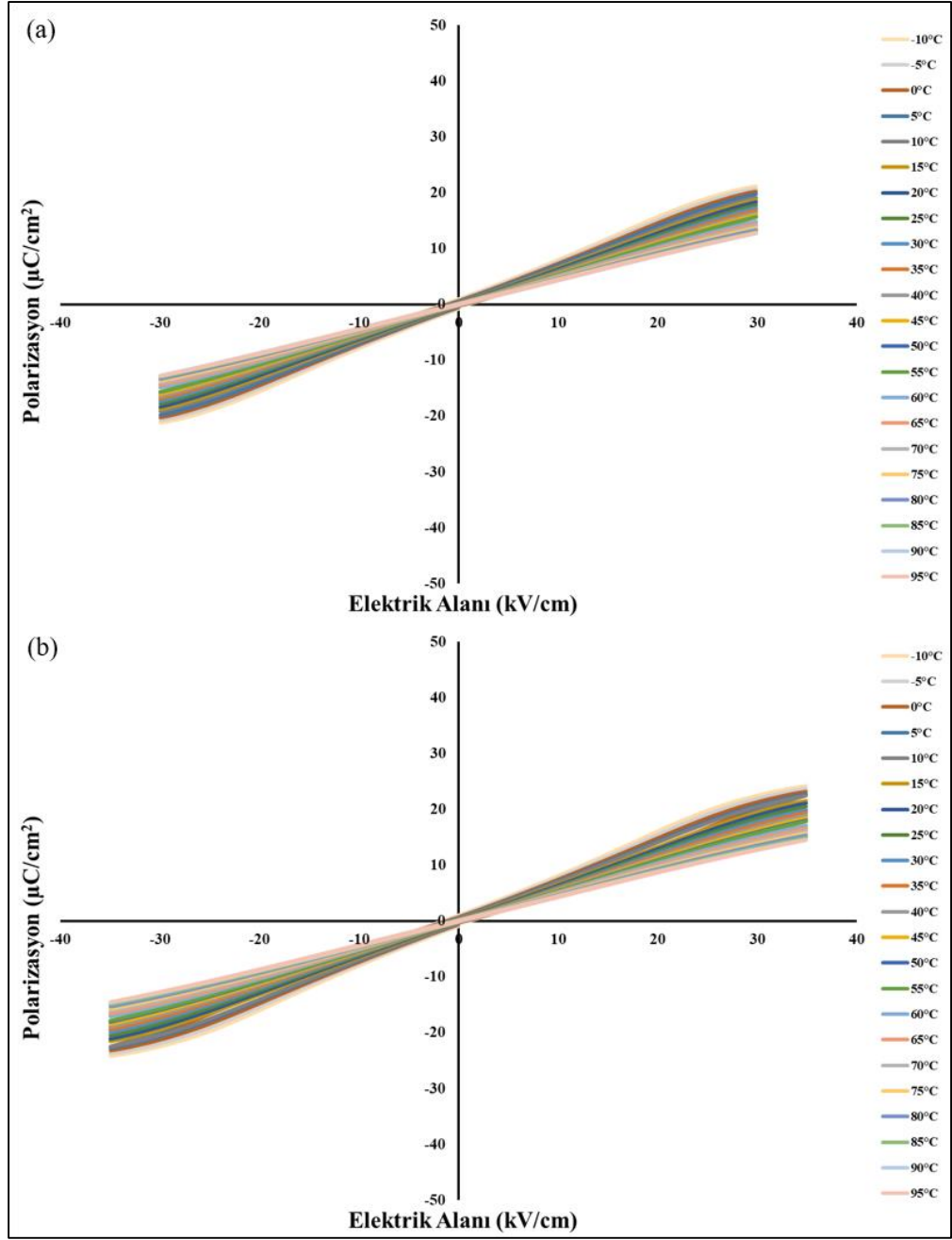
Şekil 4.83: %6 La katkılı PLZT seramiğine ait a) 30 kV/cm ve b) 35 kV/cm’de sıcaklığa bağlı olarak alınan P-E histerezis ölçümleri.



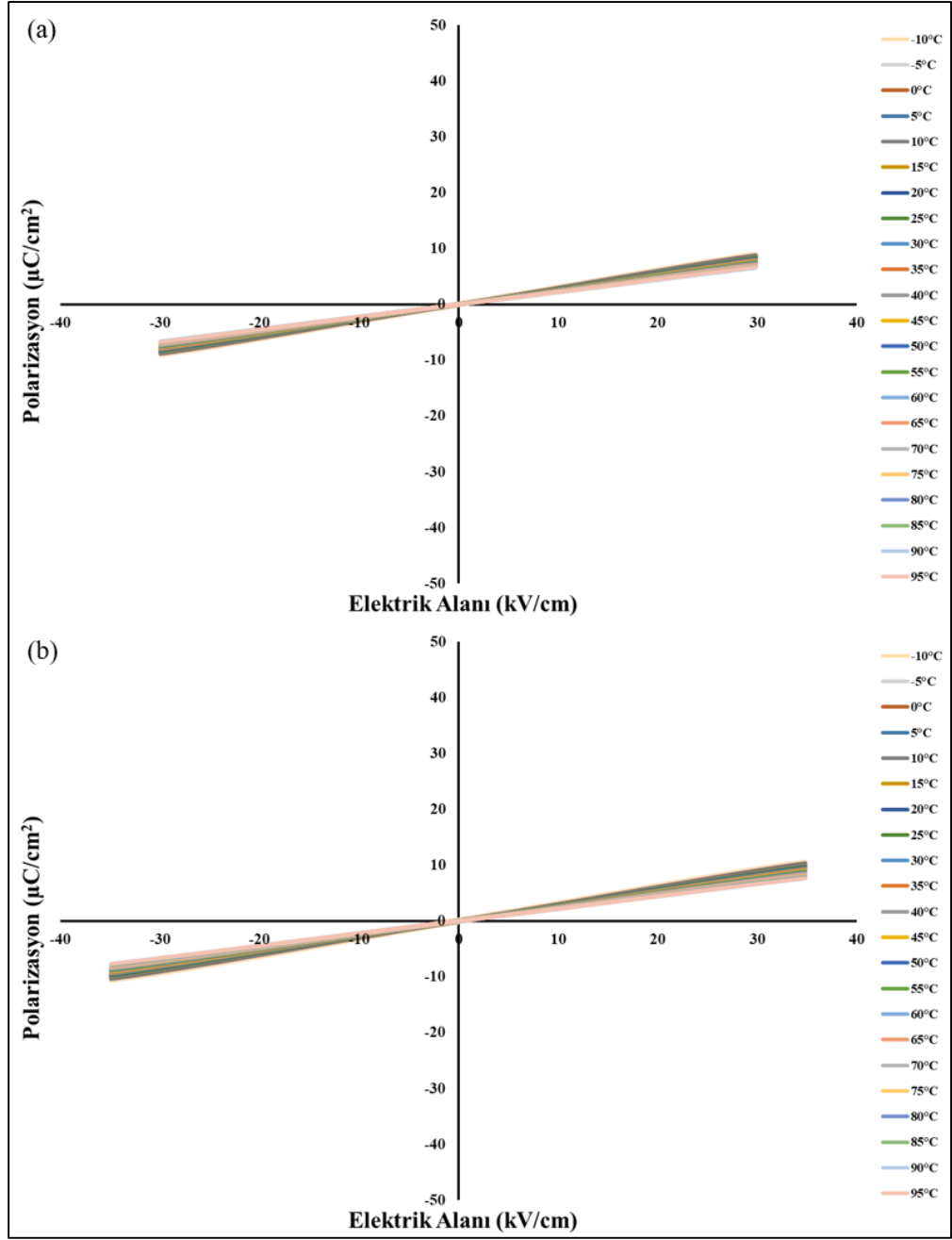
Şekil 4.84: %8 La katkılı PLZT seramiğine ait a) 30 kV/cm ve b) 35 kV/cm’de sıcaklığa bağlı olarak alınan P-E histerezis ölçümleri.



Şekil 4.85: %9,6 La katkılı PLZT seramiğine ait a) 30 kV/cm ve b) 35 kV/cm 'de sıcaklığa bağlı olarak alınan P-E histerezis ölçümleri.

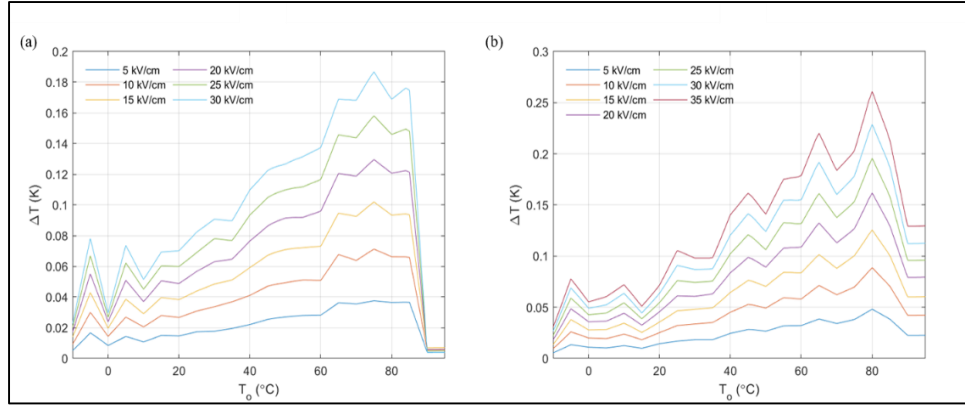


Şekil 4.86: %10 La katkılı PLZT seramiğine ait a) 30 kV/cm ve b) 35 kV/cm 'de sıcaklığa bağlı olarak alınan P-E histerezis ölçümleri.

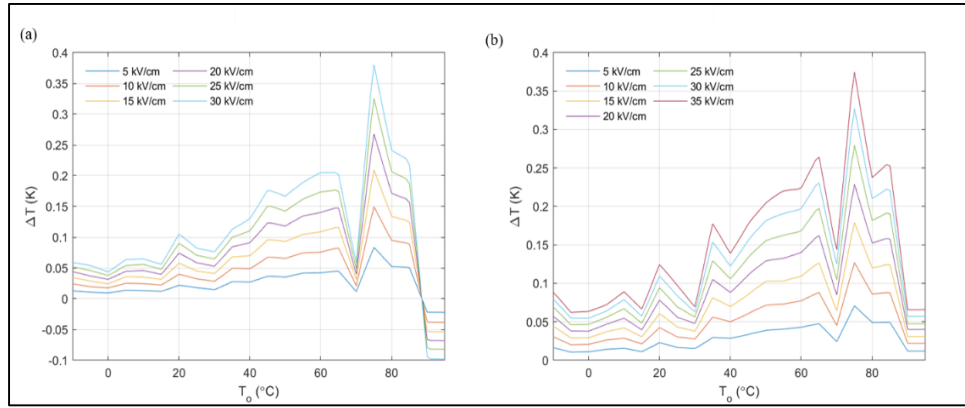


Şekil 4.87: %12 La katkılı PLZT seramiğine ait a) 30 kV/cm ve b) 35 kV/cm 'de sıcaklığa bağlı olarak alınan P-E histerezis ölçümleri.

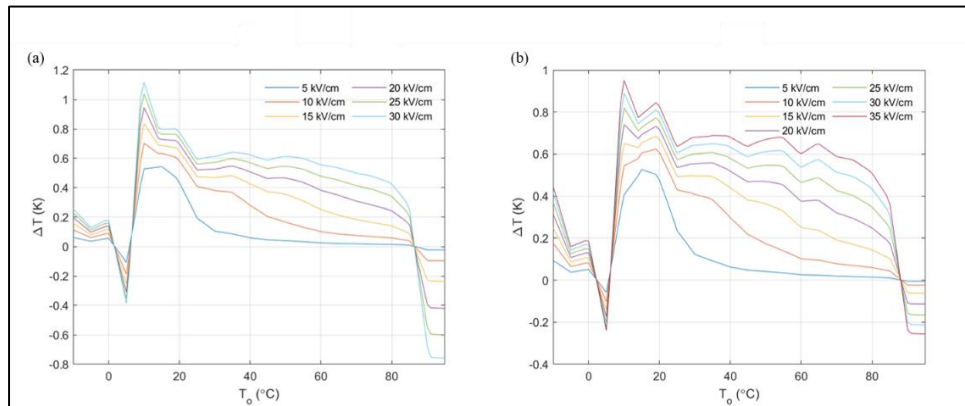
Elektrokalik ölçümler kapsamında, farklı oranlarda La katkılı PLZT seramik kompozisyonlarına ait 30 kV/cm ve 35 kV/cm 'de sıcaklığa bağlı olarak alınan P-E histerezis ölçümleri kullanılarak elektrokalik etki analizleri yapılmış ve bu analizler sonucunda sıcaklık ve elektrik alana bağlı olarak gerçekleşen sıcaklık değişimi (ΔT) değerleri hesaplanmıştır. PLZT seramik kompozisyonlarına ait, sıcaklık ve uygulanan elektrik alana bağlı olarak çizilen sıcaklık değişimi-sıcaklık (ΔT -T) grafikleri sırasıyla Şekil 4.88, 4.89, 4.90, 4.91, 4.92 ve 4.93'te verilmiştir.



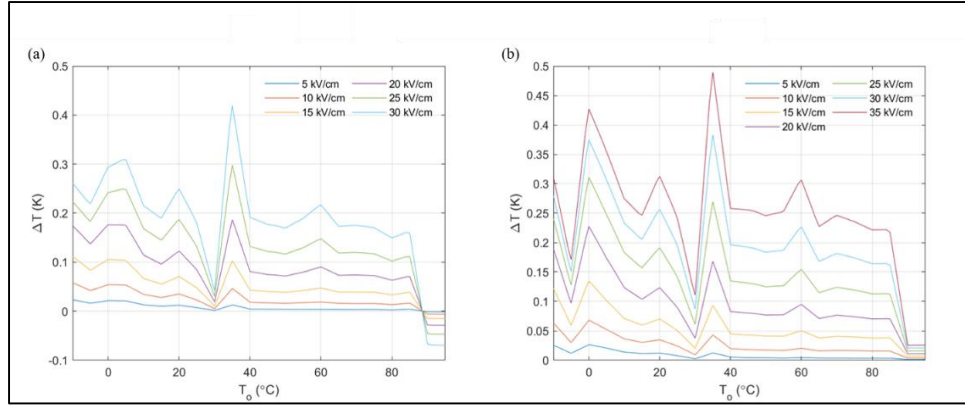
Şekil 4.88: %5 La katkılı PLZT seramiği için a) 30 kV/cm ve b) 35 kV/cm’de sıcaklığa bağlı olarak hesaplanan sıcaklık değişimleri.



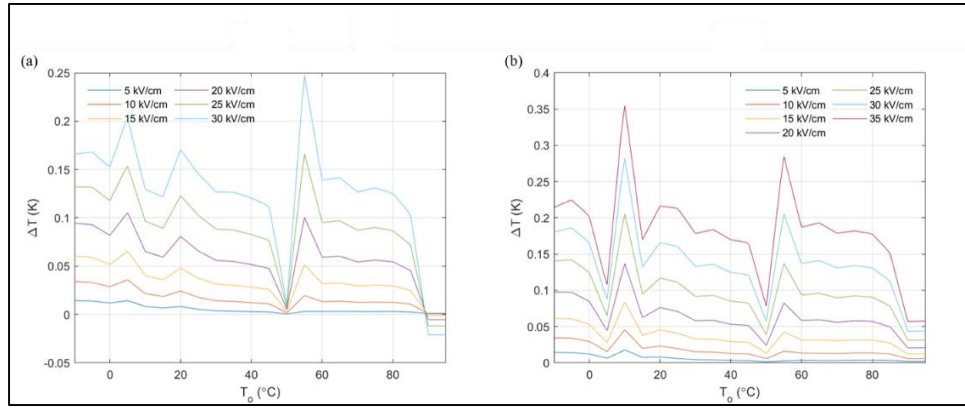
Şekil 4.89: %6 La katkılı PLZT seramiği için a) 30 kV/cm ve b) 35 kV/cm’de sıcaklığa bağlı olarak hesaplanan sıcaklık değişimleri.



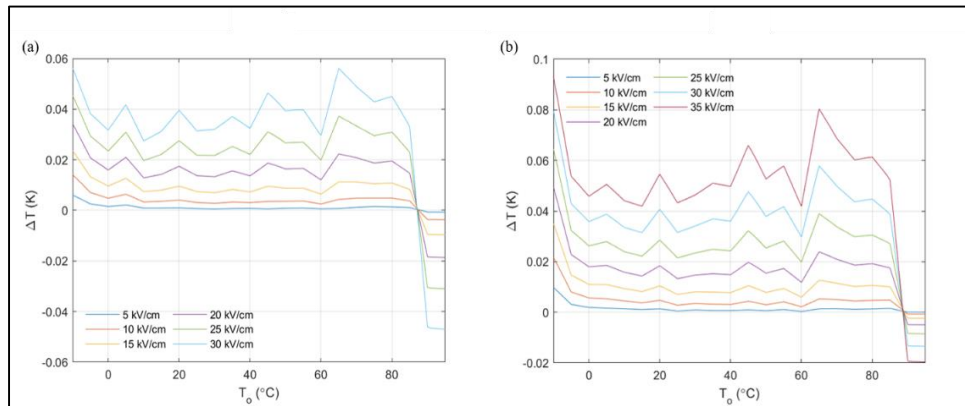
Şekil 4.90: %8 La katkılı PLZT seramiği için a) 30 kV/cm ve b) 35 kV/cm’de sıcaklığa bağlı olarak hesaplanan sıcaklık değişimleri.



Şekil 4.91: %9,6 La katkılı PLZT seramiği için a) 30 kV/cm ve b) 35 kV/cm’de sıcaklığa bağlı olarak hesaplanan sıcaklık değişimleri.



Şekil 4.92: %10 La katkılı PLZT seramiği için a) 30 kV/cm ve b) 35 kV/cm’de sıcaklığa bağlı olarak hesaplanan sıcaklık değişimleri.



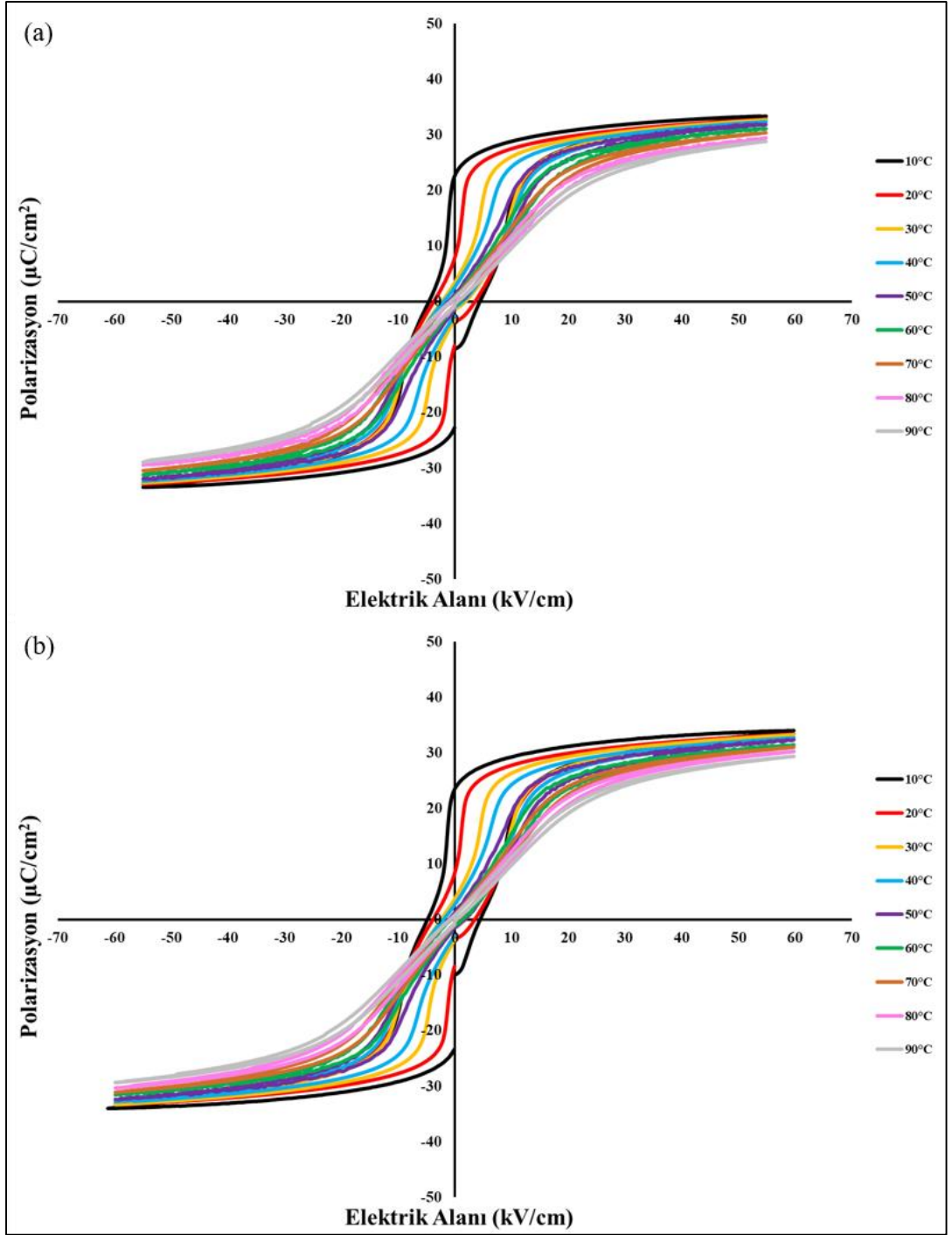
Şekil 4.93: %12 La katkılı PLZT seramiği için a) 30 kV/cm ve b) 35 kV/cm’de sıcaklığa bağlı olarak hesaplanan sıcaklık değişimleri.

30 kV/cm ve 35 kV/cm'deki ΔT -T grafiklerine bakıldığında diğer PLZT seramik kompozisyonlarına kıyasla molce %8 ve %9,6 La katkılı PLZT seramiklerinde daha yüksek $\Delta T_{\max}$ değerlerinin hesaplandığı görülmektedir. Katı hal elektrokalorik soğutma sistemi uygulamaları için tercih edilebilecek seramik malzemelerin $\Delta T_{\max}$ değerinin yüksek olması istenilen bir özelliktir. Dolayısıyla, daha yüksek $\Delta T_{\max}$ değerleri elde edebilmek amacıyla molce %8 ve %9,6 La katkılı PLZT seramik kompozisyonlarından elektrokalorik ölçümler kapsamında 55 kV/cm ve 60 kV/cm elektrik alanları uygulanarak da sıcaklığa bağlı P-E histerezis ölçümleri alınmış ve bu ölçümlerin analizi yapılmıştır.

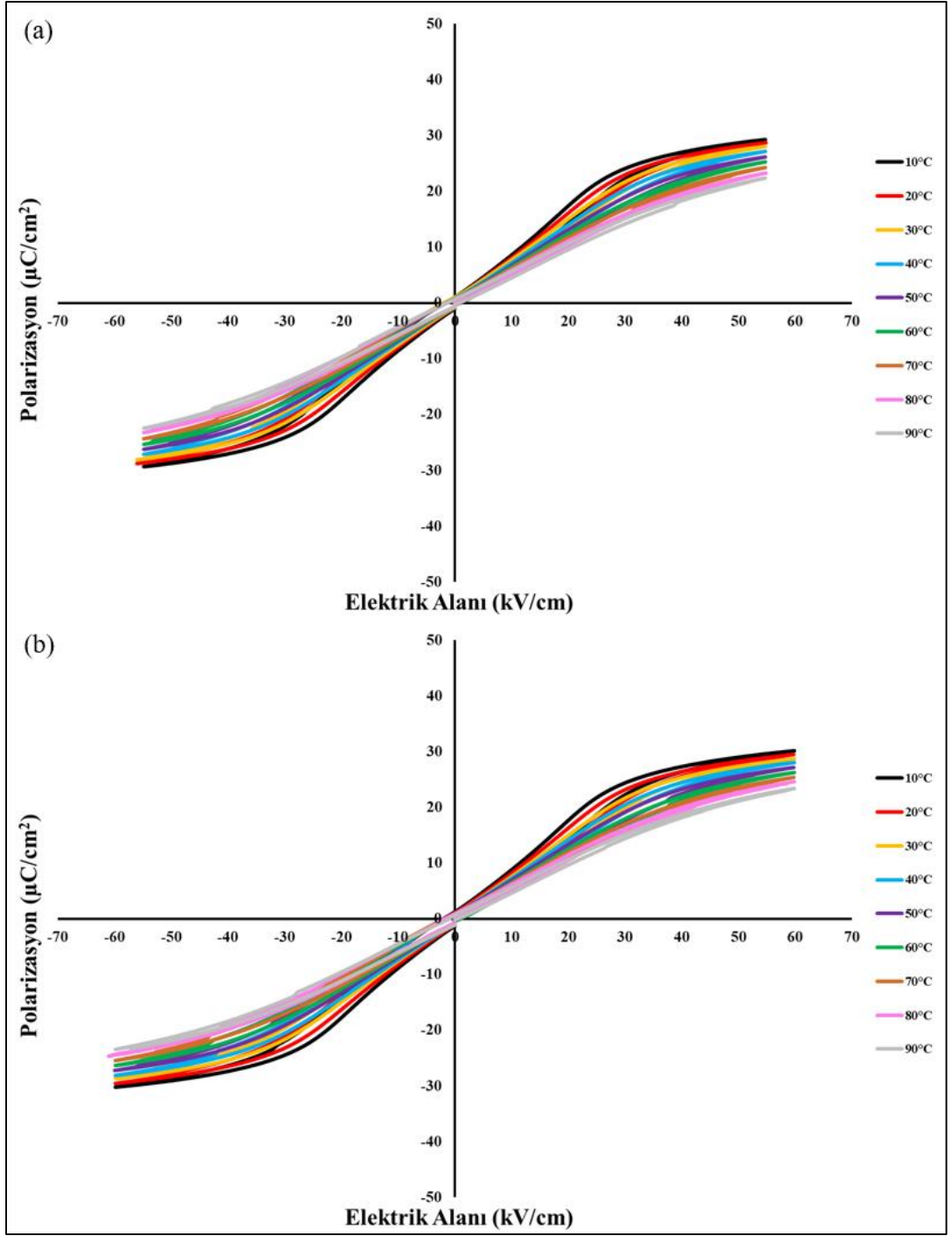
Molce %8 ve %9,6 La katkılı PLZT seramik kompozisyonlarından 10 – 90°C sıcaklık aralığında, 2000 ms periyotta, 55 kV/cm ve 60 kV/cm elektrik alanları uygulanarak sıcaklığa bağlı olarak gerçekleştirilen P-E histerezis ölçümlerine ait grafikler sırasıyla Şekil 4.94 ve 4.95'te gösterilmektedir. %8 ve %9,6 La katkılı PLZT seramik numunelerden 55 kV/cm ve 60 kV/cm'de alınan elektrokalorik ölçümler sonrasında gerçekleştirilen ve sıcaklığa bağlı üç boyutlu P-E histerezis grafikleri, ΔT -T ve entropi değişimi-sıcaklık (ΔS -T) grafiklerini kapsayan elektrokalorik ölçümlerin analiz sonuçlarına ait grafikler de yine sırasıyla Şekil 4.96, 4.97, 4.98 ve 4.99'da verilmiştir.

En yüksek $\Delta T_{\max}$ değerleri molce %8 La katkılı PLZT seramikte 55 kV/cm'de 20°C civarında yaklaşık olarak 1 K, 60 kV/cm'de 40°C civarında yaklaşık olarak 1,15 K olarak hesaplanmıştır. Molce %9,6 La katkılı PLZT seramik için hesaplanan $\Delta T_{\max}$ değerleri 55 kV/cm'de 60°C civarında yaklaşık olarak 0,5 K, 60 kV/cm'de 80°C civarında yaklaşık olarak 0,68 K'dir.

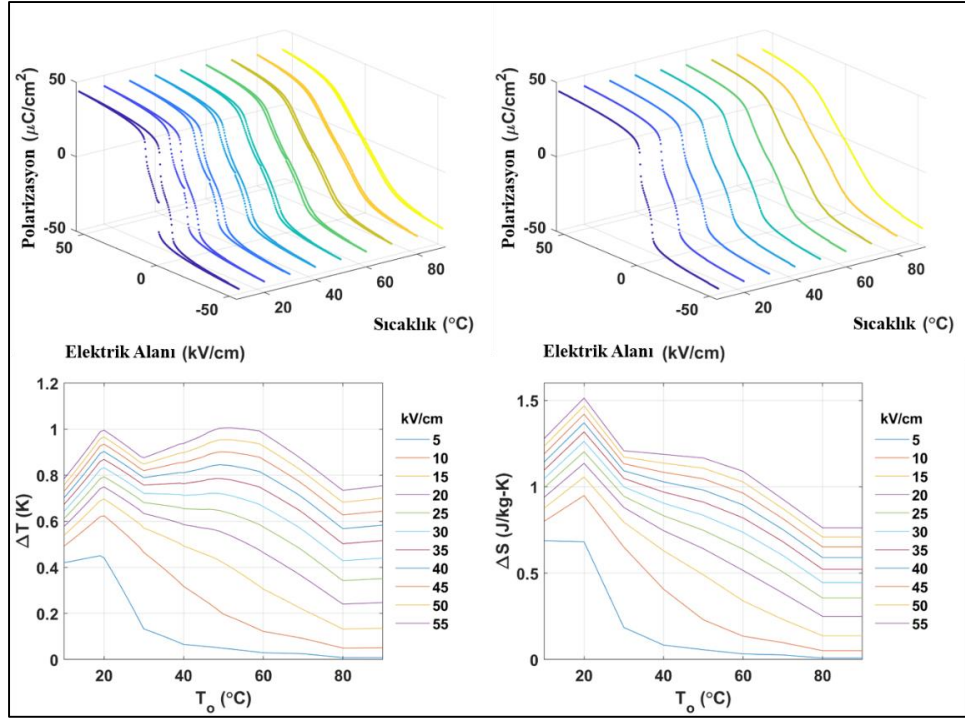
Elektrokalorik ölçümler sonrası yapılan analizlere ait grafiklere genel olarak bakıldığında, elektrokalorik sıcaklık değişiminin daha yüksek elektrik alanı altında daha fazla olduğu görülmektedir. Elektrokalorik etkinin önemli bir göstergesi olan elektrokalorik sıcaklık değişimi değerinin, seramik kompozisyonunda paraelektrik faz geçişinin gerçekleştiği Curie sıcaklığının yakınında daha yüksek olması beklenir.



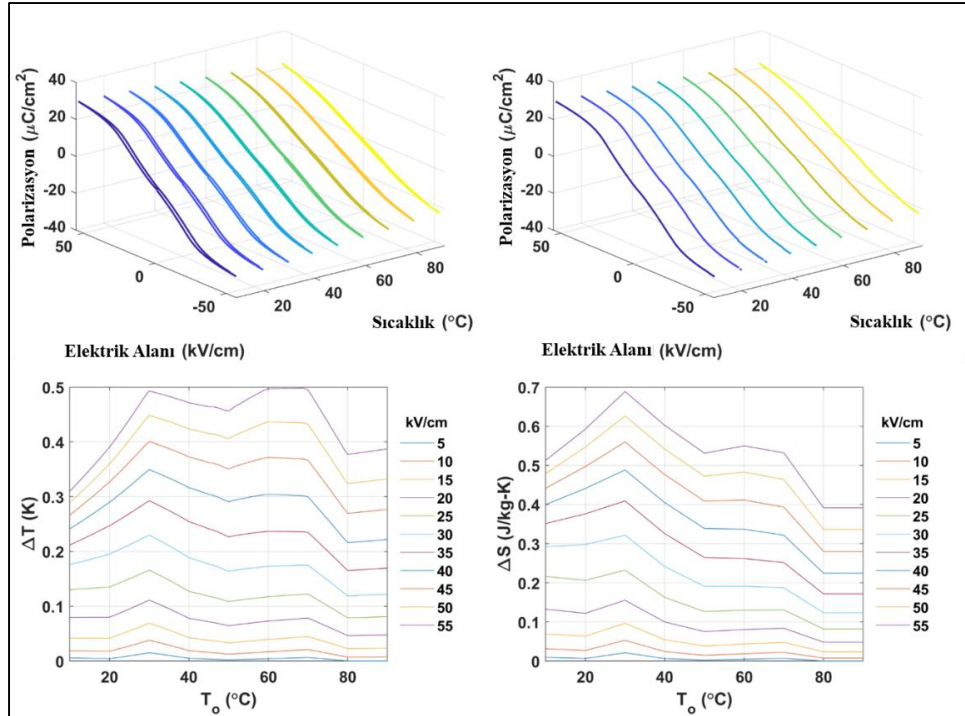
Şekil 4.94: %8 La katkılı PLZT seramiğine ait a) 55 kV/cm ve b) 60 kV/cm’de sıcaklığa bağlı olarak alınan P-E histerezis ölçümleri.



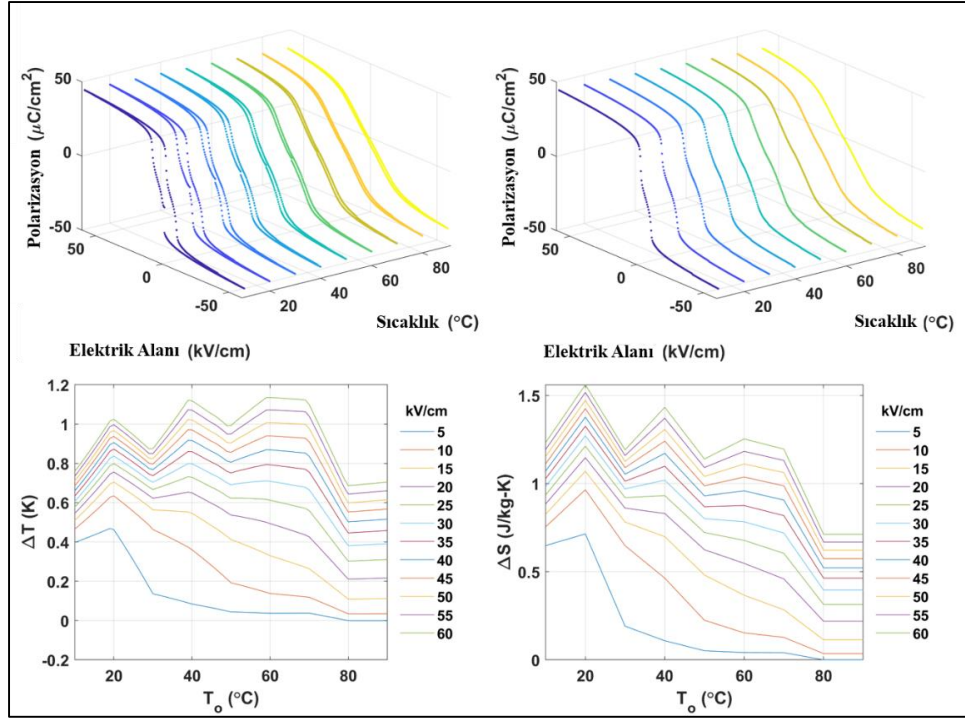
Şekil 4.95: %9,6 La katkılı PLZT seramiğine ait a) 55 kV/cm ve b) 60 kV/cm’de sıcaklığa bağlı olarak alınan P-E histerezis ölçümleri.



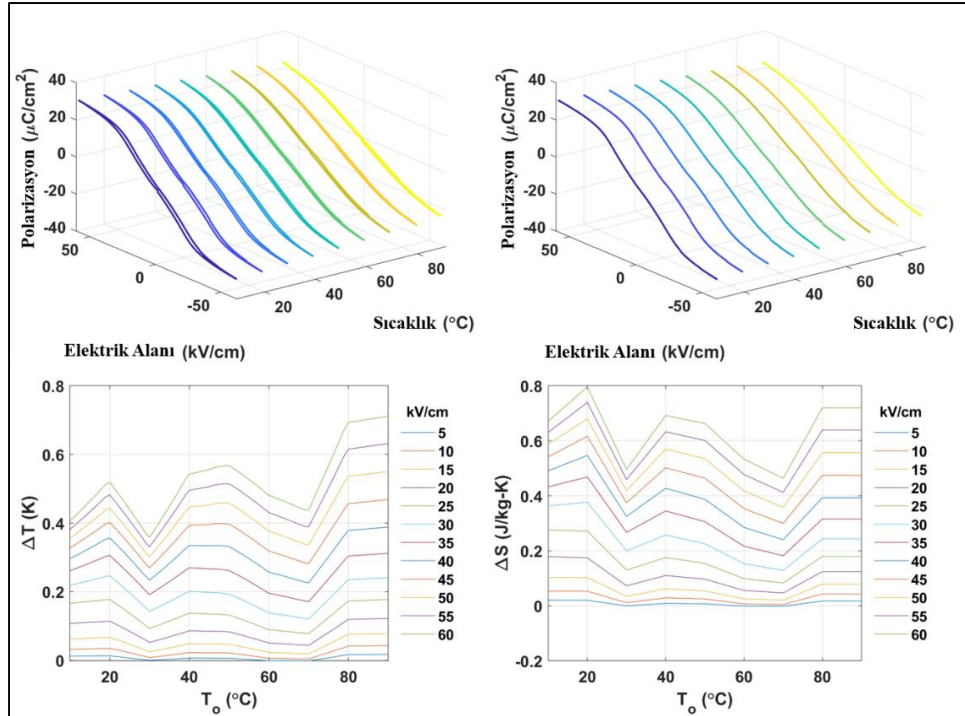
Şekil 4.96: %8 La katkılı PLZT seramiği için 55 kV/cm’de gerçekleştirilen elektrokalik ölçümlere ait analiz sonuçları.



Şekil 4.97: %9,6 La katkılı PLZT seramiği için 55 kV/cm’de gerçekleştirilen elektrokalik ölçümlere ait analiz sonuçları.



Şekil 4.98: %8 La katkılı PLZT seramiği için 60 kV/cm’de gerçekleştirilen elektrokalerik ölçümlere ait analiz sonuçları.

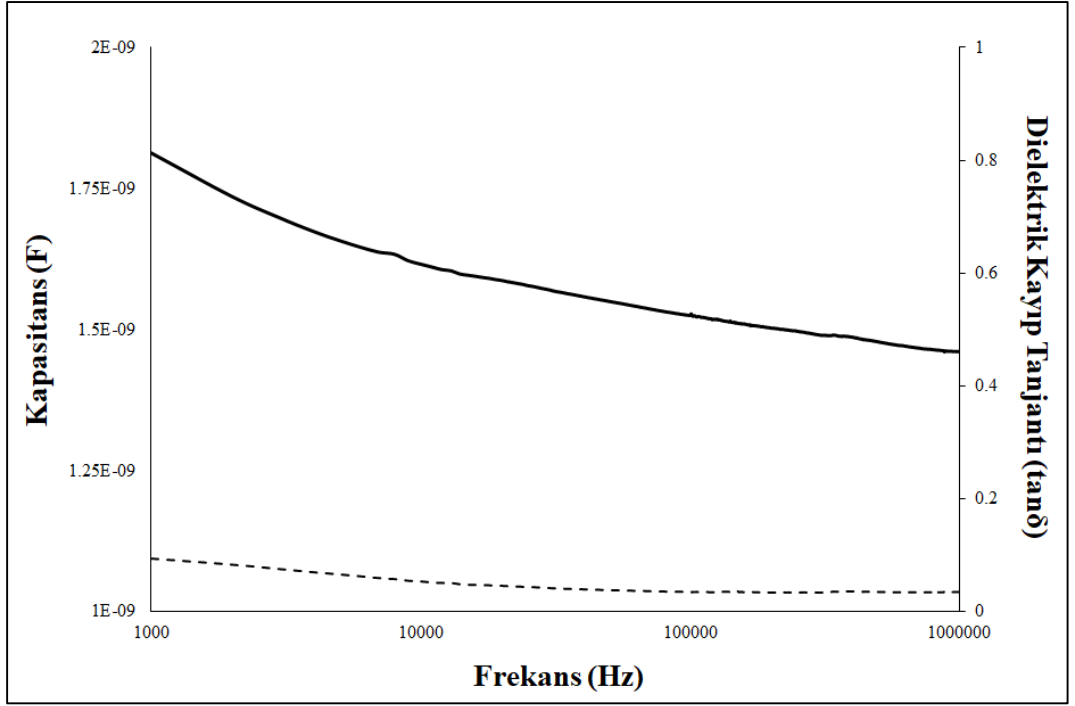


Şekil 4.99: %9,6 La katkılı PLZT seramiği için 60 kV/cm’de gerçekleştirilen elektrokalerik ölçümlere ait analiz sonuçları.

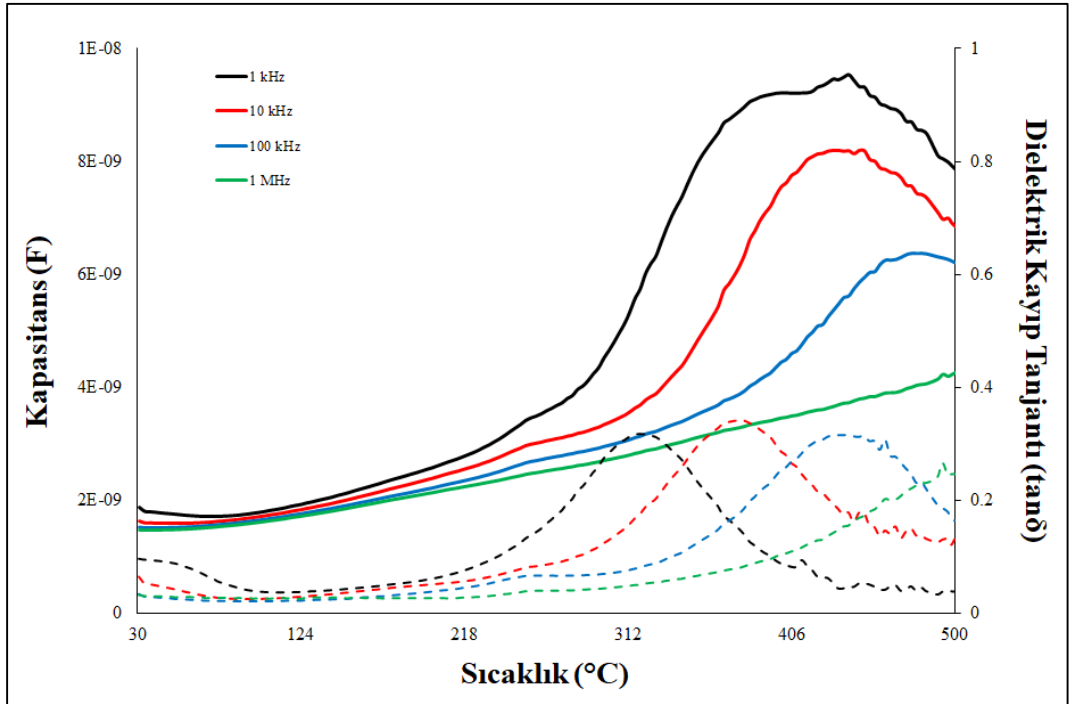
Molce %5, %6, %8, %9,6, %10 ve %12 La katkılı PLZT seramiklerde 30 kV/cm'de sıcaklığa bağılı olarak hesaplanan en yüksek elektrokalik sıcaklık değişimi değerleri sırasıyla 0,19 K, 0,38 K, 0,52 K, 0,41 K, 0,25 K ve 0,06 K'dir. 35 kV/cm'de sıcaklığa bağılı olarak hesaplanan en yüksek elektrokalik sıcaklık değişimi değerleri de yine sırasıyla 0,26 K, 0,38 K, 0,61 K, 0,49 K, 0,35 K ve 0,08 K'dir. Molce %8 ve %9,6 La katkılı seramiklerde 55 kV/cm'de sıcaklığa bağılı olarak hesaplanan en yüksek elektrokalik sıcaklık değişimi değerleri sırasıyla 1 K ve 0,5 K'dir. 55 kV/cm'de hesaplanan en yüksek elektrokalik entropi değişimi değerleri de yine sırasıyla 1,5 J/kg-K ve 0,69 J/kg-K'dir. Molce %8 ve %9,6 La katkılı seramiklerde 60 kV/cm'de sıcaklığa bağılı olarak hesaplanan en yüksek elektrokalik sıcaklık değişimi değerleri sırasıyla 1,15 K ve 0,68 K'dir. 60 kV/cm'de hesaplanan en yüksek elektrokalik entropi değişimi değerleri de yine sırasıyla 1,6 J/kg-K ve 0,8 J/kg-K'dir.

4.3. Çok Katmanlı Seramik Kapasitörün Elektriksel ve Yapısal Karakterizasyon Sonuçları

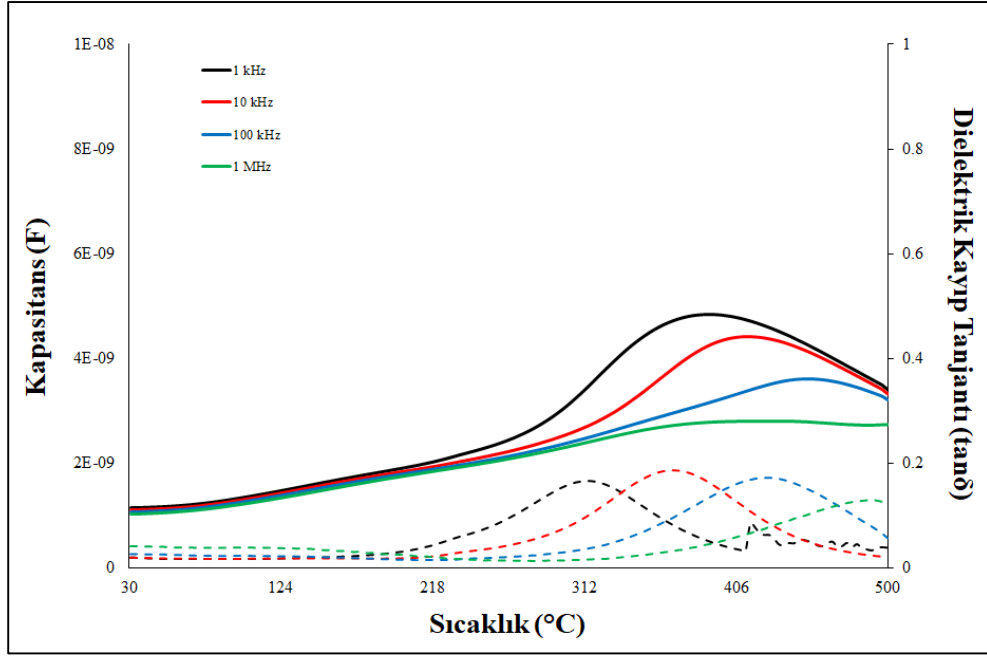
İki katmanlı seramik kapasitörün dielektrik özelliklerini belirleyebilmek için oda sıcaklığında, 1 kHz – 1 MHz frekans aralığında, frekansa bağılı olarak kapasitans ve dielektrik kayıp tanjantı ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Bununla birlikte, çok katmanlı seramik kapasitörde sıcaklığa bağılı olarak dielektrik özelliklerin ne şekilde değiştiğini gözlemleyebilmek amacıyla iki katmanlı seramik kapasitör için ayrıca 30 – 500°C sıcaklık aralığında, 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz ve 1 MHz frekans değerlerinde sıcaklığa bağılı olarak kapasitans ve dielektrik kayıp tanjantı ölçümleri alınmıştır. 2 katmanlı seramik kapasitörde oda sıcaklığında frekansa bağılı olarak kapasitans ve dielektrik kayıp tanjantı değerlerinin değişimi Şekil 4.100'de verilmiştir. 2 katmanlı seramik kapasitör için sıcaklık ve frekansa bağılı olarak kapasitans ve dielektrik kayıp tanjantı değerlerinin değişimi Şekil 4.101'de görölmektedir. Çok katmanlı seramik kapasitörde elde edilen dielektrik özelliklerin kıyaslanabilmesi amacıyla üretilen 600 µm kalınlığındaki kütesel seramik kapasitör için de sıcaklık ve frekansa bağılı olarak kapasitans ve dielektrik kayıp tanjantı ölçümleri gerçekleştirilmiştir. 2 katmanlı seramik kapasitör ile kıyaslanacak olan 600 µm kalınlığındaki kütesel seramik kapasitör için sıcaklık ve frekansa bağılı olarak kapasitans ve dielektrik kayıp tanjantı değerlerinin değişimi Şekil 4.102'de verilmiştir.



Şekil 4.100: 2 katmanlı seramik kapasitörde kapasitans ve dielektrik kayıp tanjantı değerlerinin frekansa bağlı olarak değişimi.

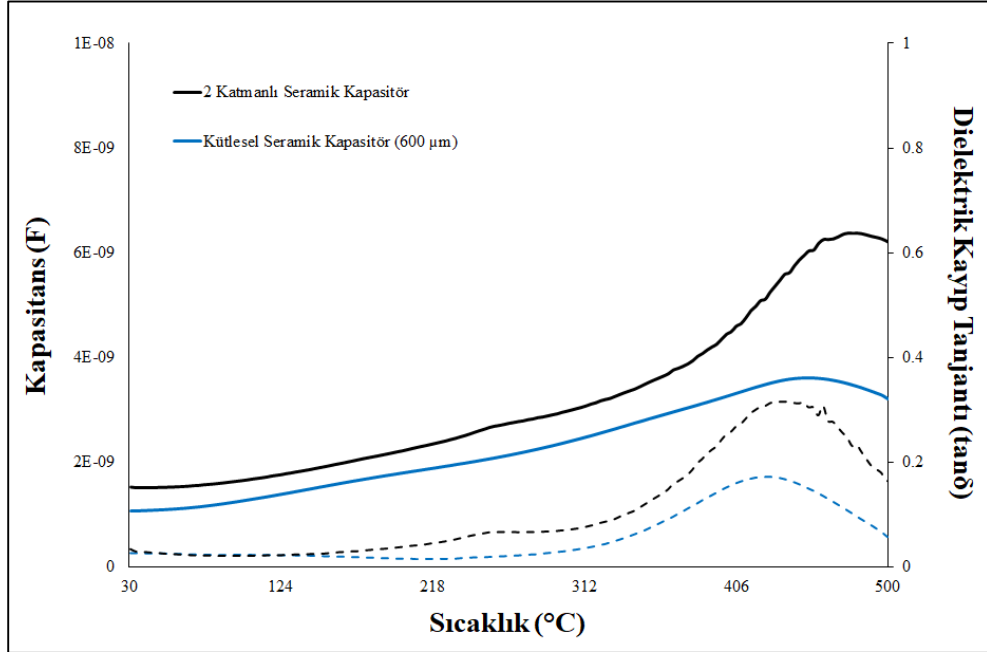


Şekil 4.101: 2 katmanlı seramik kapasitörde kapasitans ve dielektrik kayıp tanjantı değerlerinin sıcaklık ve frekansa bağlı olarak değişimi.



Şekil 4.102: 600 µm kalınlığındaki kütleli seramik kapasitörde kapasitans ve dielektrik kayıp tanjantı değerlerinin sıcaklık ve frekansa bağlı olarak değişimi.

2 katmanlı seramik kapasitör ve 600 µm kalınlığındaki kütleli seramik kapasitörde 100 kHz'de sıcaklığa bağlı olarak kapasitans ve dielektrik kayıp tanjantı değerlerinin değişiminin aynı grafik üzerinde gösterimi Şekil 4.103'te verilmektedir.



Şekil 4.103: 2 katmanlı seramik kapasitör ve 600 µm kalınlığındaki kütleli seramik kapasitörde kapasitans ve dielektrik kayıp tanjantı değerlerinin 100 kHz'de sıcaklığa bağlı olarak değişimi.

2 katmanlı seramik kapasitörde oda sıcaklığındaki kapasitans ve dielektrik kayıp tanjantı değerlerinin frekansa bağlı olarak değişimine bakıldığında, artan frekans ile birlikte 2 katmanlı seramik kapasitörün kapasitans değerlerinde bir düşüş gözlenmiştir. 2 katmanlı seramik kapasitör ve 600 μm kalınlığındaki kütleli seramik kapasitörde 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz ve 1 MHz’de kapasitans ve dielektrik kayıp tanjantı değerlerinin sıcaklığa bağlı olarak değişimine bakıldığında, kapasitans ve dielektrik kayıp tanjantı değerlerinin belirli bir sıcaklık değerinden sonra frekansa çok fazla bir bağımlılık gösterdiği görülmektedir. 2 katmanlı seramik kapasitör ve 600 μm kalınlığındaki kütleli seramik kapasitörde yüksek frekans değerleri için daha yüksek Curie sıcaklıkları ölçülmüştür.

2 katmanlı seramik kapasitör ve 600 μm kalınlığındaki kütleli seramik kapasitörden oda sıcaklığında, 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz ve 1 MHz’de ölçülen kapasitans ve dielektrik kayıp tanjantı değerleri sayısal olarak Tablo 4.9’da verilmiştir. Tablo 4.9’a bakıldığında, 2 katmanlı seramik kapasitör için oda sıcaklığında ölçülen kapasitans ve dielektrik kayıp tanjantı değerlerinin kütleli seramik kapasitöre kıyasla daha yüksek olduğu görülmektedir.

Tablo 4.9: 2 katmanlı seramik kapasitör ve 600 μm kalınlığındaki kütleli seramik kapasitörün oda sıcaklığındaki kapasitans ve dielektrik kayıp tanjantı değerleri.

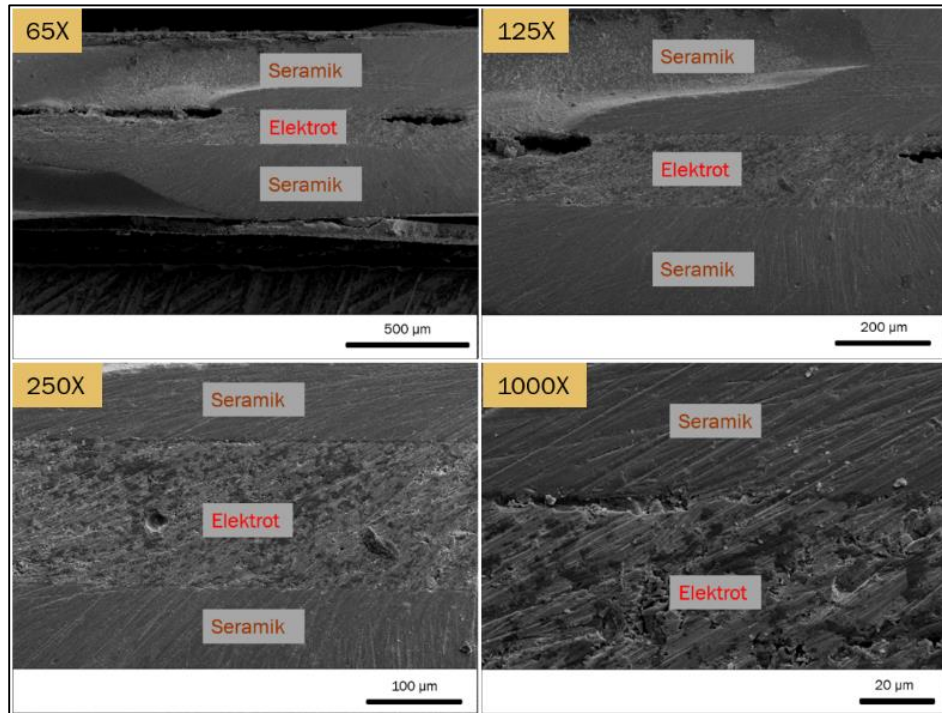
Seramik Kapasitör	Kapasitans (F)				Dielektrik Kayıp Tanjantı ($\tan\delta$)			
	1 kHz	10 kHz	100 kHz	1 MHz	1 kHz	10 kHz	100 kHz	1 MHz
2 Katmanlı (2 x 300 μm)	1.81E-09	1.62E-09	1.52E-09	1.46E-09	0,093	0,053	0,035	0,035
Kütleli (600 μm)	1.14E-09	1.11E-09	1.08E-09	1.03E-09	0,016	0,017	0,025	0,039

2 katmanlı seramik kapasitör ve 600 μm kalınlığındaki kütleli seramik kapasitör için 30 – 500°C sıcaklık aralığında, 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz ve 1 MHz’de sıcaklığa bağlı ölçüm ile tespit edilen Curie sıcaklığı ve ölçülen maksimum kapasitans değerleri sayısal olarak Tablo 4.10’da verilmektedir. Tablo 4.10’a bakıldığında, kütleli seramik kapasitöre kıyasla 2 katmanlı seramik kapasitörde ölçülen maksimum kapasitans ve Curie sıcaklığı değerlerinin daha yüksek olduğu görülmektedir.

Tablo 4.10: 2 katmanlı seramik kapasitör ve 600 µm kalınlığındaki kütleli seramik kapasitörün maksimum kapasitans ve Curie sıcaklığı değerleri.

Seramik Kapasitör	Maksimum Kapasitans (F)				Curie Sıcaklığı (°C)			
	1 kHz	10 kHz	100 kHz	1 MHz	1 kHz	10 kHz	100 kHz	1 MHz
2 Katmanlı (2 x 300 µm)	9.24E-09	8.19E-09	6.36E-09	-	418	433	475	-
Kütleli (600 µm)	4.84E-09	4.42E-09	3.61E-09	2.81E-09	388	412	451	424

2 katmanlı seramik kapasitörün kesitinden SEM ile 65X, 125X, 250X ve 1000X gibi farklı büyütme ölçeklerinde alınan mikroyapı görüntüleri Şekil 4.104'te verilmektedir. Farklı büyütme ölçeklerindeki görüntüler incelendiğinde, Ag-Pd elektrotun bölgesel olarak birkaç yerde seramik katmana olan yapışma ve tutunma davranışının çok iyi olmadığı görülmektedir ve bu durumun Ag-Pd elektrotun seramik yüzeylerde homojen olarak dağılmamasından ve yayılmamasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir.



Şekil 4.104: 2 katmanlı seramik kapasitörün kesitinden SEM ile farklı büyütme ölçeklerinde alınan mikroyapı görüntüleri.

5. GENEL SONUÇLAR

Molce %5, %6, %8, %8,6, %9, %9,6, %10 ve %12 La katkılı PLZT seramik kompozisyonları ile katkısız ve molce %1 Nd, %1 Ce, %2,1 Ce, %2,7 Ce, %0,001 Gd, %0,01 Gd, %0,1 Gd, %0,5 Gd, %1 Gd ve %5 Gd katkılı BNKBT seramikleri katı hal reaksiyonu (kuru presleme) yöntemi ile başarılı bir şekilde üretilmiş ve yapısal ve elektriksel karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Katkısız ve farklı oranlarda Nd, Ce, Gd gibi farklı nadir toprak elementleri katkılı BNKBT antiferroelektrik seramik kompozisyonları yüksek enerji yoğunluğuna sahip kapasitör uygulamaları için, farklı oranlarda La katkılı PLZT antiferroelektrik seramik kompozisyonları da elektrokalorik uygulamalar için incelenmiştir.

X-ışını kırınımı (XRD) analizi, farklı oranlarda La katkılı PLZT seramiklerinin tamamında saf perovskit yapının oluştuğunu, perovskit yapı haricinde başka herhangi bir ikincil faz oluşumunun gerçekleşmediğini göstermiştir. Katkısız ve farklı oranlarda farklı nadir toprak elementleri katkılı BNKBT seramik kompozisyonları için, molce %5 Gd katkılı seramik haricinde diğer kompozisyonların tamamında yine saf perovskit yapı elde edilmiş, başka herhangi bir ikincil faz oluşumu gözlenmemiştir.

Parlatılmış ve termal dağlama işlemi uygulanmış farklı oranlarda La katkılı PLZT seramiklerin kesit yüzeylerinden SEM ile çekilen mikroyapı görüntülerine bakıldığında, tüm seramik kompozisyonları için mikron altı boyutta tanelere sahip, düzgün, homojen ve yoğun mikroyapıların oluştuğu gözlemlenmektedir. Artan La miktarı, PLZT seramiklerin tane boyutu, tane morfolojisi ve mikroyapısında önemli bir değişikliğe neden olmamıştır. Katkısız ve farklı nadir toprak elementleri katkılı BNKBT seramiklerin kesit yüzeylerinden SEM ile çekilen mikroyapı görüntüleri incelendiğinde, farklı nadir toprak elementi katkılanması ile seramiklerde yoğunluğun arttığı ve porozitenin azaldığı gözlenmiştir. Nadir toprak elementi katkılanması yapılan BNKBT seramiklerde oldukça yoğun mikroyapılar elde edilmiştir. Katkısız ve farklı nadir toprak elementleri katkılı BNKBT seramiklerin tamamında iki-şekilli tane dağılımına sahip, düzgün ve homojen mikroyapılar gözlemlenmiştir. Ce katkılı seramiklerde, artan Ce miktarı ile birlikte ortalama tane boyutu azalmıştır.

Oda sıcaklığında ölçülen dielektrik sabiti değerleri, molce %5, %6, %8 ve %8,6 La katkılı PLZT seramiklerde artan La miktarı ile birlikte artış göstermekte iken molce %9, %9,6, %10 ve %12 La katkılı PLZT seramiklerde ise artan La miktarı ile birlikte

azalmıştır. Farklı oranlarda La katkılı PLZT seramiklerin tamamında, katkılanan La miktarının artması ile birlikte maksimum dielektrik sabiti değerleri ve Curie sıcaklıkları azalmıştır. Normal ferroelektrik karakter sergileyen molce %5 ve %6 La katkılı seramikler haricindeki diğer tüm seramiklerde, dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişiminde geniş bir maksimum aralığına karşılık gelen dağınık bir faz geçişi sergilenmiştir. PLZT seramik kompozisyonundaki La miktarı arttıkça maksimum polarizasyon, kalıntı polarizasyon ve zorlayıcı elektrik alan değerleri azalmıştır. La miktarı arttıkça P-E histerezis döngülerinde incelmeye meydana gelmiş, dolayısıyla histerezis kayıpları da azalmıştır. La miktarı molce %8'den %12'ye yükseldikçe, daha ince ve eğimli P-E histerezis döngüleri elde edilmiştir. Molce %5 ve %6 La katkılı seramikler yüksek maksimum polarizasyon ve yüksek kalıntı polarizasyon değerleri ile birlikte normal ferroelektrik karakter sergilerken, molce %8, %8,6, %9, %9,6, %10 ve %12 La katkılı seramikler ise düşük kalıntı polarizasyon değerleri ile birlikte relaksör ferroelektrik ve antiferroelektrik benzeri bir karakter sergilemektedir. Molce %5 ve %6 La katkılı seramikler, normal ferroelektrik ve piezoelektrik malzemelerin karakteristiği olan elektrik alan kaynaklı gerinim eğrileri sergilemiştir. Molce %8 La katkılı seramikte, faz geçişi gerçekleşen malzemelerin karakteristiği olan bir elektrik alan kaynaklı gerinim eğrisi elde edilmiştir. Molce %8,6, %9, %9,6, %10 ve %12 La katkılı seramiklerde, elektrik alanı ile gerinim arasında elektriksel boyut değişiminin karakteristiği olan kuadratik bir ilişki gösteren daha ince gerinim eğrileri elde edilmiştir. En yüksek gerinim miktarı, molce %8 La katkılı PLZT seramikte elde edilmiştir.

Katkısız BNKBT'ye farklı oranlarda yapılan farklı nadir toprak elementi katkılanması maksimum dielektrik sabiti değerini azaltmış, Curie sıcaklığını çok fazla değiştirmemiştir. Molce %1 Nd, %1 Ce, %2,1 Ce, %2,7 Ce, %0,001 Gd, %0,01 Gd, %0,1 Gd, %0,5 Gd ve %1 Gd katkılanmaları oda sıcaklığında ölçülen dielektrik sabiti değerini arttırmış, molce %5 Gd katkılanması ise azaltmıştır. Oda sıcaklığındaki en yüksek dielektrik sabiti değeri, molce %0,01 Gd katkılı seramikte ölçülmüştür. Katkısız ve molce %0,001 Gd, %0,01 Gd, %0,1 Gd katkılı seramikler normal ferroelektrik karakter sergilerken, %1 Nd, %1 Ce, %2,1 Ce, %2,7 Ce, %0,5 Gd, %1 Gd ve %5 Gd katkılı seramikler ise relaksör ferroelektrik ve antiferroelektrik benzeri bir karakter sergilemiştir. Molce %1 Ce, %2,1 Ce ve %2,7 Ce katkılı seramiklerde, artan Ce miktarı ile birlikte Curie sıcaklığı, oda sıcaklığındaki dielektrik sabiti ve

maksimum dielektrik sabiti değerleri azalmıştır. Molce %0,01 Gd'den daha yüksek oranlarda yapılan Gd katkılması, maksimum dielektrik sabiti değerini düşürmüştür. Katkısız BNKBT'ye yapılan molce %1 Nd, %1 Ce, %2,1 Ce, %2,7 Ce, %0,01 Gd, %0,1 Gd, %0,5 Gd, %1 Gd ve %5 Gd katkılamlarında kalıntı polarizasyon ve zorlayıcı elektrik alan değerleri azalmıştır. Molce %0,1 Gd katkılması haricinde farklı oranlarda yapılan farklı nadir toprak elementi katkılamları maksimum polarizasyon değerini düşürmüştür. Farklı oranlarda Ce katkılı seramiklerde, artan Ce miktarı ile birlikte maksimum polarizasyon ve kalıntı polarizasyon değerleri azalmıştır. Farklı oranlarda Gd katkılı seramikler için, artan Gd miktarı ile birlikte maksimum polarizasyon, kalıntı polarizasyon ve zorlayıcı elektrik alan değerlerinde genel olarak bir düşüş meydana gelmiştir. Molce %1 Nd, %1 Ce, %2,1 Ce, %2,7 Ce, %0,5 Gd, %1 Gd ve %5 Gd katkılamlarında daha ince ve eğimli P-E histerezis döngüleri elde edilmiş, dolayısıyla histerezis kayıpları da azalmıştır.

Molce %1 Nd, %1 Ce, %2,1 Ce, %0,001 Gd, %0,01 Gd, %0,1 Gd ve %1 Gd katkılamlarında daha yüksek gerinim seviyeleri ölçülmüş, molce %2,7 Ce ve %5 Gd katkılamları ise maksimum yüzde gerinim miktarını azaltmıştır. Farklı oranlarda Ce katkılı seramiklerde, artan Ce miktarı ile birlikte gerinim seviyelerinde önemli ölçüde bir düşüş gerçekleşmiştir. Farklı oranlarda Gd katkılı seramiklerde, molce %0,5 Gd'ye kadar artan Gd miktarı ile birlikte gerinim miktarı genel olarak artış gösterirken, %0,5 Gd'den daha yüksek oranlardaki katkılamlarda ise gerinim miktarlarında azalma meydana gelmiştir. En yüksek gerinim miktarı, molce %0,5 Gd katkılı seramikte ölçülmüştür. Katkısız ve molce %0,001 Gd, %0,01 Gd, %0,1 Gd katkılı seramikler, yüksek maksimum polarizasyon, yüksek kalıntı polarizasyon ve yüksek zorlayıcı elektrik alan değerleri ile normal ferroelektrik karakter göstermiş; molce %1 Nd, %1 Ce, %2,1 Ce, %2,7 Ce, %0,5 Gd ve %1 Gd katkılı seramikler ise düşük kalıntı polarizasyon değerleri ile birlikte relaksör ferroelektrik ve antiferroelektrik benzeri bir davranış göstermiştir. Molce %5 Gd katkılı seramik ise lineer dielektrik benzeri bir davranış sergilemiştir. Katkısız seramiğin normal ferroelektrik karakteri, nadir toprak elementi katkılması ile relaksör ferroelektrik ve antiferroelektrik benzeri bir karaktere dönüşmüştür.

Farklı oranlarda La katkılı tüm PLZT seramikler için 30 kV/cm'de; katkısız ve molce %1 Nd, %1 Ce, %2,1 Ce, %2,7 Ce ve %1 Gd katkılı BNKBT seramikler için 65 kV/cm'de oda sıcaklığında gerçekleştirilen P-E histerezis ölçümleri kullanılarak

enerji yoğunlukları hesaplanmıştır. Molce %5'ten %12'ye kadar yapılan La katkısı, PLZT seramiklerde depolanan enerji yoğunluğunu azaltmıştır. Molce %5'ten %9,6'ya kadar olan La katkısı, geri kazanılabilir enerji yoğunluğunu arttırmış; molce %9,6'dan %12'ye kadar olan La katkısı ise geri kazanılabilir enerji yoğunluğunu azaltmıştır. Molce %5'ten %12'ye kadar artan La miktarı ile birlikte kayıp enerji yoğunluğu da azalmıştır. Molce %8, %8,6 ve %9 La katkılı seramiklerde, artan La miktarı ile birlikte depolanan enerji yoğunluğu ve geri kazanılabilir enerji yoğunluğu değerleri artmıştır. BNKBT seramikleri için en yüksek depolanan enerji yoğunluğu, molce %1 Ce katkılı seramikte; en yüksek geri kazanılabilir enerji yoğunluğu ise molce %1 Nd katkılı seramikte hesaplanmıştır. Artan Ce miktarı ile birlikte, maksimum polarizasyon değerlerinin düşmesine bağlı olarak depolanan enerji yoğunluğu azalmış ve bu durum da geri kazanılabilir enerji yoğunluğunun azalmasına sebep olmuştur. Molce %1 Nd katkılı seramikte, molce %1 Ce katkılı seramiğe kıyasla daha düşük bir depolanan enerji yoğunluğu elde edilmiş olmasına rağmen en yüksek geri kazanılabilirlik nedeni ile daha yüksek bir enerji geri kazanım verimi de elde edilmiştir. Nadir toprak elementi katkılama (özellikle molce %1 Nd ve %1 Ce), yüksek enerji yoğunluklu kapasitör uygulamaları için BNKBT'nin geri kazanılabilir enerji yoğunluğunu arttırmada oldukça başarılı olmuştur. Katkısız seramik ile kıyaslandığında, katkılı seramiklerin geri kazanılabilir enerji yoğunluğu ve enerji geri kazanım verimliliğinde katkılama ile birlikte genel olarak bir artış meydana gelmiştir. Molce %1 Nd katkılı seramikte, katkısız seramiğe kıyasla beş kat daha yüksek geri kazanılabilir enerji yoğunluğu elde edilmiştir. Nadir toprak elementi katkılı BNKBT seramiklerin hem dijital eyleyici hem de yüksek enerji yoğunluklu kapasitör uygulamaları için oldukça ümit verici olduğu görülmüştür.

Molce %5, %6, %8, %9,6, %10 ve %12 La katkılı PLZT seramiklerden dolayı ölçüm yöntemi ile alınan elektrokalik ölçümler kapsamında 30 kV/cm ve 35 kV/cm'de sıcaklığa bağlı P-E histerezis ölçümleri alınmıştır. Maksimum polarizasyon, kalıntı polarizasyon ve zorlayıcı elektrik alan değerlerinin artan sıcaklık ile birlikte azaldığı ve P-E histerezis döngülerinin kademeli olarak daha ince hale geldiği görülmüştür. Molce %5 ve %6 La katkılı seramiklerin P-E histerezis döngüleri artan sıcaklık ile birlikte ferroelektrik karakter sergilemeyi sürdürürken; molce %8, %9,6, %10 ve %12 La katkılı seramiklerin P-E histerezis döngüleri ise artan sıcaklık ile birlikte daha ince ve eğimli hale gelmiş, sonuç olarak paraelektrik benzeri bir davranış

göstermiştir. Molce %8 ve %9,6 La katkılı seramiklerde diğer seramiklere kıyasla daha yüksek $\Delta T_{\max}$ değerleri hesaplanmıştır. Katı hal elektroklorik soğutma sistemi uygulamaları için tercih edilecek seramik malzemelerin $\Delta T_{\max}$ değerinin yüksek olması istendiğinden dolayı daha yüksek $\Delta T_{\max}$ değerleri elde edebilmek amacı ile molce %8 ve %9,6 La katkılı PLZT seramiklerden 55 kV/cm ve 60 kV/cm'de de sıcaklığa bağlı P-E histerezis ölçümleri alınmıştır. En yüksek $\Delta T_{\max}$ değerleri; molce %8 La katkılı seramik için 55 kV/cm'de 1 K, 60 kV/cm'de 1,15 K; %9,6 La katkılı seramik için ise 55 kV/cm'de 0,5 K, 60 kV/cm'de 0,68 K olarak hesaplanmıştır. Elektroklorik sıcaklık değişimi, daha yüksek elektrik alanı altında ve paraelektrik faz geçişinin gerçekleştiği Curie sıcaklığı civarında daha fazla olmuştur.

Sinterlenmiş molce %1 Ce katkılı BNKBT seramik disk numuneler lepleme yöntemi ile 300 μm kalınlığa inceltirilerek iki katmanlı seramik kapasitör üretilmiştir. İki katmanlı seramik kapasitörün dielektrik özellikleri incelenmiş ve aynı kalınlıktaki kütsel seramik kapasitör ile kıyaslanmıştır. Oda sıcaklığında frekansa bağlı olarak kapasitans ve dielektrik kayıp tanjantı ölçümleri gerçekleştirilmiş, aynı zamanda 30 – 500°C sıcaklık aralığında sıcaklık ve frekansa bağlı olarak kapasitans ve dielektrik kayıp tanjantı ölçümleri de alınmıştır. Artan frekans ile birlikte iki katmanlı seramik kapasitörün oda sıcaklığındaki kapasitans değerleri düşmüştür. Kütsel seramik kapasitöre kıyasla iki katmanlı seramik kapasitör için oda sıcaklığında ölçülen kapasitans ve dielektrik kayıp tanjantı değerleri daha yüksektir. İki katmanlı seramik kapasitörde, kütsel seramik kapasitörle kıyaslandığında daha yüksek maksimum kapasitans ve Curie sıcaklığı değerleri ölçülmüştür.

KAYNAKLAR

- Ade R., Karthik T., Kolte J., Sambasiva V., Kulkarni A. R., Venkataramani N., (2018), “Room temperature magnetoelectric and magnetodielectric properties of 2–2 bilayer $0.50\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{--}0.35\text{PbTiO}_3\text{--}0.15\text{PbZrO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ thin film”, Scripta Materialia, 150, 125-129.
- Alkoy E. M., Papila M., (2010), “Microstructural features and electrical properties of copper oxide added potassium sodium niobate ceramics”, Ceramics International, 36 (6), 1921-1927.
- Alkoy S., Okatan M. B., Mısırlıoğlu I. B., Menşur-Alkoy E., (2023), “Electrocaloric Ceramics”, Encyclopedia of Materials: Electronics, Editor(s): A.S.M.A. Haseeb, Academic Press, 208-217.
- Bain A. K., Chand P., (2017), “Ferroelectrics: Principles and Applications”, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany.
- Bharadwaj S. R., Varma S., Wani B. N., (2012), “Electroceramics for fuel cells, batteries and sensors”, Functional Materials, 639-674.
- Burn I., Smyth D. M., (1972), “Energy storage in ceramic dielectrics”, Journal of Materials Science, 7, 339-343.
- Carter C. B., Norton M. G., (2007), “Ceramic Materials: Science and Engineering”, 1st Edition., Springer Science & Business Media.
- Chandrasekhar M., Govinda Reddy Y., Kumar P., (2020), “Dielectric, ferroelectric, and strain study of BNT-BT-BKT ceramics for actuator applications”, Journal of Electronic Materials, 49, 7238-7243.
- Chandrasekhar M., Kumar P., (2015), “Synthesis and characterizations of BNT–BT and BNT–BT–KNN ceramics for actuator and energy storage applications”, Ceramics International, 41 (4), 5574-5580.
- Chandrasekhar M., Sonia, Kumar P., (2016), “Synthesis and characterizations of NaNbO_3 modified BNT–BT–BKT ceramics for energy storage applications”, Physica B: Condensed Matter, 497, 59-66.
- Chen F. S., Geusic J. E., Kurtz S. K., Skinner J. G., Wemple S. H., (1966), “Light modulation and beam deflection with potassium tantalate-niobate crystals”, Journal of Applied Physics, 37 (1), 388-398.
- Chen L., Wang H., Zhao P., Hui K., Guo L., Li L., Wang X., (2020), “High permittivity and excellent high-temperature energy storage properties of X9R $\text{BaTiO}_3\text{--}(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ ceramics”, Journal of the American Ceramic Society, 103 (2), 1113-1120.

Cheng C. M., Lo S. H., Yang C. F., (2000), “The effect of CuO on the sintering and properties of BiNbO₄ microwave ceramics”, *Ceramics International*, 26 (1), 113-117.

Correia T., Zhang Q., (2014), “Electrocaloric Materials: New Generation of Coolers”, *Engineering Materials* vol. 34, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

Crossley S., Usui T., Nair B., Kar-Narayan S., Moya X., Hirose S., Ando A., Mathur N. D., (2016), “Direct electrocaloric measurement of 0.9Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.1PbTiO₃ films using scanning thermal microscopy”, *Applied Physics Letters*, 108 (3), 032902.

Dai X., Xu Z., Li J. F., Viehland D., (1996), “Effects of lanthanum modification on rhombohedral Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O₃ ceramics: Part II. Relaxor behavior versus enhanced antiferroelectric stability”, *Journal of Materials Research*, 11 (3), 626-638.

Du H., Tang F., Liu D., Zhu D., Zhou W., Qu S., (2007), “The microstructure and ferroelectric properties of (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃-LiNbO₃ lead-free piezoelectric ceramics”, *Materials Science and Engineering: B*, 136 (2-3), 165-169.

Fesenko O. E., Kolesova R. V., Sindeyev Y. G., (1978), “The structural phase transitions in lead zirconate in super-high electric fields”, *Ferroelectrics*, 20 (1), 177-178.

Gao F., Dong X., Mao C., Liu W., Zhang H., Yang L., Cao F., Wang G., (2011), “Energy-storage properties of 0.89Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃-0.06BaTiO₃-0.05K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃ lead-free anti-ferroelectric ceramics”, *Journal of the American Ceramic Society*, 94 (12), 4382-4386.

Gaskey C. J., Udayakumar K. R., Chen H. D., Cross L. E., (1995), ““Square” hysteresis loops in phase-switching Nb-doped lead zirconate stannate titanate thin films”, *Journal of Materials Research*, 10 (11), 2764-2769.

Gomès S., Assy A., Chapuis P. O., (2015), “Scanning thermal microscopy: A review”, *Physica Status Solidi A*, 212 (3), 477-494.

Gozuacik N. K., Bayir M. C., Mensur-Alkoy E., Alkoy S., (2021), “Origin of the large field-induced strain and enhanced energy storage response of rare-earth-doped lead-free 0.854BNT-0.12BKT-0.026BT ceramics”, *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, 68 (7), 2576-2584.

Gözüaçık N. K., Bayir M. ., Okatan M. B., Misirlioglu I. B., Alkoy S., Menşur-Alkoy E., (2022), “Enhancement of the electrocaloric effect in PbZr_{0.7}Ti_{0.3}O₃ ceramics via La doping: Driven by phase co-existence or defect effects?”, *Acta Materialia*, 225, 117559.

Gözüaçık N. K., Mensur-Alkoy E., Alkoy S., (2019), “Effects of lanthanum doping on electrical and electromechanical properties of (Pb_{1-x}La_x)(Zr_{0.70}Ti_{0.30})O₃ ceramics”, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30 (15), 14045-14052.

Gudavalli G. S., Dhakal T. P., (2018), “Chapter 8 - Simple Parallel-Plate Capacitors to High-Energy Density Future Supercapacitors: A Materials Review”, *Emerging*

Materials for Energy Conversion and Storage, Editor(s): Cheong, K. Y., Impellizzeri, G., Fraga, M. A., Elsevier: Netherlands.

Haertling G. H., (1987), “PLZT electrooptic materials and applications—a review”, *Ferroelectrics*, 75 (1), 25-55.

Haertling G. H., (1999), “Ferroelectric ceramics: history and technology”, *Journal of the American Ceramic Society*, 82 (4), 797-818.

Haertling G. H., Land C. E., (1971), “Hot-pressed (Pb,La)(Zr,Ti)O₃ ferroelectric ceramics for electrooptic applications”, *Journal of the American Ceramic Society*, 54 (1), 1-11.

Hao J., Xu Z., Chu R., Li W., Du J., Fu P., (2015), “Enhanced energy-storage properties of $(1-x)[(1-y)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3-y(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3]-x(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ lead-free ceramics”, *Solid State Communications*, 204, 19-22.

Hao X., Zhai J., Kong L. B., Xu Z., (2014), “A comprehensive review on the progress of lead zirconate-based antiferroelectric materials”, *Progress in Materials Science*, 63, 1-57.

Huang C., Sasaki Y., Miyazu J., Toyoda S., Imai T., Kobayashi J., (2014), “Trapped charge density analysis of KTN crystal by beam path measurement”, *Optics Express*, 22 (7), 7783-7789.

Jang J. H., Yoon K. H., Shin H. J., (1998), “Electric fatigue in sol–gel prepared Pb(Zr,Sn,Ti)NbO₃ thin films”, *Applied Physics Letters*, 73 (13), 1823-1825.

Jo W., Dittmer R., Acosta M., Zang J., Groh C., Sapper E., Wang K., Rödel J., (2012), “Giant electric-field-induced strains in lead-free ceramics for actuator applications—status and perspective”, *Journal of Electroceramics*, 29 (1), 71-93.

Jo W., Granzow T., Aulbach E., Rödel J., Damjanovic D., (2009), “Origin of the large strain response in (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃-modified (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃–BaTiO₃ lead-free piezoceramics”, *Journal of Applied Physics*, 105 (9), 094102.

Jona F., Shirane G., (1993), “Ferroelectric Crystals”, Dover Publications: New York.

Jones G. O., Thomas P. A., (2000), “The tetragonal phase of Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ – a new variant of the perovskite structure”, *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 56 (3), 426-430.

Kanzig W., (1951), “Röntgenuntersuchungen über die seignetteelektrizität von baryumtitanat”, *Helvetica Physica Acta*, 24 (2), 175-216.

Kao K. C., (2004), “Dielectric Phenomena in Solids: With Emphasis on Physical Concepts of Electronic Processes”, 1st Edition., Elsevier Academic Press.

Kar-Narayan S., Crossley S., Moya X., Kovacova V., Abergel J., Bontempi A., Baier N., Defay E., Mathur N. D., (2013), “Direct electrocaloric measurements of a

multilayer capacitor using scanning thermal microscopy and infra-red imaging”, *Applied Physics Letters*, 102 (3), 032903.

Kolte J., Salame P. H., Daryapurkar A. S., Gopalan P., (2015), “Impedance and AC conductivity study of nano crystalline, fine grained multiferroic bismuth ferrite (BiFeO_3), synthesized by microwave sintering”, *AIP Advances*, 5 (9), 097164.

Lang S. B., (1976), “Cryogenic refrigeration utilizing the electrocaloric effect in pyroelectric lithium sulfate monohydrate”, *Ferroelectrics*, 11 (1), 519-523.

Li W., Auciello O., Premnath R. N., Kabius B., (2010), “Giant dielectric constant dominated by Maxwell–Wagner relaxation in $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ nanolaminates synthesized by atomic layer deposition”, *Applied Physics Letters*, 96 (16), 2-5, 162907.

Li W. L., Cao W. P., Xu D., Wang W., Fei W. D., (2014), “Phase structure and piezoelectric properties of NBT–KBT–BT ceramics prepared by sol–gel flame synthetic approach”, *Journal of Alloys and Compounds*, 613, 181-186.

Li J. F., Wang K., Zhang B. P., Zhang L. M., (2006), “Ferroelectric and piezoelectric properties of fine-grained $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics prepared by spark plasma sintering”, *Journal of the American Ceramic Society*, 89 (2), 706-709.

Liu G., Fan H., Dong G., Shi J., Chang Q., (2016), “Enhanced energy storage and dielectric properties of $\text{Bi}_{0.487}\text{Na}_{0.427}\text{K}_{0.06}\text{Ba}_{0.026}\text{TiO}_{3-x}\text{CeO}_2$ anti-ferroelectric ceramics”, *Journal of Alloys and Compounds*, 664, 632-638.

Liu G., Fan H., Shi J., Liu Z., (2016), “Large strain and relaxation behavior in CeO_2 doped $\text{Bi}_{0.487}\text{Na}_{0.427}\text{K}_{0.06}\text{Ba}_{0.026}\text{TiO}_3$ piezoceramics”, *Ceramics International*, 42 (3), 3938-3946.

Liu Y., Scott J. F., Dkhil B., (2016), “Direct and indirect measurements on electrocaloric effect: Recent developments and perspectives”, *Applied Physics Reviews*, 3 (3), 031102.

Lu S. G., Rožič B., Kutnjak Z., Zhang Q. M., (2010), “Electrocaloric Effect (ECE) in Ferroelectric Polymer Films”, *Ferroelectrics*, Dr Indrani Coondoo (Ed.), InTech.

Lu S. G., Rožič B., Zhang Q. M., Kutnjak Z., Li X., Furman E., Gorny L. J., Lin M., Malič B., Kosec M., Blinc R., Pirc R., (2010), “Organic and inorganic relaxor ferroelectrics with giant electrocaloric effect”, *Applied Physics Letters*, 97 (16), 162904.

Lu S. G., Zhang Q., (2009), “Electrocaloric materials for solid-state refrigeration”, *Advanced Materials*, 21 (19), 1983-1987.

Luo L., Wang B., Jiang X., Li W., (2014), “Energy storage properties of $(1 - x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_{3-x}\text{KNbO}_3$ lead-free ceramics”, *Journal of Materials Science*, 49, 1659-1665.

Ma W., Fan P., Salamon D., Kongparakul S., Samart C., Zhang T., Zhang G., Jiang S., Chang J. J., Zhang H., (2019), “Fine-grained BNT-based lead-free composite ceramics with high energy-storage density”, *Ceramics International*, 45 (16), 19895-19901.

Ma W., Zhu Y., Marwat M. A., Fan P., Xie B., Salamon D., Ye Z. G., Zhang H., (2019), “Enhanced energy-storage performance with excellent stability under low electric fields in BNT–ST relaxor ferroelectric ceramics”, *Journal of Materials Chemistry C*, 7 (2), 281-288.

Majumdar A., (1999), “Scanning thermal microscopy”, *Annual Review of Materials Science*, 29 (1), 505-585.

Mensur Alkoy E., (2010), “Field-induced recoverable strain behavior of CuO-added $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ ceramics and 1–3 fiber/epoxy piezocomposites”, *Journal of Applied Physics*, 108 (9), 094104.

Mensur Alkoy E., Shiosaki T., (2009), “Investigation of the effect of cerium doping on the electrical properties and leakage current behavior of lead zirconate thin films derived by the sol–gel method”, *Journal of the American Ceramic Society*, 92 (2), 396-404.

Mischenko A. S., Zhang Q., Scott J. F., Whatmore R. W., Mathur N. D., (2006), “Giant electrocaloric effect in thin-film $PbZr_{0.95}Ti_{0.05}O_3$ ”, *Science*, 311 (5765), 1270-1271.

Miyazu J., Imai T., Toyoda S., Sasaura M., Yagi S., Kato K., Sasaki Y., Fujiura K., (2011), “New beam scanning model for high-speed operation using $KTa_{1-x}Nb_xO_3$ crystals”, *Applied Physics Express*, 4 (11), 111501.

Moulson A. J., Herbert J. M., (2003), “Electroceramics: Materials, Properties, Applications”, 2nd Edition., John Wiley & Sons Ltd, England.

Moya X., Kar-Narayan S., Mathur N. D., (2014), “Caloric materials near ferroic phase transitions”, *Nature Materials*, 13 (5), 439-450.

Nakamura K., Miyazu J., Sasaki Y., Imai T., Sasaura M., Fujiura K., (2008), “Space-charge-controlled electro-optic effect: Optical beam deflection by electro-optic effect and space-charge-controlled electrical conduction”, *Journal of Applied Physics*, 104 (1), 013105.

Newnham R. E., (2005), “Properties of Materials: Anisotropy, Symmetry, Structure”, Oxford University Press, New York, USA.

Özgül M., Abbak S., (2019), “BNT-BKT-BT Kurşunsuz Piezoelektriklerde B_2O_3 ve Nb_2O_5 İlavesinin Elektriksel Özelliklere Etkisi”, *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 19, 260-264.

Padilla S., Tufekcioglu E., Guldiken R., (2018), “Simulation and verification of polydimethylsiloxane (PDMS) channels on acoustic microfluidic devices”, *Microsystem Technologies*, 24, 3503-3512.

Pan M. J., Randall C. A., (2010), “A brief introduction to ceramic capacitors”, IEEE Electrical Insulation Magazine, 26 (3), 44-50.

Prado A., Camargo J., Öchsner P., Ramajo L., Castro M., (2020), “Synthesis and characterization of $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3\text{-K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ ceramics for energy storage applications”, Journal of Electroceramics, 44 (3-4), 248-255.

Pu Y., Yao M., Liu H., Frömling T., (2016), “Phase transition behavior, dielectric and ferroelectric properties of $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-xBa}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$ ceramics”, Journal of the European Ceramic Society, 36 (10), 2461-2468.

Qiu Y., Lin Y., Liu X., Yang H., (2019), “ $\text{Bi}(\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3$ addition inducing high recoverable energy storage density in lead-free $0.65\text{BaTiO}_3\text{-}0.35\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ bulk ceramics”, Journal of Alloys and Compounds, 797, 348-355.

Randall C. A., Fan Z., Reaney I., Chen L. Q., Trolier-McKinstry S., (2021), “Antiferroelectrics: History, fundamentals, crystal chemistry, crystal structures, size effects, and applications”, Journal of the American Ceramic Society, 104 (8), 3775-3810.

Rolov B. N., (1969), “Anomalous component of the thermal expansion coefficient near the point of a broad ferroelectric phase transition”, Fizika Tverdogo Tela, 11, 1056-1058.

Ross I. M., (1957), “Semiconductive Translating Device”, 2,791,760, Patented May 7, 1957, United States Patent Office.

Rožič B., Lu S. G., Kutnjak Z., Neese B., Zhang Q. M., (2011), “Electrocaloric effect in the relaxor ferroelectric terpolymer $\text{P}(\text{VDF-TrFE-CFE})$ ”, Ferroelectrics, 422 (1), 81-85.

Sakata K., Masuda Y., (1974), “Ferroelectric and antiferroelectric properties of $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-SrTiO}_3$ solid solution ceramics”, Ferroelectrics, 7 (1), 347-349.

Scott J. F., (2011), “Electrocaloric materials”, Annual Review of Materials Research, 41, 229-240.

Sengupta S. S., Roberts D., Li J. F., Kim M. C., Payne D. A., (1995), “Field-induced phase switching and electrically driven strains in sol-gel derived antiferroelectric $(\text{Pb,Nb})(\text{Zr,Sn,Ti})\text{O}_3$ thin layers”, Journal of Applied Physics, 78 (2), 1171-1177.

Seveno R., Gundel H. W., Seifert S., (2001), “Preparation of antiferroelectric $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ thin films on LaSrMnO_3 -coated steel substrates”, Applied Physics Letters, 79 (25), 4204-4206.

Sgourou E. N., Panayiotatos Y., Davazoglou K., Solovjov A. L., Vovk R. V., Chroneos A., (2020), “Self-diffusion in perovskite and perovskite related oxides: Insights from modelling”, Applied Sciences, 10 (7), 2286.

Shannon R. D., (1976), “Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides”, *Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography*, 32 (5), 751-767.

Silva Jr P. S., Diaz J. C. C. A., Florêncio O., Venet M., M’Peko J. C., (2016), “Analysis of the phase transitions in BNT-BT lead-free ceramics around morphotropic phase boundary by mechanical and dielectric spectroscopies”, *Archives of Metallurgy and Materials*, 61 (1), 17-20.

Smolenskii G. A., Isupov V. A., Agranovskaya A. I., Popov S. N., (1961), “Ferroelectrics with diffuse phase transitions”, *Soviet Physics-Solid State*, 2 (11), 2584-2594.

Takeuchi H., Masuzawa H., Nakaya C., Ito Y., (1990), “Relaxor ferroelectric transducers”, *IEEE Symposium on Ultrasonics*, 2, 697-705, IEEE.

Tong T., Karthik J., Mangalam R. V. K., Martin L. W., Cahill D. G., (2014), “Reduction of the electrocaloric entropy change of ferroelectric $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ epitaxial layers due to an elastocaloric effect”, *Physical Review B*, 90 (9), 094116.

Trelcat J. F., Courtois C., Rguiti M., Leriche A., Duvigneaud P. H., Segato T., (2012), “Morphotropic phase boundary in the BNT–BT–BKT system”, *Ceramics International*, 38 (4), 2823-2827.

Uchino K., (2010), “Ferroelectric Devices”, 2nd Edition., CRC Press, Taylor & Francis Group, LLC.

Uchino K., Cross L. E., Newnham R. E., Nomura S., (1980), “Electrostrictive effects in non-polar perovskites”, *Phase Transitions: A Multinational Journal*, 1 (4), 333-341.

Uchino K., Kuwata J., Nomura S., Cross L. E., Newnham R. E., (1981), “Interrelation of electrostriction with phase transition diffuseness–improvement of the temperature characteristics of electrostriction”, *Japanese Journal of Applied Physics*, 20 (S4), 171-174.

Umakantham K., Rao G. N., (1998), “Applications of Electroceramics”, *Everyman’s Science*, 33 (3), 94-97.

Vrejoiu I., Le Rhun G., Pintilie L., Hesse D., Alexe M., Gösele U., (2006), “Intrinsic ferroelectric properties of strained tetragonal $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ obtained on layer-by-layer grown, defect-free single-crystalline films”, *Advanced Materials*, 18 (13), 1657-1661.

Wang H., Hu Q., Liu X., Zheng Q., Jiang N., Yang Y., Kwok K. W., Xu C., Lin D., (2019), “A high-tolerance BNT-based ceramic with excellent energy storage properties and fatigue/frequency/thermal stability”, *Ceramics International*, 45 (17), 23233-23240.

Wang J. Y., Guan Q. C., Wei J. Q., Wang M., Liu Y. G., (1992), “Growth and characterization of cubic $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ crystals”, *Journal of Crystal Growth*, 116 (1-2), 27-36.

Wang B., Luo L., Jiang X., Li W., Chen H., (2014), “Energy-storage properties of $(1-x)\text{Bi}_{0.47}\text{Na}_{0.47}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3-x\text{KNbO}_3$ lead-free ceramics”, *Journal of Alloys and Compounds*, 585, 14-18.

Wang X., Zhang Y., Song X., Yuan Z., Ma T., Zhang Q., Deng C., Liang T., (2012), “Glass additive in barium titanate ceramics and its influence on electrical breakdown strength in relation with energy storage properties”, *Journal of the European Ceramic Society*, 32 (3), 559-567.

Waqar M., Wu H., Chen J., Yao K., Wang J., (2022), “Evolution from Lead-Based to Lead-Free Piezoelectrics: Engineering of lattices, domains, boundaries, and defects leading to giant response”, *Advanced Materials*, 34 (25), 2106845.

Webster J. G., Kutnjak Z., Rožič B., Pirc R., (2015), “Electrocaloric Effect: Theory, Measurements, and Applications”, *Wiley Encyclopedia of Electrical and Electronics Engineering*.

Xie H., Yang L., Pang S., Yuan C., Chen G., Wang H., Zhou C., Xu J., (2019), “The evolution of phase structure, dielectric, strain, and energy storage density of complexions $(\text{Sr}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})^{4+}$ doped $0.82\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ - $0.18\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramics”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 126, 287-293.

Xu B., Cross L. E., Ravichandran D., (1999), “Synthesis of lead zirconate titanate stannate antiferroelectric thick films by sol-gel processing”, *Journal of the American Ceramic Society*, 82 (2), 306-312.

Xu B., Moses P., Pai N. G., Cross L. E., (1998), “Charge release of lanthanum-doped lead zirconate titanate stannate antiferroelectric thin films”, *Applied Physics Letters*, 72 (5), 593-595.

Xu B., Ye Y., Cross L. E., (2000), “Dielectric properties and field-induced phase switching of lead zirconate titanate stannate antiferroelectric thick films on silicon substrates”, *Journal of Applied Physics*, 87 (5), 2507-2515.

Xu M., Wang F., Wang T., Chen X., Tang Y., Shi W., (2011), “Phase diagram and electric properties of the (Mn, K)-modified $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 lead-free ceramics”, *Journal of Materials Science*, 46 (13), 4675-4682.

Xu Y., (1991), “Ferroelectric Materials and Their Applications”, Elsevier Science Publishers B.V., North-Holland, The Netherlands.

Yagi S., (2009), “KTN crystals open up new possibilities and applications”, *NTT Technical Review*, 7 (12), 1-5.

Yamakawa K., Trolier-McKinstry S., Dougherty J. P., Krupanidhi S. B., (1995), “Reactive magnetron co-sputtered antiferroelectric lead zirconate thin films”, *Applied Physics Letters*, 67 (14), 2014-2016.

Yang Y., Wang H., Bi L., Zheng Q., Fan G., Jie W., Lin D., (2019), “High energy storage density and discharging efficiency in $\text{La}^{3+}/\text{Nb}^{5+}$ -co-substituted $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ ceramics”, *Journal of the European Ceramic Society*, 39 (10), 3051-3056.

Zhai J., Chen H., (2003), “Direct current field and temperature dependent behaviors of antiferroelectric to ferroelectric switching in highly (100)-oriented PbZrO_3 thin films”, *Applied Physics Letters*, 82 (16), 2673-2675.

Zhang S. T., Yang B., Cao W., (2012), “The temperature-dependent electrical properties of $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ – BaTiO_3 – $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ near the morphotropic phase boundary”, *Acta Materialia*, 60 (2), 469-475.

Zhao Y., Xu J., Yang L., Zhou C., Lu X., Yuan C., Li Q., Chen G., Wang H., (2016), “High energy storage property and breakdown strength of $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.82}\text{K}_{0.18})_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramics modified by $(\text{Al}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})^{4+}$ complex-ion”, *Journal of Alloys and Compounds*, 666, 209-216.

Zhou C., Li Q., Xu J., Yang L., Zeng W., Yuan C., Chen G., (2018), “Ferroelectric-quasiferroelectric-ergodic relaxor transition and multifunctional electrical properties in $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ -based ceramics”, *Journal of the American Ceramic Society*, 101 (4), 1554-1565.

Zhuo F., Li Q., Zhou Y., Ji Y., Yan Q., Zhang Y., Xi X., Chu X., Cao W., (2018), “Large field-induced strain, giant strain memory effect, and high thermal stability energy storage in $(\text{Pb},\text{La})(\text{Zr},\text{Sn},\text{Ti})\text{O}_3$ antiferroelectric single crystal”, *Acta Materialia*, 148, 28-37.

ÖZGEÇMİŞ

Namık Kemal Gözüaçık, 2006 yılında başladığı İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya-Metalurji Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümünü 2010 yılında başarıyla tamamlayarak aynı yıl yüksek lisans eğitimine İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Malzeme Mühendisliği bölümünde başladı ve buradan 2012 yılında başarıyla mezun oldu. 2017 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği anabilim dalında doktora eğitimine başladı. 2018-2021 yılları arasında Gebze Teknik Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği bölümünde araştırma görevlisi olarak çalıştı. 2021 yılında aynı bölümde öğretim görevlisi olarak çalışmaya başladı.

EKLER

Ek A: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Yayınlar

Gözüaçık N.K., Bayır M.Ç., Okatan B., Mısırlıoğlu İ.B., Alkoy S., Menşur-Alkoy E., (2022), "Enhancement of the electrocaloric effect in $\text{PbZr}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_3$ ceramics via La doping: Driven by phase co-existence or defect effects?", *Acta Materialia*, 117559, 225.

Gözüaçık N.K., Bayır M.Ç., Menşur-Alkoy E., Alkoy S., (2021), "Origin of the Large Field Induced Strain and Enhanced Energy Storage Response of Rare-Earth Doped Lead-Free $0.854\text{BNT}-0.12\text{BKT}-0.026\text{BT}$ Ceramics", *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control*, 68 (7), 2576-2584.

Gözüaçık N.K., Menşur-Alkoy E., Alkoy S., (2019), "Effects of lanthanum doping on electrical and electromechanical properties of $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Zr}_{0.70}\text{Ti}_{0.30})\text{O}_3$ ceramics", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30 (15), 14045-14052.

Gözüaçık N.K., Menşur-Alkoy E., Alkoy S., (2019), "Effects of Rare Earth Doping on the Electrical and Electromechanical Properties of Lead-Free $\text{Bi}_{0.487}\text{Na}_{0.427}\text{K}_{0.06}\text{Ba}_{0.026}\text{TiO}_3$ Ceramics", *ISAF 2019 F2CP2*, 14-19 July 2019, Lausanne-Switzerland. (Oral Presentation - Full Paper)

Gözüaçık N.K., Menşur-Alkoy E., Alkoy S., (2018), "Effects of Lanthanum Doping on Dielectric and Ferroelectric Properties of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.70}\text{Ti}_{0.30})\text{O}_3$ Ceramics", IV. International Ceramic, Glass, Porcelain, Enamel, Glaze and Pigment Congress (SERES'18), organized by Anadolu University, Eskişehir Technical University and Turkish Ceramic Society, 10-12 October 2018, Eskişehir-Turkey. (Oral Presentation)