

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KURŞUN İÇERMEYEN VE KURŞUN ESASLI
FERROELEKTRİK SERAMİKLERİN
ELEKTRİKSEL KARAKTERİZASYONU

Derya AKALP
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ ve MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

GEBZE
2010

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KURŞUN İÇERMEYEN VE KURŞUN ESASLI
FERROELEKTRİK SERAMİKLERİN
ELEKTRİKSEL KARAKTERİZASYONU

Derya AKALP
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ ve MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

DANIŞMAN
Doç. Dr. Hüseyin YILMAZ

GEBZE
2010



YÜKSEK LİSANS TEZİ JÜRİ ONAY SAYFASI

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından .././.... tarihinde tez savunma sınavı yapılan Derya AKALP'in tez çalışması Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Doç. Dr. Hüseyin YILMAZ

ÜYE

: Yrd. Doç. Dr. Yahya Kemal TÜR

ÜYE

: Prof. Dr. Faik MİKAİLZADE

ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../20... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

FR 028/Rev.00/Rev. Tarihi:- /Yayın Tarihi: 01.03.2005

ÖZET

TEZİN BAŞLIĞI: KURŞUN İÇERMİYEN VE KURŞUN ESASLI FERROELEKTRİK SERAMİKLERİN ELEKTRİKSEL KARAKTERİZASYONU

YAZAR ADI : DERYA AKALP

Günümüzde kurşun içermeyen piezoelektrik malzemeler üzerinde çevre dostu olmalarından dolayı yoğun olarak çalışılmaktadır. Sodyum bizmut titanat ($\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ veya NBT) ve çeşitli katı çözeltileri, kurşun esaslı benzerleri yerine yeni bir aday olarak özel ilgi çekmektedir. Kurşunun tehlikeli etkisini azaltmak için büyük bir talep vardır. Bu çalışmada, Hafniyum (Hf^{+4}) veya Zirkonyum (Hf^{+4}) dop edilmiş ve $\langle 100 \rangle$ yönünde yönlendirilmiş ($\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}$) TiO_3 (NBT) seramikleri, anizotropik olarak şekillenmiş SrTiO_3 şablon parçacıkları kullanılarak şablonlu tane büyümesi metodu (templated grain growth veya TGG) ile üretilmiştir. TGG metotunda, eriyik tuz çözeltisi sentezi ile üretilmiş olan SrTiO_3 şablon plakaları, kalsine edilmiş NBT tozu ile birlikte şerit döküm yapılmış ve 1200°C 'de 6 saat boyunca sinterlenmiştir. Yönlenme oranları, % 70'e kadar elde edilmiştir. NBT esaslı piezoelektrik seramikleri ile ilgili diğer önemli konu ise, unipolar gerinim eğrilerinin histeritik olmasıdır. Artan ve azalan gerinim çizgileri, kurşun esaslı relaksör ferroelektriklerin aksine ciddi bir şekilde ayrılmaktadır. Bu durum, NBT esaslı ve diğer piezoseramiklerin kullanım yaygınlığını kısıtlamaktadır. Histerisisi azaltmak için, Hf^{+4} veya Zr^{+4} dop edilmiş NBT seramiklerinin bias elektrik alan altındaki özellikleri incelenmiştir. Hf^{+4} veya Zr^{+4} dop edilmiş NBT seramikler relaksör özellik göstermiş olup elektrostriktif katsayıları sırasıyla 0.032 ve $0.029 \text{ m}^4/\text{C}^2$ olarak elde edilmiştir.

SUMMARY

TITLE OF THE THESIS: ELECTRICAL CHARACTERIZATION OF LEAD BASED AND LEAD-FREE FERROELECTRIC CERAMICS

AUTHOR : DERYA AKALP

Recently, lead-free piezoelectric materials are intensely studied due to being environmentally friendly. Among them, sodium bismuth titanate ($\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$, or NBT) and its various solid solutions have been drawing special attention as a new candidate for their lead based counterparts. There is a great demand for reducing the adverse effect of lead. In this study, Hafnium (Hf^{+4}) or Zirconium (Zr^{+4}) doped grain oriented ($\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}$) TiO_3 (NBT) ceramics with $\langle 100 \rangle$ orientation were fabricated by Templated Grain Growth (TGG) method using anisotropically shaped SrTiO_3 template particles. In TGG, molten salt synthesized SrTiO_3 platelets were tape cast with calcined NBT powder, and sintered at 1200°C for 6 h. Texture fractions up to 70% have been obtained. One big issue with NBT based piezoelectric ceramics is that the unipolar strain curve is hysteretic. That is, the increasing and decreasing strains paths are separated well apart, unlike lead based relaxor ferroelectrics. It is one of the main restrictions on the widespread use of not only NBT based but also other piezoceramics. Electromechanical properties of Hf^{+4} or Zr^{+4} doped NBT ceramics were studied under bias electrical conditions to suppress the hysteresis. Hf^{+4} or Zr^{+4} doped NBT ceramics had relaxor properties with electrostrictive coefficient of 0.032 and $0.029 \text{ m}^4/\text{C}^2$, respectively.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim ve bitirme tezi çalışmalarım boyunca akademik bilgi birikim ve tecrübelerini her zaman benimle paylaşan, yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen, akademik hayatını ve hayata bakış açısını her zaman kendime örnek aldığım çok saygıdeğer danışmanım Doç. Dr. Hüseyin YILMAZ'a sonsuz teşekkür ederim.

Lisans ve yüksek lisans eğitimim süresince kazandığım akademik ve teorik bilgilerin, elde ettiğim başarıların en önemli kaynağı olan G.Y.T.E. Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü'ndeki çok değerli hocalarıma teşekkürü bir borç bilirim.

İki yıl boyunca birlikte gülüp birlikte hüznlendiğim çalışma ve okul arkadaşlarım Ezgi Demiralp, Erdem Akça, Sinan Dursun, Burcu Genç, M. Yunus Kaya, Ayşe Berksoy, Serkan Tekdaş, Mehmet Dinçer, Dilek Teker, Can P. Sağ, Mehmet Konyar, İstek Erdağ, Sezgin Cengiz, Kerem Özgür Gündüz, Salih Durdu, S. Levent Aktuğ ve değerli büyüklerim Dr. Işıl Kutbay, Cem Göl ve Ali Özer'e, laboratuvar da bize her türlü yardım ve desteği sağlayan Sayın Adem Şen'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Ve canım ailem, maddi-manevi her zaman yanımda olduğunuz için, dualarınızı hiçbir zaman eksik etmediğiniz için, beni her zaman desteklediğiniz için ve benimle gurur duyduğunuz için size tüm kalbimle minnettarım. Biricik yeğenim, yaşam kaynağım, Ahmet EBREM, bu tez sana ve senin ışıltılı parlayan gözlerine ithaf edilmiştir.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
KISALTMALAR ve SİMGELER DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
TABLolar DİZİNİ	xvi
1. GİRİŞ	1
1.1. Elektrosesamikler	1
1.2. Perovskit Yapı	1
1.3. Piezoelektrik Özellik	3
1.4. Ferroelektrik ve Relaksör Özellikler	6
1.5. Sodyum Bizmut Titanat ve Katı Çözeltileri	10
1.6. Şablonlu Tane Büyümesi ve Şablon Karakteristikleri	17
1.7. Kurşun Zirkonat Titanat ve Katı Çözeltileri	18
2. ÇALIŞMANIN AMACI	20

3. DENEYSEL PROSEDÜR	21
3.1 SrTiO_3 Plaka Şablon Parçacıklarının Eriyik Tuz Çözeltisi Yöntemiyle Sentezlenmesi	21
3.2. Hf^{+4} veya Zr^{+4} Dop Edilmiş Yönlendirilmiş Textured NBT Numunelerinin Hazırlanması	22
3.3. PZT-5A Numune Hazırlanması	24
3.4. Seramikleri Elektriksel ve Elektromekaniksel Karakterizasyonu	25
3.4.1. P- E Histerisis Ölçümleri	25
3.4.2. Kutuplama	25
3.4.3. Elektromekaniksel Ölçümler	25
3.4.4. Dielektrik Ölçümleri	26
4. SONUÇLAR ve İRDELEME	28
4.1 Sinterleme ve Mikroyapı	28
4.2. X-Işınları Kırınım Analizi	32
4.3. P-E Histerisis Eğrileri	35
4.4. Elektromekaniksel Ölçümler	39
4.4.1. Bipolar Gerinim Ölçümleri	39
4.4.2. Bipolar % Gerinim Ölçümü için Elektrostriktif Katsayısının Hesaplanması	43

4.4.3. Unipolar % Gerinim Ölçümleri	44
4.4.4. $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ Seramiklerinde Histerisis	49
4.4.5. Unipolar % Gerinim Ölçümü için Elektrostriktif Katsayısının Hesaplanması	51
4.4.5. Bias Elektrik Alan Altında Yapılan % Gerinim Ölçümleri	54
4.4.6. Dielektrik Ölçümleri	60
5. GENEL SONUÇLAR	63
KAYNAKLAR	65
ÖZGEÇMİŞ	72

KISALTMALAR ve SİMGELER DİZİNİ

%	Yüzde
°	Derece
°C	Derece Santigrat
°C/dk	Derece Santigrat/dakika
tanδ	Dielektrik Kayıp
ϵ_0	Vakumun Dielektrik Geçirgenliği (8.85×10^{-12} F/m)
ϵ_r	Malzemenin Dielektrik Geçirgenliği (F/m)
$\mu\text{C}/\text{cm}^2$	Mikro Coloumb/santimetrekare
GPa	Giga Paskal
N/m^2	Newton/metre-kare
C/N	Coloumb/Newton
m/V	Metre/Volt
μm	Mikrometre
mm	Milimetre
gr	Gram
pC/N	Piko Coloumb/Newton
Hz	Hertz
kHz	Kilohertz
MHz	Megahertz
kV/cm	Kilovolt/santimetre
TGG	Şablonlu Tane Büyümesi
MFS	Morfotropik Faz Sınırı
T_m	Curie Sıcaklığı (T_c)
T_d	Depolarizasyon Sıcaklığı
d_{ij}	Piezoelektrik Gerinim Katsayısı
s_j	Gerinme
E_i	Elektrik Alan
P_r	Kalıntı Polarizasyon
P_s	Doyum Polarizasyonu
E_c	Zorlayıcı Elektrik Alan (Coercive Field)
d_{33}	Piezoelektrik yük katsayısı (pC/N)

$T_{\max}$	Faz Dönüşüm Sıcaklığı
$K_{\max}$	Maksimum Dielektrik Sabit
NBT	$(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$
PZT	$(1-x)\text{PbZrO}_3-x\text{PbTiO}_3$
PLZT	$(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})_{1-(x/4)}\text{O}_3$
PMN	$\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$
PZN	$\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$
KNN	$(\text{K}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{NbO}_3$
PT	PbTiO_3
BT	BaTiO_3
ST	SrTiO_3
NN	NaNbO_3

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. (a) SrTiO_3 için örneklendirilmiş ideal perovskit yapısı. (Üç boyutta devam eden köşe paylaşımlı oktahedra). (b) ve (c) Perovskit yapının diğer gösterimleri.	2
1.2. Ferroelektrik seramiklerde piezoelektrik etkiler.	4
1.3. (a) kutuplanmış disk malzeme, (b) ve (c) düz etki, (d) ve (e) ters etki.	4
1.4. PMN relaksör ferroelektrik seramiğinin geçirgenlik ve maksimum kaybının frekansa bağıllığı.	7
1.5. Relaksör ve ferroelektrik seramikler arasındaki farklar.	9
1.6. Prototip perovskit yapının şematik gösterimi ($m3m$ simetrisi)	12
1.7. $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3 - \text{BaTiO}_3$ faz diagramı. F = ferroelektrik, AF= antiferroelektrik, ve P= paraelektrik.	16
1.8. PZT katı çözeltisi faz diagramı.	18
1.9. Eriyik tuz çözeltisi yöntemi ile sentezlenmiş SrTiO_3 parçacığının SEM görüntüsü.	21
1.10. $\Delta E = \pm 5 \text{ kV/cm}$ dalga patterni için şematik gösterim.	27
1.11. $\Delta E = \pm 3 \text{ kV/cm}$ dalga patterni için şematik gösterim.	27
1.12. 1200°C 'de 6 saat boyunca sinterlenmiş, Hf^{+4} dop edilmiş ve SrTiO_3 şablonları ile yönlendirilmiş NBT seramiklerinin SEM mikroyapıları. (a) ve (b) // yüzey normali, (c) ve (d) $\perp$ yüzey normali.	29

- 1.13.** 1200⁰C’de 6 saat boyunca sinterlenmiş, Zr⁺⁴ dop edilmiş ve SrTiO₃ şablonları ile yönlendirilmiş NBT seramiklerinin SEM mikroyapıları. (a) ve (b) // yüzey normali, (c) ve (d) ⊥ yüzey normali. 30
- 1.14.** PZT-5A seramiklerinin SEM görüntüleri. 31
- 1.15.** 1200⁰C’de 6 saat boyunca sinterlenmiş, Hf⁺⁴ veya Zr⁺⁴ dop edilmiş ve SrTiO₃ şablonları ile yönlendirilmiş NBT seramikleri ve SrTiO₃ tek kristalinin XRD patternleri gösterimi. 33
- 1.16.** Hf⁺⁴ veya Zr⁺⁴ dop edilmiş, hacimce %5 SrTiO₃ şablonları kullanılarak yönlendirilmiş NBT seramiklerinin (111) yüksek çözünürlük X-Ray patternlerinin gösterimi. 34
- 1.17.** Hf⁺⁴ veya Zr⁺⁴ dop edilmiş, hacimce %5 SrTiO₃ şablonları kullanılarak yönlendirilmiş NBT seramiklerinin (200) yüksek çözünürlük X-Ray patternlerinin gösterimi. 34
- 1.18.** Hf⁺⁴ dop edilmiş ve hacimce %5 SrTiO₃ şablonları ile yönlendirilmiş NBT seramiklerinin P-E histerisis eğrileri. 36
- 1.19.** Zr⁺⁴ dop edilmiş ve hacimce %5 SrTiO₃ şablonları ile yönlendirilmiş NBT seramiklerinin P-E histerisis eğrileri. 36
- 1.20.** PZT-5A seramiğinin P-E histerisis eğrisi. 37
- 1.21.** Hf⁺⁴ veya Zr⁺⁴ dop edilmiş, hacimce %5 SrTiO₃ şablonları kullanılarak yönlendirilmiş NBT ve PZT-5A seramiklerinin P-E histerisis eğrilerinin karşılaştırması. 38
- 1.22.** Hf⁺⁴ dop edilmiş, hacimce %5 SrTiO₃ şablonları kullanılarak yönlendirilmiş NBT seramikleri bipolar maksimum % gerinim eğrileri. 40

- 1.23.** Zr^{+4} dop edilmiş, hacimce %5 $SrTiO_3$ şablonları kullanılarak yönlendirilmiş NBT seramikleri bipolar maksimum % gerinim eğrileri. 40
- 1.24.** Hf^{+4} veya Zr^{+4} dop edilmiş, hacimce %5 $SrTiO_3$ şablonları kullanılarak yönlendirilmiş NBT seramiklerinin 90 kV/cm elektrik alandaki bipolar maksimum % gerinim eğrileri. 41
- 1.25.** PZT-5A seramiğinin bipolar maksimum % gerinim eğrileri. 42
- 1.26.** Hf^{+4} veya Zr^{+4} dop edilmiş, hacimce %5 $SrTiO_3$ şablonları kullanılarak yönlendirilmiş NBT seramiklerinin 55 kV/cm elektrik alandaki bipolar % gerinim ölçümleri için $Q-P^2$ grafiği. 43
- 1.27.** Hf^{+4} dop edilmiş, hacimce %5 $SrTiO_3$ şablonları kullanılarak yönlendirilmiş NBT seramiklerinin unipolar maksimum % gerinim eğrileri. 45
- 1.28.** Zr^{+4} dop edilmiş, hacimce %5 $SrTiO_3$ şablonları kullanılarak yönlendirilmiş NBT seramiklerinin unipolar maksimum % gerinim eğrileri. 45
- 1.29.** Hf^{+4} veya Zr^{+4} dop edilmiş, hacimce %5 $SrTiO_3$ şablonları kullanılarak yönlendirilmiş NBT seramiklerinin 80 kV/cm elektrik alandaki unipolar maksimum % gerinim eğrileri. 47
- 1.30.** PZT-5A seramiklerinin unipolar gerinim eğrileri. 48
- 1.31.** Hf^{+4} veya Zr^{+4} dop edilmiş ve yönlendirilmiş NBT seramiklerinde $\tan\delta$ faktörünün hesaplanmasının şematik gösterimi. 50
- 1.32.** Hf^{+4} veya Zr^{+4} dop edilmiş, hacimce %5 $SrTiO_3$ şablonları kullanılarak yönlendirilmiş NBT seramiklerinin 80 kV/cm elektrik alandaki unipolar gerinim ölçümleri için $Q-P^2$ grafiği. 52

- 1.33.** Hf^{+4} dop edilmiş, hacimce %5 SrTiO_3 şablonları kullanılarak yönlendirilmiş NBT seramiklerinin bias elektrik alan altındaki unipolar % gerinim eğrileri. 55
- 1.34.** Zr^{+4} dop edilmiş, hacimce %5 SrTiO_3 şablonları kullanılarak yönlendirilmiş NBT seramiklerinin bias elektrik alan altındaki unipolar % gerinim eğrileri. 55
- 1.35.** Hf^{+4} dop edilmiş ve yönlendirilmiş NBT seramiklerin azalan elektrik alan altında ve bias uygulanarak elde edilen piezoelektrik gerinim katsayıları. 57
- 1.36.** Zr^{+4} dop edilmiş ve yönlendirilmiş NBT seramiklerin azalan elektrik alan altında ve bias uygulanarak elde edilen piezoelektrik gerinim katsayıları. 57
- 1.37.** PZT-5A seramiklerinin bias elektrik alan altındaki unipolar % gerinim eğrileri. 59
- 1.38.** PZT-5A seramiklerin azalan elektrik alan altında ve bias uygulanarak elde edilen piezoelektrik gerinim katsayıları. 59
- 1.39.** Hf^{+4} dop edilmiş, yönlendirilmiş NBT seramiklerinin sıcaklığa ve frekansa bağlı (@ 1, 10, 100 kHz and 1 MHz) dielektrik ve dielektrik kayıp ölçümleri . 61
- 1.40.** Zr^{+4} dop edilmiş, yönlendirilmiş NBT seramiklerinin sıcaklığa ve frekansa bağlı (@ 1, 10, 100 kHz and 1 MHz) dielektrik ve dielektrik kayıp ölçümleri . 61

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
1.1 NBT'nin özellikleri (a: doyuma ulaşamamış. HP, sıcak presleme;Bi, ağırlıkça 0.3% bizmut ilavesi; CS, geleneksel sinterleme.	12

1. GİRİŞ

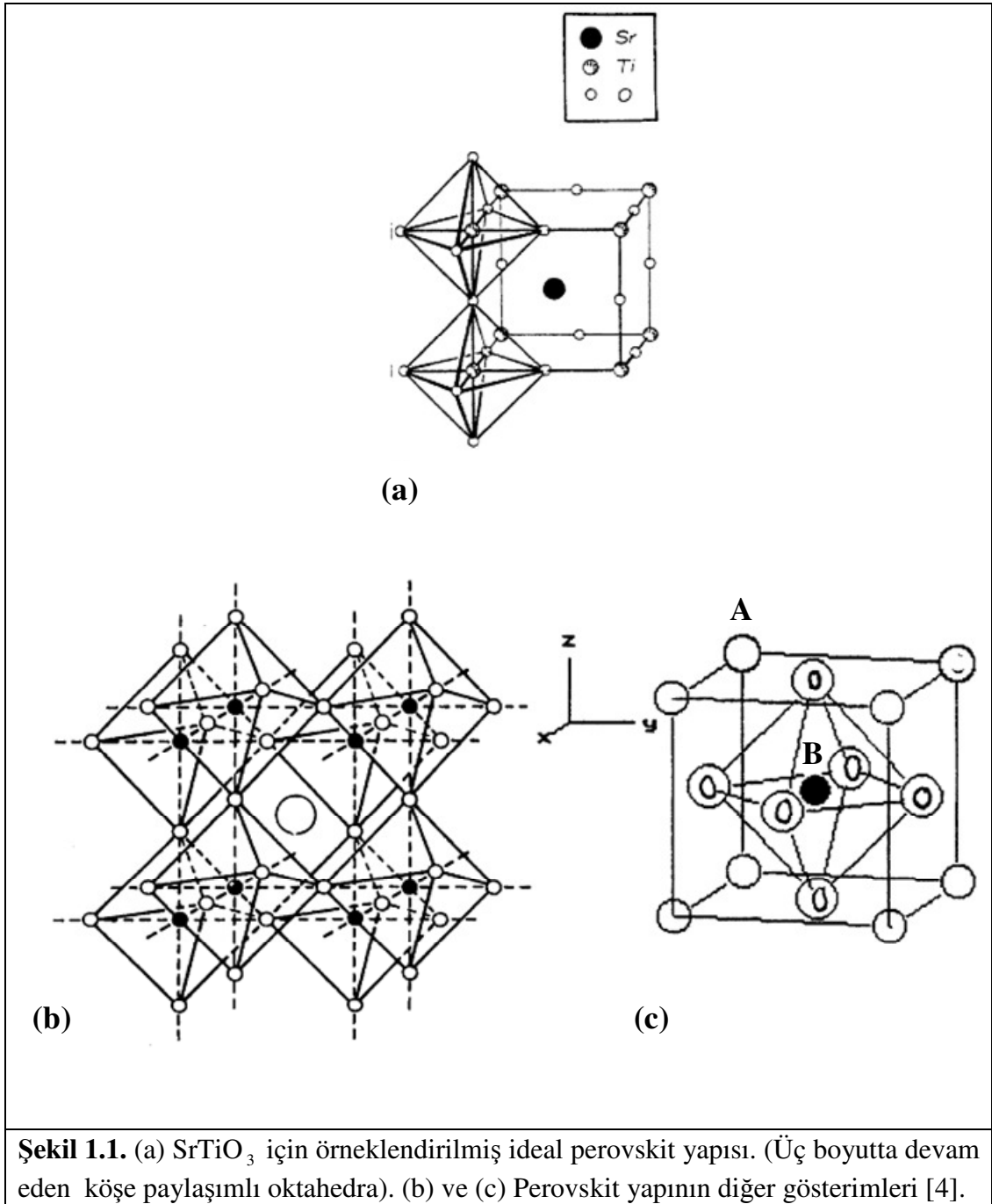
1.1. Elektrosesamikler

Sesamik endüstrisinin en önemli özelliği, diğer birçok endüstrinin temelini oluşturmastır. Örneğin; refrakterler, metalurji endüstrisinin esas tamamlayıcısıdır. Cam ürünler, otomotiv endüstrisi, elektrik ve elektronik endüstrisi ve mimari uygulamaların başında gelir [1]. 20. yüzyılın ilk yarısında elektriksel uygulamalarda kullanılan sesamiklerin belli özellikleri; kimyasal kararlılık ve yüksek elektriksel dirençtir. Ayrıca, bu özelliklerin kullanım aralığı oldukça geniştir [2]. Bilgisayarların ve elektronik devrelerin gelişiminin temelini özel çeşitli elektronik ve manyetik sesamikler sağlamaktadır. Baryum titanat gibi oldukça yüksek dielektrik sabiti olan ferroelektrik sesamikler geliştirilmiştir. Bu sesamikler, elektronik malzemeler için bilhassa önemlidir [1].

1.2 Perovskit Yapı

Ferroelektriklerin en önemli grubu olarak bilinen yapılar, perovskit yapılarıdır. Aynı zamanda, CaTiO_3 mineraline adını verir. Mükemmel perovskit yapı, ABO_3 genel formülüne sahiptir. Burada A, monovalent veya divalent metal, B ise tetra veya pentavalent metali ifade eder. A atomları köşelerde, B atomları hacim merkezinde ve oksijen atomları ise yüzey merkezlerinde yer almak üzere kübik yapıdadır (Şekil 1.1-c). Perovskit yapı, basit kübik patterninde dizilmiş olan BO_6 oktahedraıar olarak dikkate alınabilir (Şekil 1.1-a). Ayrıca, yapı oksijen atomları paylaşılarak ve A atomlarının boşluklara yerleşmesi ile birbirine bağlanır (Şekil 1.1-b) [3].

İlk keşfedilen ferroelektrik perovskit, BaTiO_3 olmuştur. Diğer önemli perovskite yapılar ise KNbO_3 , NaNbO_3 , SrTiO_3 , PbTiO_3 gibi ferroelektrik sesamikleridir [3].



İdeal perovskit yapısı, sıkı paket kübik yapı olarak göz önüne alınabilir. Oksijen ve Sr atomları, kübik sıkı paket yapısının $\langle 111 \rangle$ düzlemi boyunca

kümelenmişlerdir. Oluşan oktahedral boşlukların bazıları, Ti atomları tarafından işgal edilir [4]. Birçok perovskit yapının ferroelektrik, piezoelektrik özelliğine ve yüksek dielektrik sabitine sahip olması gibi nedenler, perovskit yapıları önemli hale getirir [5].

1.3. Piezoelektrik Özellik

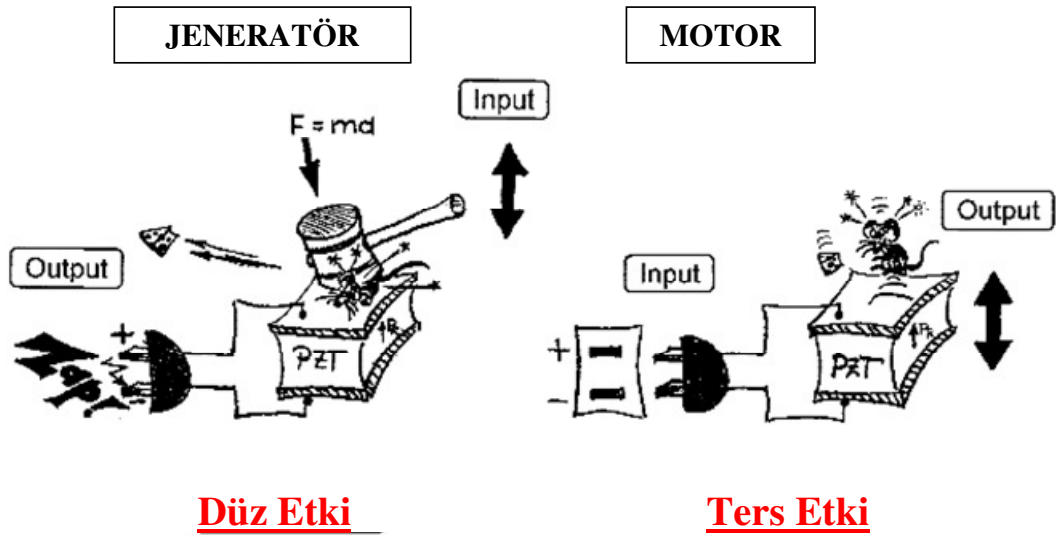
“Piezo” ön eki Yunanca bir kelime olup basınç veya mekanik kuvvet anlamına gelmektedir. Bu durumda, piezoelektriklik mekaniksel kuvvet ve elektriksel polarizasyon arasındaki (düz piezoelektrik etki) veya mekaniksel gerinim ile uygulanan elektrik alan arasındaki (ters piezoelektrik etki) doğrusal ilişkiyi ifade eder. Düz piezoelektrik etkide temel piezoelektrik sabiti, d , polarizasyon, P , ve gerilim, X , ile ilişkilidir ($P = dX$). Ters piezoelektrik etkide ise d katsayısı gerinim, x , ve elektrik alan, E , ile ilişkilidir ($x = dE$). Piezoelektrik d katsayısının birimleri; $[C/N]$ veya $[m/V]$ olup birbirine eşittir. Kullanılan piezoelektrik malzemelerin katsayıları ise quartz için 1 pC/N ’dan kurşun zirkonat titanat seramikleri (PZT) için 1000 pC/N ’a kadar değişmektedir [6].

Tek kristaller için düzenlenmiş 32 nokta grubunun 11 tanesi ve polikristaller için düzenlenmiş 7 Curie grubunun 4 tanesi, piezoelektrik etki göstermez. Bunun nedeni; bu kristallerin simetri merkezine sahip olmasıdır. Simetri merkezinin varlığı, tüm piezoelektrik katsayılarını elimine eder [6].

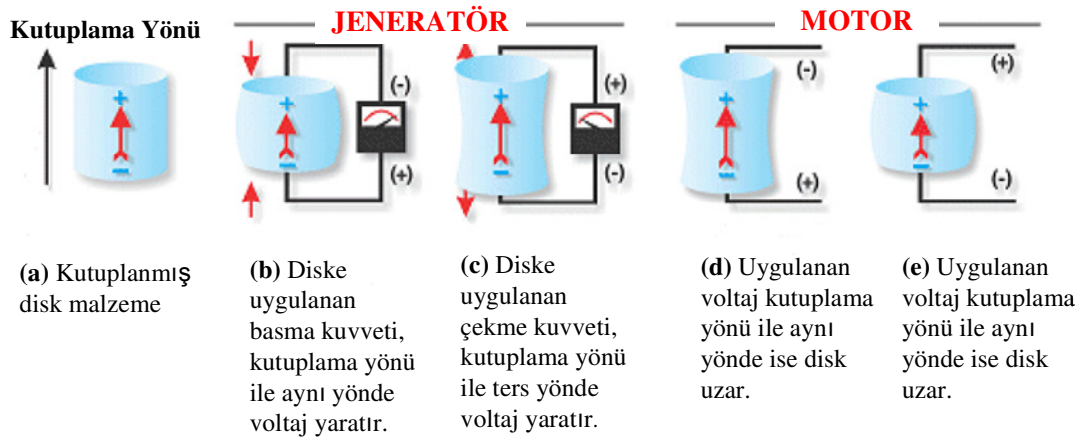
Şekil 1.2. ve Şekil 1.3’ de açıkça gösterildiği gibi düz piezoelektrik etki (jeneratör) , mekanik bir gerilim ile elektriksel yüklerin (polarizasyon) elde edilmesi iken, ters piezoelektrik etki (motor), elektrik alan uygulanması ile mekaniksel bir hareketin elde edilmesidir [7]. Elektrik ve elastik özellikler dikkate alınarak bu iki etkiyi Eşitlik 1.1 ve Eşitlik 1.2 ile ifade edersek ;

$$D = dE + \epsilon^T E \quad (\text{jeneratör}) \quad (1.1.)$$

$$S = s^E T + dE \quad (\text{motor}) \quad (1.2.)$$



Şekil 1.2. Ferroelektrik seramiklerde piezoelektrik etkiler [7].



Şekil 1.3. (a) Kutuplanmış disk malzeme, (b) ve (c) Düz etki, (d) ve (e) Ters etki [8].

Bu eşitliklerde D , dielektrik yerdeğiştirme (polarizasyon) T , mekanik gerilim E , elektrik alan S , mekanik gerinim s , elastisite modülü ve ϵ , dielektrik sabitini (geçirgenlik) ifade eder. Üst indis olarak yazılan parametreler sabit tutulmuştur. Örneğin, ϵ^T de mekanik gerilim sabit iken piezoelektrik eleman mekanik olarak serbest bırakılmıştır. s^E de ise elektrik alan sabit iken eleman üzerindeki elektrotlar kısa devre yaptırılmıştır [7].

Piezoelektrik seramik malzemelerin en iyi bilinen grubu, kübik yapıda paraelektrik durumda olan polikristal perovskit yapılarıdır [9]. Örneğin; PLZT birim hücresi, oksijen oktahedralarının köşe paylaşımını içerir. Zr^{+4} ve Ti^{+4} iyonları oktahedral kafesin içinde (B konumu) ve Pb^{+2} ile La^{+3} iyonları ise bağlanmış olan oktahedrarlar tarafından yaratılan arayer boşluklarında (A konumu) yer alır. Sonuç olarak, Pb^{+2} ve La^{+3} arasındaki valans farkından dolayı yapıdaki elektriksel nötralliteyi sağlamak için A ve B konumlarının bazılarında boşluk oluşur [7].

Birim hücreye elektrik alan uygulandığında Zr^{+4} veya Ti^{+4} iyonları uygulanan alan yönünde hareket eder. İyonlar, birim hücrenin belli kristalografik doğrultuları boyunca kısıtlı hareket eder. İyon hareketi, sadece elektrik alan doğrultusunda oluşur. İyon hareketi gerçekleştiğinde birim hücre ve seramiğin boyutunda makroskopik bir değişim meydana gelir [7]. Tetragonal düzlemde Zr^{+4} veya Ti^{+4} iyonunun merkezinin yerdeğiştirmesi ile üretilen 6 mümkün polarizasyon durumunun ikisi, 180^0 aşağı ve yukarı tersinir polarizasyondur.

Elektrik alan uygulandığında bütün malzemelerin boyutunda ufak bir değişim meydana gelir. Eğer sonuçlanan gerinim, elektrik alanın karesi ile orantılı ise bu durum elektrostriktif etki olarak bilinir [2]. Elektrostriktiflikte, elektrik alan ile meydana gelen deformasyonun işareti, alanın polaritesinden bağımsızdır. Piezoelektriklikte ise, deformasyon uygulanan alan ile doğru orantılıdır ve alan tersine döndüğünde işaret değiştirir. Elektrostriktiflik, çoğu malzemede alan yönünde boyutta bir genişleme üretir ve bu genişleme alan uzaklaştırıldığında sıfıra doğru düşer [7]. Eşitlik 1.3. ve 1.4.'de P , polarizasyon m ve Q , elektrostriktif katsayısıdır.

$$S = mE^2 \quad (1.3.)$$

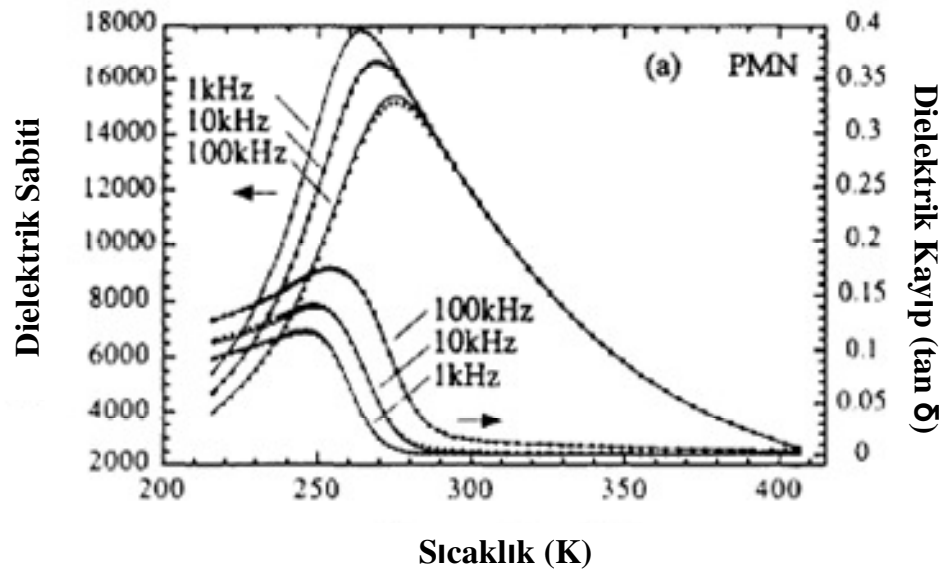
$$S = QP^2 \quad (1.4.)$$

Elektrostriktif etki, PMN, PZN ve PLZT gibi Curie sıcaklığının keskin olmadığı, bir sıcaklık aralığı şeklinde genişlediği relaksör malzemeler için iyi bir avantaj olarak kullanılır. Elektrostriktorlerin bilinen piezoelektriklere göre bazı avantajlarını incelersek; (1) gerinim-alan'daki histerisis seçilen sıcaklık aralığında minimal ve önemsizdir, (2) gerçekleşen deformasyon, en iyi piezoelektrik seramikler ile karşılaştırıldığında daha kararlıdır, ve (3) kutuplama prosesini gerektirmez. Dezavantajlar ise; (1) elektrostriktif etkinin sıcaklığa bağımlılığından dolayı limitli bir kullanım sıcaklık aralığı söz konusudur, (2) elektrostriktifliğin düşük elektrik alanında kuadratik olarak değişmesi nedeniyle düşük alanlarda küçük deformasyon gözlenir [7].

1.4. Ferroelektrik ve Relaksör Özellikler

Ferroelektriklik, dielektrik katıların en etkileyici özelliklerinden biridir. Tek kristal ve polikristal katılar, ferroelektrik özellik gösterebilir. Bunun için, tersinir kendinden polarizasyona sahip olmaları gereklidir. Kendinden polarizasyonun anlamı, uygulanan elektrik alan kaldırıldığında polarizasyon değerinin sıfır olmamasıdır. Tersinir teriminin anlamı ise, zıt yönde uygulanan elektrik alan ile kendinden polarizasyon yönünün ters yönde değişmesini ifade eder [10]. Kristal yapıya bağlı olarak, elektrik alan uygulanmaksızın pozitif ve negatif yüklerin merkezleri örtüşmeyebilir. Bu kristaller, kendinden polarizasyona sahiptir. Elektrik alan uygulayarak kendinden polarizasyonu tersine çevrilebildiğinde ferroelektrik adını alır [11]. Ferroelektrik grubu, piroelektrik kristallerin bir alt grubudur. Ferroelektrik polarizasyonu ile piroelektrik polarizasyonu benzerdir. Tek fark; uygulanan elektrik alan, malzemenin dielektrik bozunmasından daha az ise ferroelektrik polarizasyon, uygulanan elektrik alan ile tersinirdir. O halde, ferroelektrik malzemelerin en önemli iki karakteristikliği; kendinden polarizasyona sahip olması ve elektrik alan altında polarizasyonun ters çevrilebilir olmasıdır [12].

Relaksör davranış, kurşun esaslı kompleks perovskit sistemlerinde yaygın olarak çalışılmaktadır. Relaksör ferroelektrikler, normal ferroelektriklerden belli karakteristik özellikleri ile ayırt edilirler. En belirgin karakteristik özellikleri, sıcaklıkla dielektrik kayıp ($\tan \delta$) ve dielektrik geçirgenlik (ϵ) T_m 'de difuze ve frekansa maksimum bağımlılık göstermesidir. Relaksör sistemlerde, normal ferroelektriklere nazaran dielektrik cevap sıcaklığa bağlı olarak keskin bir pik yerine geniş bir pike sahiptir. [13-14]. Geçirgenliğin maksimum sıcaklığı ve dielektrik kayıp frekans arttıkça artar. Şekil 1.4.'de $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN) relaksör ferroelektriği için geçirgenlik ve kaybın frekansa bağlı olarak dağılımı gösterilmiştir. Maksimum sıcaklığın üzerindeki sıcaklıklarda frekans dağılımı önemsizdir [13].



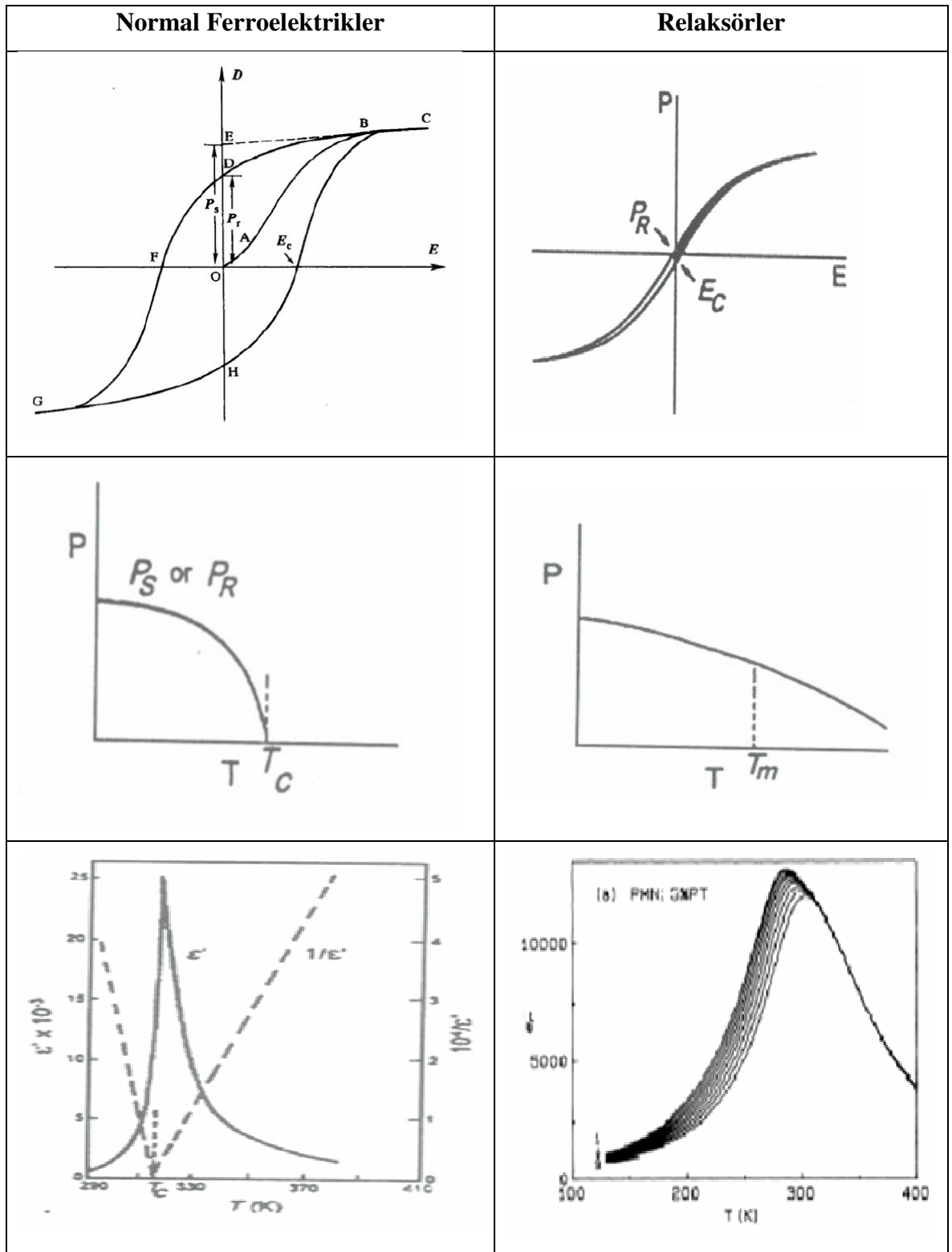
Şekil 1.4. PMN relaksör ferroelektrik seramiğinin geçirgenlik ve maksimum kaybının frekansa bağıllığı [15].

Duygunluk veya dielektrik sabitinde sıcaklığın (T_m) pik noktasının frekansa bağımlı olması durumuna ek olarak, relaksörler çok küçük kalıcı polarizasyon ve dönüşümdeki makroskopik faz (simetri) değişiminin varlığı ile karakterize edilirler. Bunula birlikte, T_m 'nin üzerindeki sıcaklıklarda bulunan polar nano domainlerin oluşumuna bağlı olarak nanometre skalasında simetri bozulması vardır ve özellikleri ciddi şekilde etkiler. Relaksörler, çok geniş dielektrik sabitine sahip oldukları için süper kapasitörler için ilgi çekicidirler; son derece geniş elektrostriktif katsayıları ise eyleyiciler (actuators) ve mikro konumlayıcılar için önemlidir. Ayrıca, geniş elektrooptik sabitleri, bilgi depolama, objektif kapakları (shutters) ve optik ayarlayıcılar için kullanışlıdır. Dikkat çekici özellikleri ve uygulama alanları nedeniyle relaksörler, ferroelektriğin güncel araştırma konularının başında gelmektedir [16].

Elektromekaniksel eyleyiciler, doğrudan elektriksel enerjiyi mekanik enerjiye çevirirler. Piezoelektrik ve elektrostriktif seramikler, yüksek üretici (generative) kuvvet, hızlı tepki (response) zamanı, yüksek frekansta çalışabilme, kesin yer değiştirme ve küçük devre boyutları gereken uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır [17].

Şekil 1.5.'da normal ferroelektrik ve relaksör seramikler arasındaki elektriksel karakterizasyon farkları gösterilmiştir. Buna göre, dielektrik sabiti-sıcaklık eğrisinin keskinlik ve difüzelikliğe sahip olması, normal ferroelektrikler ile relaksörleri ayırt etmek için kullanılmıştır. Histerisis eğrilerine baktığımızda ise ferroelektrikler, geniş eğriye sahip iken relaksörler, dar bir eğriye sahiptir.

Tipik relaksör ferroelektrikler, kurşun magnezyum niobat (PMN), kurşun çinko niobat (PZN)' dir. Relaksör özelliklerinin geliştirilmesi için PT, PZT, BT ve ST ile modifiye edilirler [12].



Şekil 1.5. Relaksör ve ferroelektrik seramikler arasındaki farklar [18-19-20].

1.5. Sodyum Bizmut Titanat ve Katı Çözeltileri

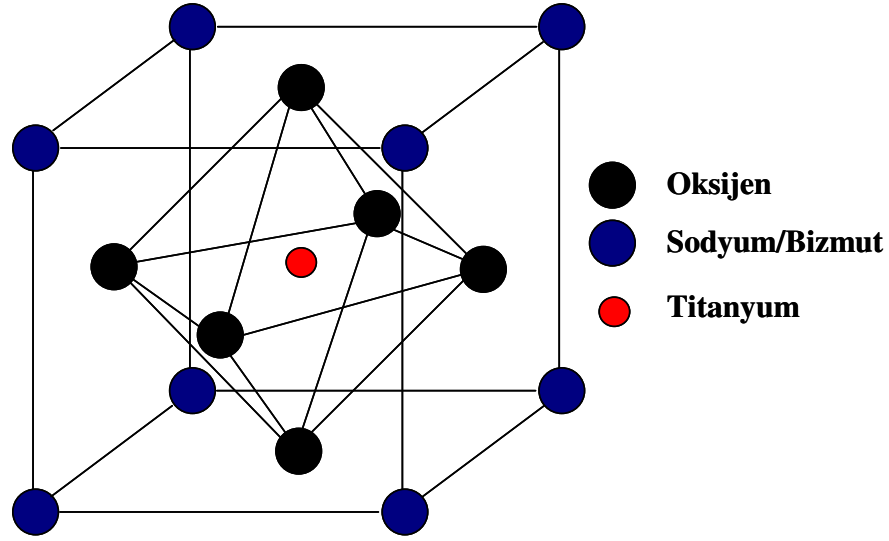
Çevresel endişeler, sensör, ultrasonik dönüştürücüler (transducer) ve eyleyici (actuator) gibi piezoseramiklerin kurşun içermeyen piezoseramiklerden üretilmesini gerektirmektedir. Kurşun içermeyen piezoseramiklerden üretilen ürünlerin hacminin küçük fakat gelişmelerinin büyük olmasına rağmen, gelecek 10 yılda kurşun esaslı piezoseramik malzemelerin yerini alması beklenilmemektedir [21]. Uzun bir zamandır, baskın olan piezoseramik malzeme, kurşun zirkonat titanat ($\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ veya PZT)'tır. PZT ve onunla ilişkili perovskit kompozisyonları, üstün dielektrik, piezoelektrik ve elektromekaniksel bağlaşım (coupling) sabitlerinden dolayı yüksek performans dönüştürücü ve eyleyiciler için temel malzemelerdir [22]. PZT'nin bu artan başarısı, çevreye daha fazla kurşunun serbest kalmasına yol açmıştır. Şöyle ki; kalsinasyon ve sinterleme sırasında PbO buharlaşır ve çevrede uzun süre boyunca kalır. Organizmalarda birikerek beyinde ve sinir sisteminde zarara yol açar. 2003 yılında Avrupa Birliği (EU) parlamentosu, PZT'nin de içinde olduğu zararlı malzemelerin yerine geçecek güvenilir malzemelerin geliştirilmesini tartışmıştır. Bu karar, kurşun içermeyen piezoseramiklerin araştırılmasında bir artış sağlamıştır [23-24]. Yüksek sıcaklıklardaki uygulamalarda kullanılan ve kurşun esaslı malzemelerin yerini alabilecek malzemelere ilgi artmıştır. Bu malzemeler, bizmut titanat tabakalı bileşikler, langasit ailesi, GaPO_4 , LiNbO_3 ve diğer kompozisyonlardır [23].

Sodyum bizmut titanat ($\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ veya NBT), 1960 yılında Smolenskii et al. tarafından bulunan, oda sıcaklığında perovskit tipi ferroelektriktir. NBT, 200°C ve 320°C arasında rombohedral ferroelektrik fazdan (R3c) tetragonal faza ve 540°C 'de tetragonal fazdan paraelektrik kübik faza (Pm3m), difüze faz geçişi olan relaksör ferroelektrik malzemedir. 200°C ve 320°C arasındaki bölge, antiferroelektrik olması ve polar bölgeleri ile rombohedral ve tetragonal fazların birlikte görülmesinden dolayı tartışılmaktadır. TEM çalışmalarında görülmüştür ki; 200°C ile 300°C arasındaki sıcaklık aralığında ferroelektrik rombohedralden (R3c) antiferroelektrik ortorombik faza geçiş söz konusudur. Diğer ikinci faz geçişi de 320°C sıcaklıkta antiferroelektrik/paraelektrik faz geçiştir [24].

Yüksek sızıntı akımlar ile birlikte yüksek zorlayıcı elektrik alana sahip olması NBT'nin kutuplanmasını zorlaştırmaktadır. Dolayısıyla, üretilen numuneler doyuma (saturation) ulaşamamaktadır. Sinterleme sıcaklığı, 1200°C 'den daha yüksektir ki bu durum; Bi^{+3} iyonlarının buharlaşmasından dolayı yüksek iletkenliğe neden olabilir. Bununla beraber, 980°C 'den daha düşük sıcaklıklarda da yoğun numuneler elde edilebilmiştir. Ayrıca, 1225°C 'de normal sinterleme ve ağırlıkça % 0.3 Bi^{+3} ilavesi ile veya 1100°C 'de sıcak presleme ve Bi^{+3} ilavesi olmadan üretilen numunelerde doygun histerisis eğrileri elde edilmiştir. NBT, 320°C civarında maksimum dielektrik geçirgenliğin olduğu sıcaklığa (T_m veya T_c) sahiptir. Bununla birlikte, 200°C civarında da ferroelektrik- nonferroelektrik faz geçişinin olduğu depolarizasyon sıcaklığına (T_d) sahiptir [24].

NBT, oda sıcaklığında rombohedral ($R3c$ simetri) kristal yapısında, Şekil 1.6.'de de görüldüğü gibi A konumu kompleks perovskit ferroelektriktir [25-26]. Latis parametresi, $3.89 \text{ \AA}$ ve rombohedral deformasyon (distortion) açısı $\alpha = 89.6^{\circ}$ 'dır [27]. Na^{+} ve Bi^{+3} iyonlarının 12'li dönüş cubooctahedral konumlarında rastgele yerleştiği düşünülmektedir [25]. $(\text{Na}_{0.5} \text{Bi}_{0.5})^{2+}$ kompleks iyonları, özellikle Bi^{+3} iyonları perovskit yapının A konumundadır. NBT kristali üzerindeki araştırmalar sonucunda Bi^{+3} iyonlarının buharlaşması sonucunda kimyasal stokiometriden sapma meydana gelir ve kristallerin yapısını ve fiziksel özelliklerini etkiler [28]. $(\text{Na}_{0.5} \text{Bi}_{0.5})_{0.93}\text{Ba}_{0.07}\text{TiO}_3$ seramiklerinde yapılan çalışmada Bi^{+3} eksikliğinden dolayı T_d artmaktadır. Aynı zamanda, zorlayıcı elektrik alan ve mekaniksel kalite faktöründe artma, kalıcı polarizasyon ve piezoelektrik sabitlerinde de azalma gözlenmiştir [28].

NBT esaslı perovskit yapılar, kurşun esaslı perovskit yapılar ile karşılaştırıldığında yüksek elastik modülüsüne ($\sim 110 \text{ GPa}$ vs. 70 GPa) ve daha düşük yoğunluğa ($\sim 6 \text{ g/cm}^3$ vs. $\sim 8 \text{ g/cm}^3$) sahiptirler. Bu durum, onları ağırlık esas alınan dönüştürü uygulamalarında ideal kılmaktadır [13]. Tablo 1.1.'de NBT'nin özellikleri listelenmiştir.



Şekil 1.6. Prototip perovskit yapının şematik gösterimi (m3m simetrisi)

Tablo 1.1. NBT'nin özellikleri (a: doyuma ulaşılammış. HP, sıcak presleme; Bi ⁺³ , ağırlıkça 0.3% bizmut ilavesi; CS, geleneksel sinterleme [24].							
	$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ (1kHz, RT)	k_{33} (%)	d_{33} (pC/N)	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c (kV/mm)	T_d ($^{\circ}\text{C}$)	T_c/T_m ($^{\circ}\text{C}$)
NBT	422(HP) 406(Bi)	48(HP) 47(Bi)	98(HP) 94(Bi)	38 ^a	7.3 ^a	200	315-337 (Bi)

NBT, yüksek kalıcı polarizasyonundan dolayı ($P_r = 38 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) kurşun içeren perovskit malzemelerin yerini alabilecek bir aday olarak gösterilmektedir. Fakat, NBT uygulamaları, yüksek zorlayıcı alan ($E_c = 7.3 \text{ kV}/\text{mm}$) ve yüksek iletkenlikten dolayı sınırlıdır [29]. Bu problemi çözmek, kutuplamayı kolaylaştırmak ve elektriksel özellikleri geliştirmek amacıyla NBT, CaTiO_3 , NaNbO_3 , BaTiO_3 , SrTiO_3 , PbTiO_3 gibi çeşitli bileşikler ile katı çözelti oluşturmaktadır. Modife edilmiş NBT esaslı malzemelerin piezoelektrik özellikleri, morfortropik faz sınırı (MPB) kompozisyonuna ulaştığında gelişmektedir [13-29]. Aynı şekilde, NBT'nin özelliklerini geliştirmek üzere La^{+3} , Mn^{+2} , Ce^{+4} , Nb^{+5} , Co^{+2} gibi dopant elementlerinin de etkisi araştırılmıştır [26].

BaTiO_3 (BT) ile morfortropik faz sınırında (MFS) katı çözelti oluşturmuş olan NBT tek kristalinin (flux grown) $\langle 001 \rangle$ yönündeki d_{33} katsayısı $450 \text{ pC}/\text{N}$ olarak rapor edilmiştir. Diğer yandan, dopant içermeyen polikristalin NBT seramiklerinin d_{33} katsayısı $125 \text{ pC}/\text{N}$ olarak rapor edilmiştir. Tek kristaller ile karşılaştırıldığında, polikristalin seramiklerde tanelerin rastgele dizilmesinden dolayı, NBT-BT seramiklerinin piezoelektrik özellikleri çok daha düşüktür ($d_{33} = 125 \text{ pC}/\text{N}$, $d_{31} = 40 \text{ pC}/\text{N}$, $k_{33} = 0.55$ ve $k_{31} = 0.19$). Eğer rapor edilen tek kristal özelliklerine ulaşılabilirse, histerisis seviyesi azalmış ve kurşun esaslı piezoelektriklere alternatif bir malzeme elde edilebilir [30-31].

Zhang et al. Mn^{+2} dop edilmiş $0.944\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3 - 0.056\text{BaTiO}_3$ tek kristallerinde d_{33} katsayısı $450 \text{ pC}/\text{N}$ olarak rapor edilmiştir. NBT seramiklerine Mn^{+2} ilavesi ile; (i) faz geçiş sıcaklıklarının azaldığı, (ii) elektrik iletkenliğinin ve oksijen boşluk konsantrasyonunun azaldığı, (iii) ferroelastik domainlerin azaldığı, (iv) piezoelektrik ve ferroelektrik özelliklerinin geliştiği gözlenmiştir [26].

NBT'nin A konumuna Pb^{+2} ve Sr^{+2} ilavesi, domainlerin mikropolar bölgelere dönüşmesi ile rastgele yeniden dağılım yaratılmış ve katyon sıralanması ve dönüş simetrisi tarafından dielektrik özellikler etkilenmiştir. Ce^{+4} iyonu da A konumundaki iyonlar ile yakın iyonik yarıçapa sahip olduğu için ilgi çekmektedir. Ce^{+4} ilavesi, B konumu işgaline izin vermeyecektir, uzay yükü değişecek ve domain hareketi engellenecektir. Ce^{+4} dop edilmiş NBT-BT (94:6) tek kristallerinde, T_m 'de

ve oda sıcaklığında dielektrik sabitinin artması, T_d ve T_m sıcaklıklarının artma, difüzelik (diffuseness) derecesinin artması, kalıcı polarizasyon ve zorlayıcı elektrik alanının artması gözlenmiştir [32].

Geleneksel üretim prosesi ile kazırlanmış $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{1-x-y}\text{K}_x\text{Ag}_y)_{0.5}\text{TiO}_3$ piezoelektrik seramiklerinde K^+ ve Ag^+ iyonları, NBT yapısındaki Na^+ iyonları ile yer değiştirmiştir. Ferroelektrikten antiferroelektriğe dönüşüm sıcaklığı ile dielektrik sabitinin maksimumu olduğu sıcaklık, K^+ miktarı arttıkça azalır. Oda sıcaklığında, 17.5-20 mol % K^+ ve 2 mol % Ag^+ iyonları içeren seramiklerin $d_{33}= 180$ pC/N ve elektromekaniksel bağlaşım (coupling) faktörü $k_p= 35\%$ olarak elde edilmiştir [33].

Reaktif şablonlu tane büyümesi metodu ve şerit döküm yöntemi ile üretilmiş $(\text{Na}_{0.84}\text{K}_{0.16})_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ yönlendirilmiş seramiklerinde piezoelektrik özelliklerin geliştiği gözlenmiştir. Elektromekaniksel bağlaşım faktörü (k_{31}) ve elektromekaniksel kalite faktörü (Q_m) döküm düzlemine dik yönde sırasıyla 0.31 ve 154 olarak elde edilmiştir. Ayrıca, döküm düzlemine paralel yönde $d_{33}= 134$ pC/N olduğu gözlenmiştir. Zorlayıcı elektrik alan ise paralel yönde geleneksel yöntemlerle üretilen numunelerinden daha düşüktür. Bu durum, yönlendirilmiş NKBT seramiklerinin, taneleri yönlendirilmemiş numunelere göre daha kolay kutuplandığını göstermektedir [34]. Bir diğer çalışmada ise, potasyum konsantrasyonunu artması ile tane yönlenme derecesinin arttığı gözlenmiştir. Artan potasyum miktarı ile düzensiz şekilli tanelerden kübük şekilli tanelere doğru bir değişim söz konusudur [35]

Na^+ konumuna 0.5 at.% La^{+3} dop edilmiş NBT numunelerinin piezoelektrik özelliklerinde büyük bir gelişme gözlenmiştir. La^{+3} dop edilmiş NBT numunelerinde dielektrik geçirgenlik 515, elektromekaniksel bağlaşım faktörleri k_t , %45, k_p ise %13 olarak elde edilmiştir. Piezoelektrik sabiti d_{33} , 100 pC/N ve hidrostatik piezoelektrik sabiti, d_h ise 120 pC/N olarak gözlenmiştir [36].

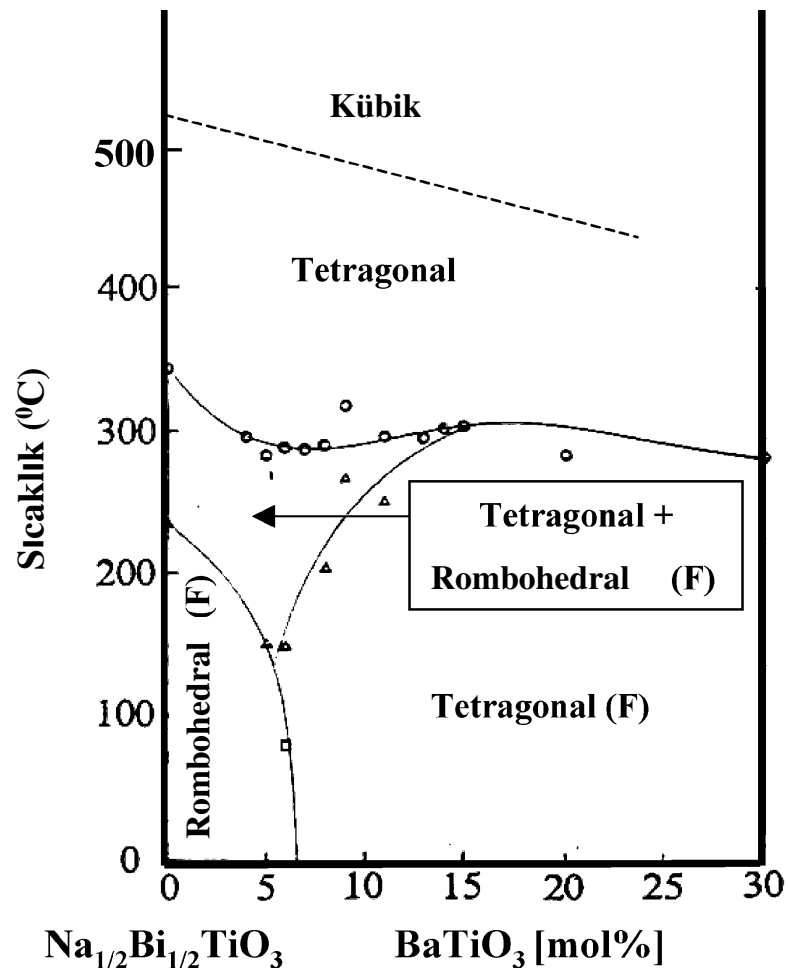
Er^{+3} dop edilmiş, katı hal reaksiyon metodu ile hazırlanılmış NBT seramiklerinde; dielektrik sabiti 636, dielektrik kayıp $\tan\delta= 3.3$ %, zorlayıcı elektrik alan $E_c= 4.56$ kV/mm, piezoelektrik sabiti $d_{33}=75$ pC/N olarak elde edilmiştir.

Ağırlıkça % 0.6 Er_2O_3 dop edilen numunelerde zorlayıcı elektrik alanının azaldığı, dolayısıyla kutuplama prosesinin kolaylaştığı gözlenmiştir. Düşük Er_2O_3 konsantrasyonunda, Er^{+3} iyonları Bi^{+3} boşluklarını doldurursa domain duvarı hareketi kolaylaşır ve piezoelektrik özellikler gelişir. Diğer yandan, fazla Er^{+3} iyonları B konumundaki Ti^{+4} iyonları ile de yer değiştirebilir. Oksijen boşlukları yaratılarak yük dengelenmesi meydana gelebilir. Bu durum, domain duvarını sabitleyerek piezoelektrik özellikleri düşürür [37].

Er^{+3} dop edilmiş NBT numunelerinde tane büyümesini engelleyici rol oynamaktadır. Eu_2O_3 dopant miktarı arttıkça d_{33} ilk önce artarken, daha sonra azalmaya başlamaktadır. Er^{+3} ile yerine geçebileceği Bi^{+3} ve Na^+ arasındaki valans ve iyonik yarıçap farkından dolayı kafes yapısında bir çarpılma beklenmektedir. Bu durum, NBT'nin faz kompozisyonunu etkileyerek Eu^{+3} dopant miktarı arttıkça paraelektrik kübik faz elde edilmektedir [38].

Bir diğer çalışmada ise, Ba^{+2} , Nb^{+5} , Ta^{+5} ve Sb^{+5} dopantlarının NBT'nin özellikleri üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Buna göre, Na^+ ve Bi^{+3} iyonları Ba^{+2} iyonu ile, Ti^{+4} iyonu da Nb^{+5} , Ta^{+5} ve Sb^{+5} ile yer değiştirmiştir. Nb^{+5} dop edilmiş, oda sıcaklığında 60 kV/cm elektrik alanda kutuplanmış NBT numunelerinde d_{33} değeri 122 pC/N olarak elde edilirken, Ta^{+5} dop edilmiş, 100°C 'de 50 kV/cm elektrik alanda kutuplanmış NBT numunelerinin d_{33} değeri 164 pC/N olarak elde edilmiştir. En yüksek dielektrik sabiti (872) ve en düşük dielektrik kayıp (%3.3) ise Sb^{+5} dop edilmiş NBT numunelerinde gözlenmiştir [39].

$\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3 - 5.5 \text{ mol\% BaTiO}_3$ numuneleri, SrTiO_3 şablonları kullanılarak şablonlu tane büyümesi metodu ile yönlendirilmiştir. Şekil.1.7.'de de görüldüğü gibi bu kompozisyon, morfotropik faz sınırına en yakın ve elektromekaniksel özelliklerin en iyi elde edildiği kompozisyonudur. Buna göre elde edilen sonuçlar, 70 kV/cm'de % 0.26 maksimum gerinim, 500 pC/N civarında yüksek alan d_{33} sabitine sahiptir. Berlincourt piezoelektrik sabitleri ise 200 pC/N civarında elde edilmiştir [30-40].



Şekil 1.7. $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3 - \text{BaTiO}_3$ faz diagramı [40]. F = ferroelektrik, AF= antiferroelektrik, ve P= paraelektrik.

1.6 Şablonlu Tane Büyümesi ve Şablon Karakteristikleri

Polikristalin seramiklerin elektriksel özelliklerini geliştirmek için iki farklı yaklaşım vardır. Bunlardan biri, yeni kompozisyonlar araştırmak diğeri ise, bilinen bir kompozisyonda seramiğin mikroyapısını kontrol etmektir. Polikristallerde şablon kontrolü, seramiğin kompozisyonunu değiştirmeden piezoelektrik özellikleri geliştirmek üzere kullanılan önemli bir yaklaşımdır. Çeşitli metotların içinde, şablonlu tane büyümesi (templated grain growth veya TGG), en çok kullanılan metottur. Yönlenmiş seramikler, anizotropik şekle sahip parçacıkların dizildiği kompakt matrisin sinterlenmesi ile hazırlanır. Anizotropik parçacıklar veya şablonlar, tane yönlenmesi prosesinde çok kritik rol oynar [41].

Yönlendirilmiş tane büyümesi, şablon parçacıklarının anizotropik yönde büyümesi ile yönlenmiş tanelerin elde edilmesi olarak tanımlanır. Şablonlu tane büyümesinde, geniş, anizotropik parçacıklar, yoğun, ince taneli matris içinde dağılmıştır. Isıl işlem esnasında, şablon parçacığının çevresi, onun büyümesinden yana davranır (Ostwald ripening). Şablon parçacığı, ince taneli matris varlığında boyut farkından dolayı kabalaşır. Sinterleme çevresi, aşırı tane büyümesi için gerekli şartları sağlar. Şablon parçacığı, diğer matris tanesi, tane büyümesini engelleyip yeterince kabalaşınca kadar büyümelidir. Eğer şablon parçacığı anizotropik olarak dizilmiş ve büyümüş ise yönlenmiş mikroyapı gelişir. Şablonlar, şerit döküm, asıltı döküm, sentrifüj döküm ve ekstrüzyon gibi çeşitli teknikler kullanılarak yönlendirilir [42].

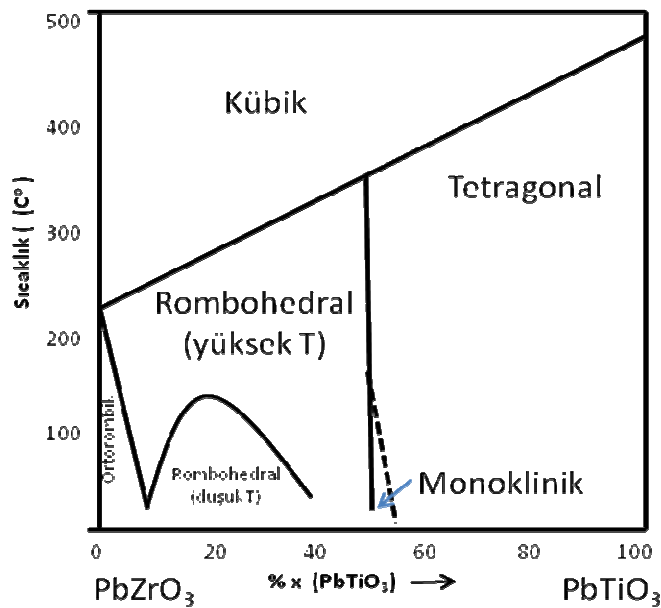
Yönlendirilmiş seramikler için şablon seçiminde bazı kurallara uymak gereklidir; (1) Geniş, anizotropik boyutlardaki şablon kolaylıkla hazırlanabilmelidir. İğnesel şablonlar (needle-like), plakasal şablonlar (plate-like) ile karşılaştırıldığında daha iyi yönlenmiş seramikler sağlamaktadır. (2) Şablon kompozisyonun elementleri, matris seramiğin kompozisyonunu içermelidir. (3) Şablon ve matrisin latis parametreleri, benzer olmalıdır. (4) Şablonlar, tek faz sağlayabilmek için, matris parçacıkları ile birlikte yüksek reaktiviteye veya difüzyona sahip olmalıdır. (5) Şablonların boyut ve morfolojisi, şerit döküm için aynı olmalıdır [43].

1.7 Kurşun Zirkonat Titanat ve Katı Çözeltileri

Kurşun zirkonat titanat $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PZT), PbTiO_3 ile PbZrO_3 bileşiklerinin katı çözeltisidir. Birçok ferroelektrik malzemede olduğu gibi, ABO_3 tipi perovskit yapıdadır. A konumunda (kübün merkezi) Pb^{2+} iyonları, B konumunda (kübün hacim merkezi) Zr^{+4} veya Ti^{+4} iyonları yerleşmiş iken kübün yüzey merkezlerine ise O^{-2} iyonları yerleşmiştir [44].

Kurşun zirkonat, PbZrO_3 , oda sıcaklığında ortorombik yapıda olup, kafes parametreleri; $a = 0.588$ nm, $b = 1.176$ nm ve $c = 0.820$ nm' dir. Curie sıcaklığı, 231°C olup antiferroelektrik özelliğe sahiptir. Zr^{+4} iyonlarının oktahedral konumun merkezinden yer değiştirmesi ile dipollar, komşu birim hücreler ile zıt yönde olduğundan net polarizasyon sıfırdır. Kurşun titanat, PbTiO_3 , BaTiO_3 ile izomorf olup kafes parametreleri; $a = 0.390$ nm ve $c = 0.415$ nm'dir. Oda sıcaklığında ferroelektrik özelliğe sahiptir. Perovskit ferroelektrikler arasında bilinen en yüksek Curie sıcaklığına, 495°C , sahiptir [5].

Tipik PZT denge faz diagramı, Şekil 1.8.' da gösterilmiştir.



Şekil 1.8. PZT katı çözeltisi faz diyagramı [44].

PZT'nin ferroelektrik ve piezoelektrik özelliklerin en iyi olduğu tetragonal-rombohedral fazların birlikte bulunduğu morfotrofik faz sınırı (MFS) $x=0.5$ civarındadır, düşük sıcaklıklarda ise morfotrofik faz sınırı monoklinik faza dönüşür. PZT seramikleri, MFS civarında yüksek k_p ve yüksek ϵ_r değerlerine sahiptir. Genellikle, ticari uygulamalardaki PZT kompozisyonları bu sınırda kullanılır [5].

PZT seramikleri, çeşitli dopantlarla modifiye edilerek malzeme özellikleri geliştirilir. Örneğin; Zr^{+4} ile Nb^{+5} veya Pb^{+2} ile La^{+3} yer değiştirmesi ile elektriksel nötrallite Pb^{+2} boşlukları oluşumuyla sağlanır. Donörler (verici), domainlerin yeniden oryantasyonunu geliştirir ve bu ilavelerle üretilen malzemeler, dikdörtgen biçimindeki histerisis eğrileri ile karakterize edilirler. Ayrıca, yumuşak PZT olarak adlandırılan bu malzemeler, düşük zorlayıcı alan (E_c), yüksek kalıcı kutuplanma (P_r), yüksek elektriksel bağlaşma faktörü (k), yüksek dielektrik sabiti (ϵ_r), yüksek dielektrik kayıp ($\tan \delta$), yüksek elastik esneklik sahiptir ve yaşlanma (aging) etkisi de azaltılır. Yüksek hassasiyet gerektiren hidrofona, ses yükseltici gibi uygulamalarda kullanılırlar [5].

Akseptörlere (alıcı) örnek olarak ise, Zr^{+4} ile Fe^{+3} yer değiştirmesiyle birlikte oksijen boşlukları oluşur. Domain yeniden oryantasyonu daha zordur ve daha zayıf histerisis eğrileri vardır. Bu yüzden sert PZT olarak adlandırılan bu malzemeler, düşük dielektrik sabitine (ϵ_r), düşük dielektrik kaybına ($\tan \delta$), düşük elastik esnekliğe ve yüksek yaşlanmaya oranına (aging) sahiptirler. Sonar ve ultrasonik dönüştürücü gibi yüksek güç cihazlarında kullanılırlar [5].

İzovalans (eş valanslı) dopantlar da ise, örneğin; Pb^{+2} ile Ba^{+2} veya Sr^{+2} ayrıca, Zr^{+4} ile Sn^{+4} ile yer değiştirir ve yer alan iyon ile yerine geçtiği iyon eş valanslı ve benzer iyonik boyuta sahiptirler. Bu ilaveler, Curie sıcaklığını düşürebilir. Histerisis eğrileri, zayıftır. Aynı zamanda, düşük dielektrik kayıp ($\tan \delta$), düşük esneklik ve yüksek yaşlanma oranlarına sahiptirler [5].

2. ÇALIŞMANIN AMACI

Günümüzde, perovskit yapıdaki kurşun oksit bazlı seramiklerin, yüksek dielektrik ve piezoelektrik özelliklerinden dolayı yüksek performansa sahip güç çeviriciler, sualtı sonar sistemleri ve ultrasonik detektörler olmak üzere birçok teknolojik uygulamalarda kullanılmaktadır. Fakat, proses esnasında kurşun oksitin buharlaşması, insan sağlığı ve çevre açısından zararlı görülmektedir. Bu nedenle, son yıllarda kurşun içermeyen yüksek sıcaklık ve yüksek performansa sahip piezoelektrik seramiklere ilgi artmaktadır.

Bu çalışmada, Hf^{+4} veya Zr^{+4} dop edilmiş, hacimce %5 SrTiO_3 şablonları kullanılarak yönlendirilmiş $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ (NBT) seramiklerinin elektriksel ve elektromekaniksel özellikleri üzerinde dopantların etkisi araştırılmıştır. NBT seramiklerinin yönlendirilmesi için şablonlu tane büyümesi (templated grain growth) prosesi çalışılmıştır. NBT numunelerinde şerit döküm yöntemi ile yönlendirilmiş tane büyümesi amaçlanmıştır. SrTiO_3 şablonları kullanılarak NBT'nin ferroelektirik ve piezoelektrik özelliklerinin geliştirilmesi amaçlanmıştır.

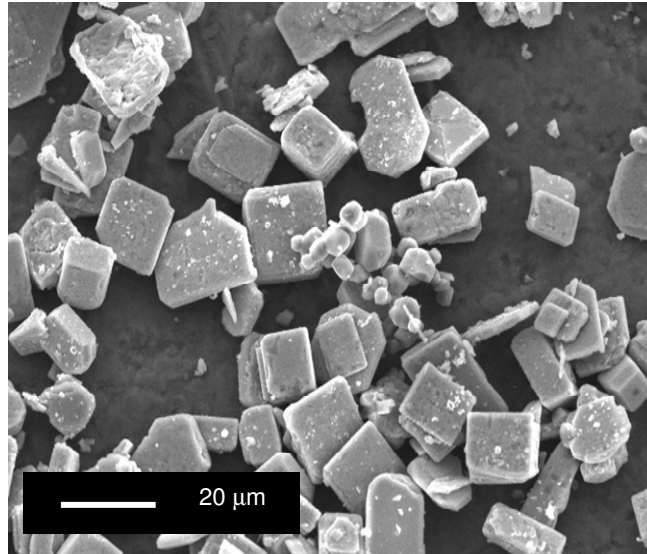
Hf^{+4} ve Zr^{+4} katkılı doku oluşturulmuş NBT kompozisyonuna sahip olan kurşun içermeyen seramik numuneleri şerit döküm yöntemi ile üretilmiş, yumuşak $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (PZT-5A) kompozisyonuna sahip kurşun esaslı seramik numuneleri kuru presleme yöntemiyle üretilmiştir. Üretilen kurşun esaslı PZT-5A ve kurşun içermeyen NBT numunelerin elektriksel karakterizasyonları karşılaştırılmıştır. Aynı zamanda, NBT bazlı piezoelektrik seramiklerde unipolar gerinim eğrileri, histeritiktir. Kurşun bazlı relaxor ferroelektriklerin aksine, artan ve azalan gerinim yolları birbirinden ayrılmıştır. Bu sorunu çözmek için, bias elektrik alan altında ölçümler yapılarak gerinim- elektrik alan eğrilerindeki histerisisliğin azaltılması amaçlanmıştır.

3. DENEYSEL PROSEDÜR

3.1 SrTiO_3 Plaka Şablon Parçacıklarının Eriyik Tuz Çözeltisi Yöntemiyle Sentezlenmesi

SrTiO_3 şablonları, iki aşamalı bir proses ile sentezlenmiştir [45]; birinci reaksiyonda, fumed TiO_2 (P25, Degussa-Huls, Frankfurt-Main, Germany) ve SrCO_3 (Alfa Aesar 99% (1% Ba), Ward Hill, MA, USA) tozları KCl (Alfa Aesar, Ward Hill, MA, USA) tuzu içinde 1300°C 'de 4 saat boyunca $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ plakaları elde edilmek üzere gerçekleştirilmiştir. İkinci reaksiyonda, $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ plakeleri ile TiO_2 , KCl tuzu içinde 1200°C 'de 4 saat, (100) yönünde SrTiO_3 plakaları elde edilmek üzere gerçekleştirilmiştir. Her iki reaksiyonda kapalı alümina pota kullanılmıştır.

Şekil 1.9.'de görüldüğü gibi reaksiyonlar, anizotropik SrTiO_3 parçacıklarını sağlamıştır. Kalan tuz, deiyonize su ile tekrarlanan yıkama sonucu plaket şablonlardan uzaklaştırıldı. SrTiO_3 plaket şablonları, köşe uzunluğu 10-20 μm ve kalınlığı 2-5 μm olarak elde edildi. Parçacıkların aspect oranı 2-10' dir. Şablon sentezlemesi ile ilgili olarak daha detaylı bilgi referans [45-46]' de verilmiştir.



Şekil 1.9. Eriyik tuz çözeltisi yöntemi ile sentezlenmiş SrTiO_3 parçacığının SEM görüntüsü [40].

3.2. Hf^{+4} veya Zr^{+4} Dop Edilmiş ve Yönlendirilmiş NBT Numunelerinin Hazırlanması

Şablon parçacıklar kullanılarak doku oluşturma (templated grain growth) için, kimyasal olarak saf Na_2CO_3 (J.T. Baker Chemical Co, NJ, USA), Bi_2O_3 (Alfa Aesar 99.99%, Ward Hill, MA, USA), TiO_2 (P25, Degussa-Huls, Frankfurt-Main, Germany) tozları, $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$ stoikometrisini sağlamak üzere isopropanol ortamında, 3 mm ZrO_2 toplarının bulunduğu Nalgene kaplarda 16 saat boyunca karıştırıldı. Ek olarak, dopant miktarı herbir element için molce % 4' dür. Karışım, 800°C 'de 2 saat boyunca kalsine edildi ve daha sonra isopropanol ortamında, 3 mm ZrO_2 toplarının bulunduğu Nalgene kaplarda 16 saat boyunca karıştırıldı. Öğütülmüş olan toz, PVB (polyvinylbutyral) ile toluene (J.T. Baker Chemical Co, NJ, USA) içinde şerit döküm prosesi için karıştırıldı. SrTiO_3 ($\rho_{\text{ST}} \approx 5.116 \text{ g/cm}^3$) plaka şablonları, $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$ ($\rho_{\text{NBT}} \approx 6 \text{ g/cm}^3$) tozunun hacimce % 5'i kadar olacak şekilde döküm çamuruna eklendi.

Döküm çamuru, cam bir altlık üzerinde bıçak açıklığı 200 μm ve kayma hızı $\sim 200 \text{ s}^{-1}$ olacak şekilde şerit döküm yapılmıştır. Döküm çamurunun vizkozitesi 50 mPa.s' dir. Kuruyan şeritler, 1.5 cm x 2.5 cm boyutlarında kesildi ve 60 adet şerit, 80 MPa basınç altında lamine edildi. Laminasyon sonrası, numuneler 7 mm $\times$ 7 mm kare boyutunda kesildi. 600°C 'de 2 saat boyunca ısıtılarak polimer uçurma işlemi gerçekleştirildi. Daha sonra, numuneler 8 $^\circ\text{C}/\text{dak}$ ısıtma rejimi ile 1200°C 'de 6 saat boyunca Pt altlık üzerinde ve alümina pota içerisinde sinterlendi.

Sinterleme sonrasında numunelerin yoğunluğu, Arşimet yöntemi ile ölçüldü. Sonuç olarak, Hf^{+4} dop edilmiş, yönlendirilmiş NBT numunelerinin teorik yoğunluğu % 94 iken Zr^{+4} dop edilmiş, yönlendirilmiş NBT numunelerinin teorik yoğunluğu % 93 olarak bulunmuştur.

Numunelerin alt ve üst yüzeyleri, sırasıyla 600, 800 ve 1200'lük SiC zımpara kağıdı ile zımparalandı. X-ray kırınım analizi öncesinde, numuneler zımparalama sonucu oluşabilecek yüzey gerilimlerini elimine etmek için 400°C'de 30 dakika boyunca ısıtıldı. Daha sonra, mevcut fazların ve tane yönelme derecesinin belirlenmesi için X-ray difraktometre ile (Bruker D8 Advanced, Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Germany) 0.02° adım ve 20° ile 80° arasında X-ray kırınım analizi yapıldı . Aynı zamanda numunelerin yönelme oranı Lotgering faktörü ile hesaplandı. Bu hesaba göre;

$$f = (P - P^0) / (1 - P) \quad (2.1.)$$

$$P = (\text{doku oluşturulmuş malzeme için}) [I_{(001)} + I_{(002)}] / \sum I_{(hkl)} \quad (2.2.)$$

$$P^0 = (\text{çok taneli rasgele yönelmiş malzeme için}) [I_{(001)} + I_{(002)}] / \sum I_{(hkl)} \quad (2.3.)$$

Bu formülde f, doku oranını ifade etmektedir. Tamamen rasgele yönelme için f= 0 iken tamamen doku oluşumu için f= 1' dir. I, X-ray kırınımında elde edilen yansıma şiddetidir.

Mikroyapı analizi, numunelere 1100°C'de 20 dakika boyunca termal dağlama yapıldıktan sonra taramalı elektron mikroskobu (Phillips XL 30 SFEG) ile yapıldı. Dağlama işleminden sonra numunelerin yüzeyleri, ultrasonik banyoda temizlendi, ve daha sonra dikkatli bir şekilde asetonlu pamuk ile ovalandı.

Polarizasyon, dielektrik ve piezoelektrik ölçümler öncesinde, tüm numuneler gümüş elektrod ile kaplandı ve daha sonra 850°C'de 30 dakika boyunca pişirildi.

3.3. PZT-5A Numune Hazırlanması

PZT-5A numuneleri, kuru presleme yöntemi ile ticari toz kullanılarak yapıldı. PZT-5A tozu ile 6 mm çapında ve 1 mm kalınlığında silindirik pelletler 80 MPa eşeksenli basınç altında basılarak hazırlandı. Pelletler, çift alümina pota içinde 1260°C'de 4 saat boyunca sinterlendi. PbO buharlaşmasını kontrol etmek için PbO/ZrO₂ atmosfer tozu alümina sistem içine yerleştirildi.

Sinterleme sonrasında numunelerin yoğunluğu, Arşimet yöntemi ile ölçüldü. Sonuç olarak, PZT-5A numunelerinin teorik yoğunluğu % 95'in üzerinde hesaplandı. Sinterlenmiş numuneler, 320, 800, 1200'lük SiC zımpara kağıtları kullanılarak yüzeyleri paralel ve düz hale getirildi.

Mikroyapı analizi, numunelere 1200°C'de 20 dakika boyunca termal dağlama yapıldıktan sonra taramalı elektron mikroskobu (Phillips XL 30 SFEG) ile yapıldı. Dağlama işleminden sonra numunelerin yüzeyleri, ultrasonik banyoda temizlendi, ve daha sonra dikkatli bir şekilde asetonlu pamuk ile ovalandı.

Polarizasyon, dielektrik ve piezoelektrik ölçümler öncesinde, tüm numuneler gümüş elektrod ile kaplandı ve daha sonra 850°C'de 30 dakika boyunca pişirildi.

3.4. Seramiklerin Elektriksel ve Elektromekaniksel Karakterizasyonu

3.4.1. P- E Histerisis Ölçümleri

Hf^{+4} veya Zr^{+4} dop edilmiş, yönlendirilmiş NBT ve PZT-5A seramikleri için P-E histerisis eğrileri ölçümünde, oda sıcaklığında Radiant Precision LC cihazı kullanılmıştır. P-E histerisis eğrileri, 80 kV/cm'e elektrik alana kadar 1 Hz frekansta ölçüldü. PZT-5A numuneleri için ise, P-E histerisis eğrileri, 55 kV/cm'e elektrik alana kadar 1 Hz frekansta ölçülmüştür.

3.4.2. Kutuplama

Hf^{+4} veya Zr^{+4} dop edilmiş, yönlendirilmiş NBT numuneleri, 50 kV/cm elektrik alanda, 100°C'de 15 dakika boyunca silikon yağı içerisinde kutuplandı. Daha sonra, elektrik alan uygulanmaya devam ederken oda sıcaklığına soğutuldu. Fakat, numunelerin relaksör özellik göstermesinden dolayı kutuplamanın gerekli olmadığı gözlemlendi.

PZT-5A numuneleri, 50 kV/cm elektrik alanda 120°C'de 30 dakika boyunca kutuplandı. Bazı PZT-5A numuneleri, aynı şartlar altında fakat oda sıcaklığında kutuplandı. Elektrik alan, Trek Model 610 D COR-A-TROL H.V. Supply Amplifier/Controller cihazı kullanılarak yapılmıştır.

3.4.3. Elektromekaniksel Ölçümler

Unipolar % gerinim- elektrik alan eğrileri ve bipolar % gerinim- elektrik alan eğrileri, MTI 2000 Fotonic Sensor cihazı kullanılarak hem bias uygulayarak hem de

bias uygulamadan oda sıcaklığında 1Hz frekansta elde edildi. Unipolar % gerinim- elektrik alan eğrileri, kutuplama yönünde kutuplama yapıldıktan sonra ölçüldü.

Kutuplama sonrası, Hf^{+4} veya Zr^{+4} dop edilmiş, yönlendirilmiş NBT numuneleri ve PZT-5A numuneleri için, % gerinim- elektrik alan eğrileri, 5 kV/cm ve 55 kV/cm arasında bias elektrik alan altında elde edildi. Şekil 1.10.'de gösterildiği gibi, küçük bir bipolar elektrik alan üzerinde uygulanmış bias elektrik alan üst üste getirilmiştir. Eğimden ise yüksek alan piezoelektrik gerinim katsayısı (the high field piezoelectric strain coefficient) hesaplanmıştır. Şekil 1.11.' de benzer dalga patterni, $\Delta E = \pm 3 \text{ kV/cm}$ içinde gösterilmiştir.

3.4.4. Dielektrik Ölçümleri

Dielektrik sabitinin ve $\tan\delta$ ' nın sıcaklığa bağımlılığı, LCR meter cihazı kullanılarak 1, 10, 100 kHz ve 1MHz frekanslarda ölçülmüştür. Numuneler, 2°C/dak ile ısıtılmıştır. Dielektrik sabiti (ϵ_r), Eşitlik 1.1. kullanılarak hesaplanmıştır.

$$C = (\epsilon_r \epsilon_0)(A/t) \quad (1.1)$$

Bu denklemde;

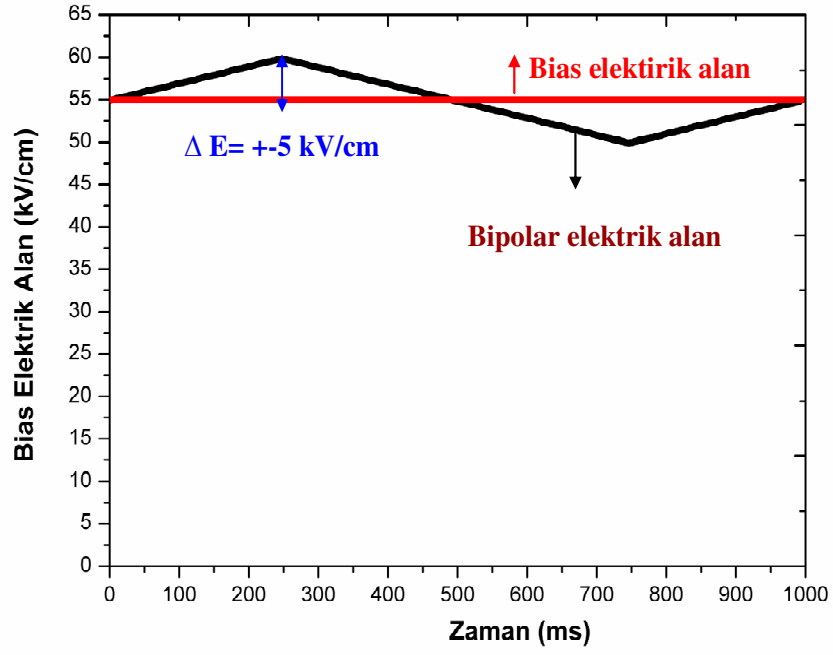
C = Kapasitans (F)

ϵ_r = Bağıl dielektrik katsayısı (F/m)

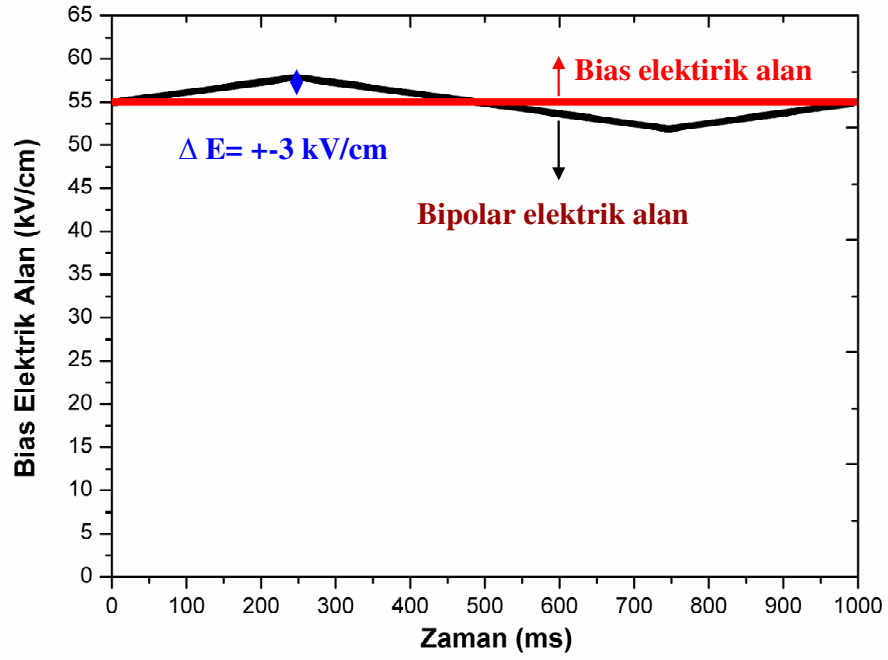
ϵ_0 = Vakumun geçirgenliği ($8.85 \times 10^{-12} \text{ F/m}$)

t = Elektrotlar arasındaki mesafe (m)

A = Elektrodların yüzey alanı (m^2)



Şekil 1.10. $\Delta E = \pm 5 \text{ kV/cm}$ dalga patterni için şematik gösterim.



Şekil 1.11. $\Delta E = \pm 3 \text{ kV/cm}$ dalga patterni için şematik gösterim.

4. SONUÇLAR ve İRDELEME

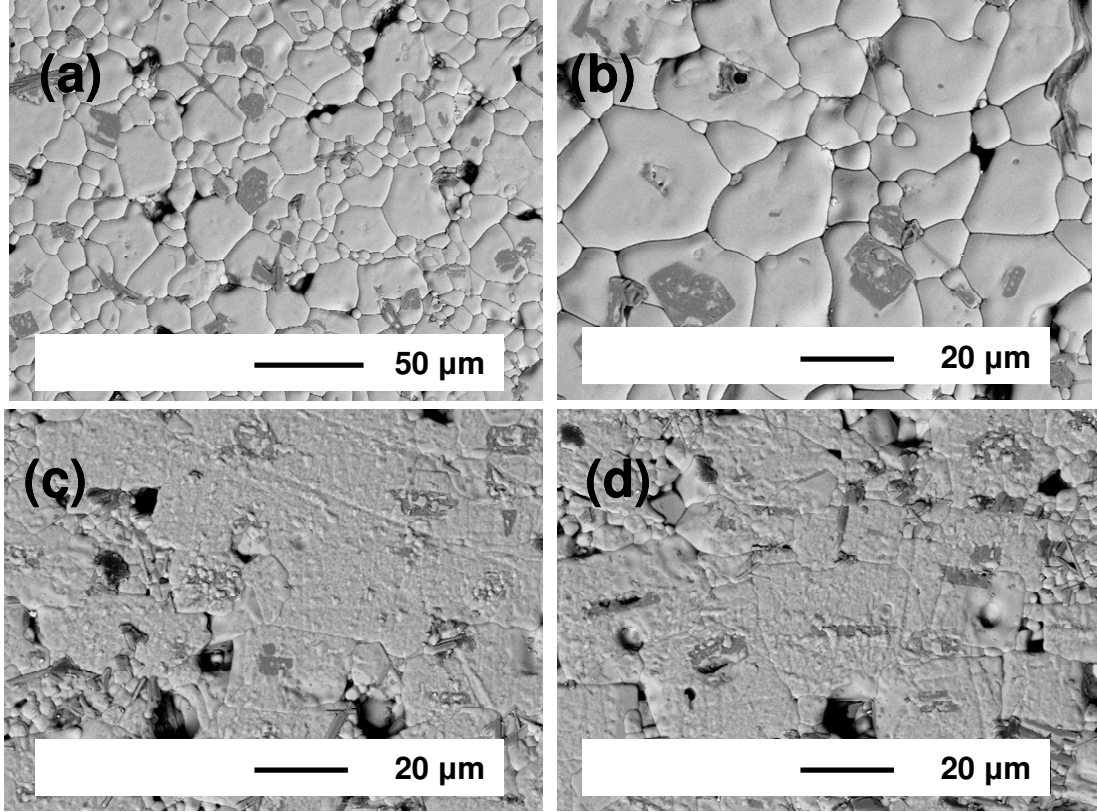
4.1 Sinterleme ve Mikroyapı

1200°C’de 6 saat boyunca sinterlenmiş, Hf^{+4} veya Zr^{+4} dop edilmiş ve hacimce % 5 SrTiO_3 şablonları ile yönlendirilmiş NBT seramiklerinin mikroyapı görüntüleri, Şekil 1.12. ve 1.13.’de verilmiştir. SrTiO_3 şablonları, NBT matrisi içinde kolayca görülmektedir. SrTiO_3 şablonları, NBT matris fazından daha koyu renktedir. Şekil 1.14.’de ise PZT-5A seramiklerinin SEM görüntüleri incelendiğinde numunelerin çok yoğun olduğu ve tanelerin oldukça küçük olduğu (<5µm) görülmektedir.

Şablon yüzeylerinde epitaksiyel NBT büyüme bölgeleri vardır. SrTiO_3 ve NBT, aynı kristal yapıya ve benzer latis parametresine sahiptirler. Morfolojik yönlemenin kanıtı, SEM görüntülerinden açıkça görülebilmektedir. Her yönlenmiş tanenin merkezinde SrTiO_3 şablonu bulunmaktadır. Daha iyi bir doku oluşumu, sinterleme sıcaklığında daha uzun süre beklenerek başarılabilir. Sonuç olarak, tuğla duvar mikroyapısı, SrTiO_3 şablonları ile 1200⁰ C’de 6 saat boyunca sinterleme sonrası görülebilmektedir. Bu numunelerin yoğunluğu, % 93’den büyüktür.

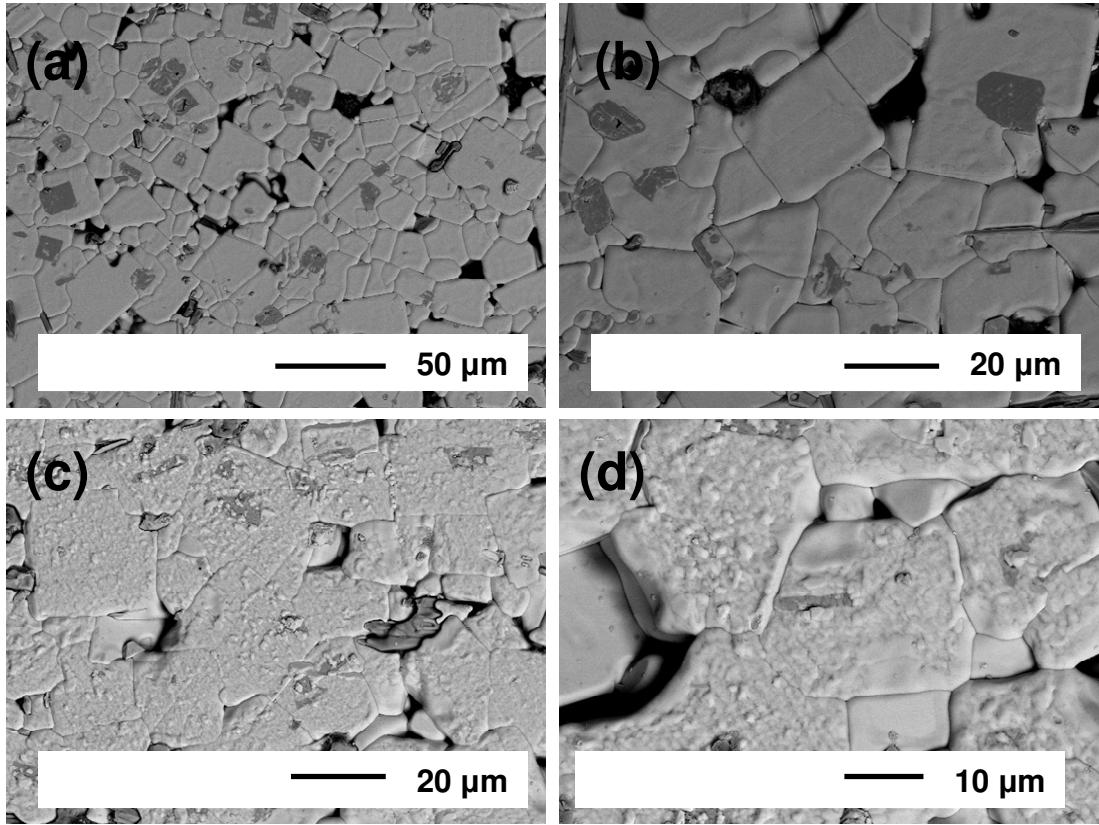
Na^+ ve/veya Bi^{+3} oksitlerin buharlaşabilirliğinden dolayı, NBT’nin stokiyometrisinde bir değişim meydana gelebilir. Na^+ ve/veya Bi^{+3} oksitlerin buharlaşmasını engellemek için, toza % 0.5 ek Na^+ ve Bi^{+3} eklenmiştir. Bu ek ilaveler, sıvı faz oluşumuna neden olabilir, bu da matriste şablonlu tane büyümesini ve yoğunlaşmayı geliştirir [25]. Sıvı faz, $\langle 100 \rangle$ yönünde tane sınırı enerjisinin büyüklüğünü azaltır. Bu yüzden, düz yüzeye sahip taneler ve düz tane sınırları kolayca oluşabilir. $\langle 100 \rangle$ yönünde düz tane sınırlarının gelişimi, şablonlu tanelerin tercihli büyümesini sağlar [47].

SEM görüntüleri, Hf^{+4} dop edilmiş numuneler için, Şekil 1.12.(a) ve 1.12.(b)'de yüzey normaline paralel yönde, Şekil 1.12.(c) ve 1.12.(d)'de yüzey normaline dik yönde alınmıştır.



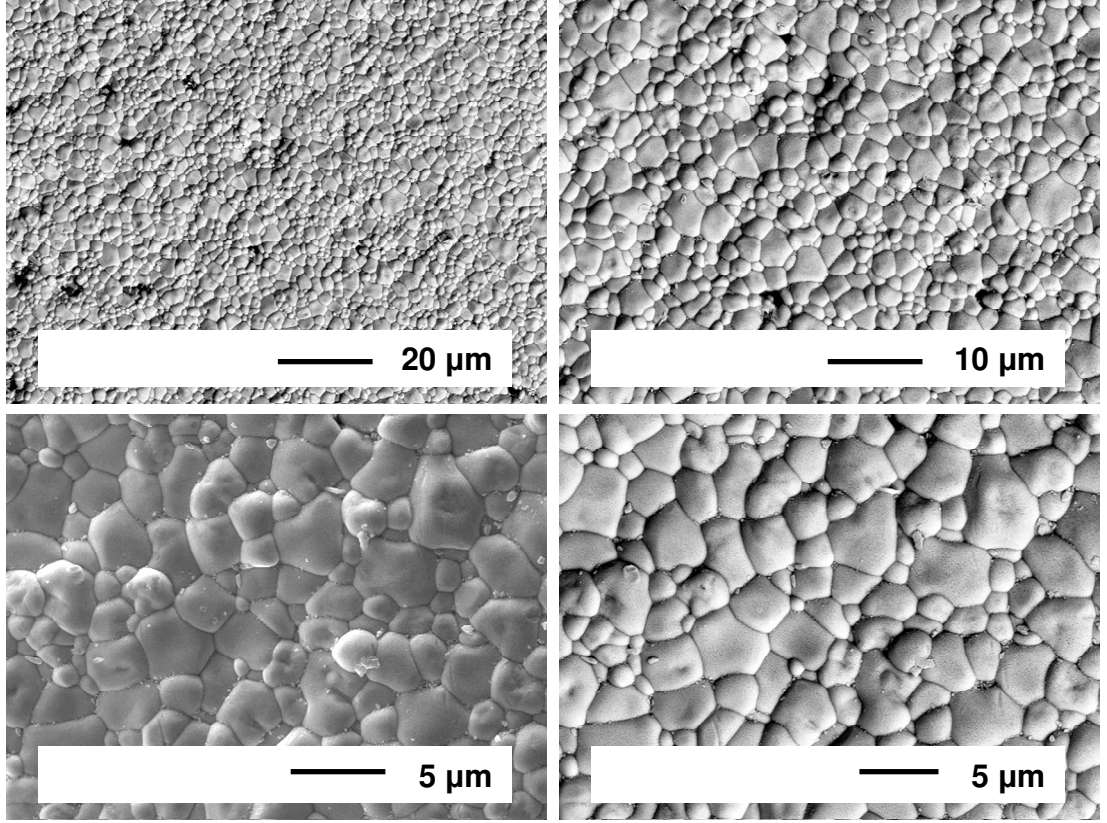
Şekil 1.12. 1200⁰C'de 6 saat boyunca sinterlenmiş, Hf^{+4} dop edilmiş ve SrTiO_3 şablonları ile yönlendirilmiş NBT seramiklerinin SEM mikroyapıları. (a) ve (b) // yüzey normali, (c) ve (d) $\perp$ yüzey normali.

SEM görüntüleri, Zr^{+4} dop edilmiş numuneler için, Şekil 1.13.(a) ve 1.13.(b)'de yüzey normaline paralel yönde, Şekil 1.13.(c) ve 1.13.(d)'de yüzey normaline dik yönde alınmıştır.



Şekil 1.13. 1200⁰C'de 6 saat boyunca sinterlenmiş, Zr^{+4} dop edilmiş ve SrTiO_3 şablonları ile yönlendirilmiş NBT seramiklerinin SEM mikroyapıları. (a) ve (b) // yüzey normali, (c) ve (d) $\perp$ yüzey normali.

Şekil 1.14.'de ise PZT-5A seramiklerinin numune normaline paralel yönden alınmış SEM görüntüleri görülmektedir.



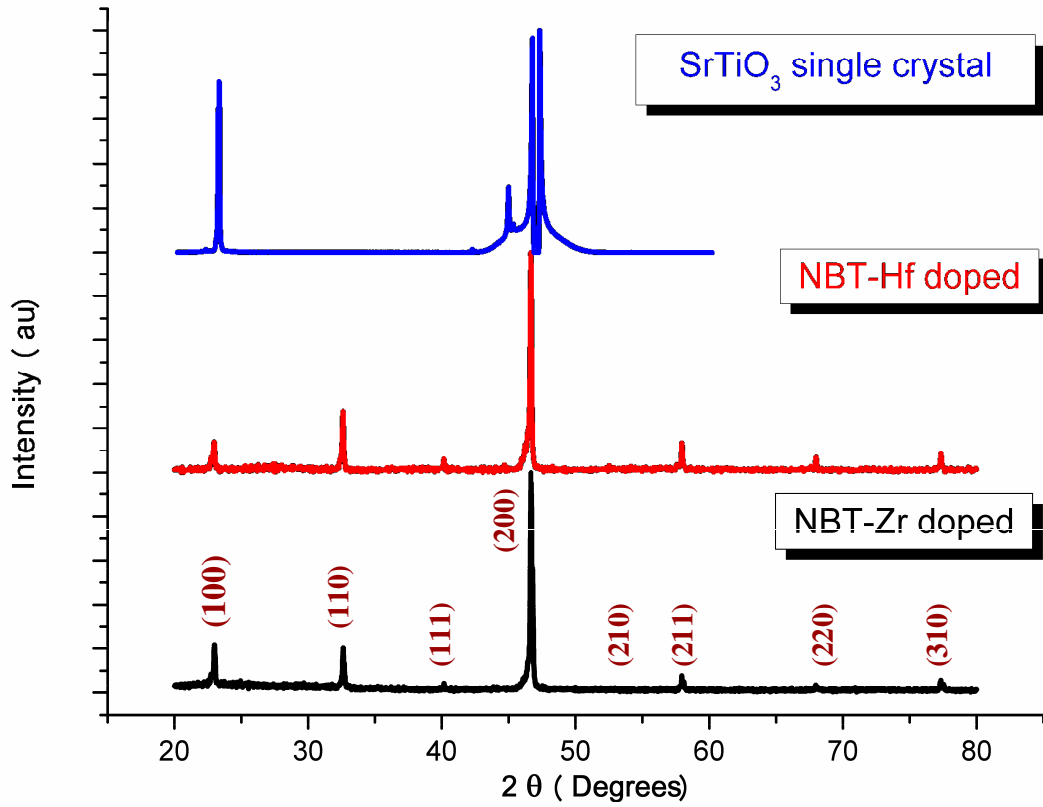
Şekil 1.14. PZT-5A seramiklerinin SEM görüntüleri.

Yönlendirilmiş seramiklerin en önemli yapısal özellikleri; tane yönlenmesinin derecesi, sinterleme sonrası yoğunluk, tane boyutudur. Lotgering faktör, tane yönlenmesinin derecesini hesaplamak için kullanılan en yaygın methodtur [48]. Bu çalışmada, tane yönlenmesinin derecesi bu method kullanılarak hesaplanmıştır.

1200°C’de 6 saat boyunca sinterleme sonrası, yönlenme oranına, $f = \% 70$ ve $\%54$ olarak sırasıyla Zr^{+4} veya Hf^{+4} dop edilmiş NBT seramikleri için ulaşılmıştır. Lotgering faktör, uzun sinterleme zamanı ile daha fazla şablonun büyümesi söz konusu olacağından artar [40]. Küçük matris tanelerinin varlığında, şablon parçacıklar kullanarak doku oluşturma ile yönlenme oluşumu meydana gelir [48]. Şablon parçacıklar kullanarak doku oluşturmada, şablon parçacıklar geniş ve anizotropik bir şekle sahiptir. Diğer yandan, matris parçacıkları yoğun, ince ve izotropiktir. Şablon parçacıklar kullanarak doku oluşturmada itici güç, şablon ve matris tozu arasında boyut farkıdır [42].

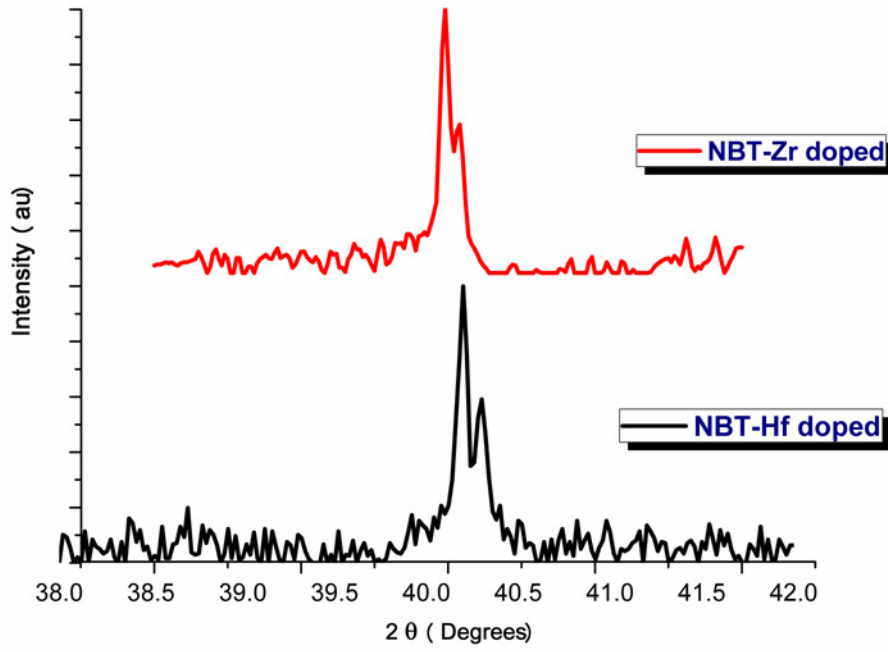
4.2. X-Işınlari Kırınım Analizi

Şekil 1.15.’de 1200°C’de 6 saat boyunca sinterlenmiş, Hf^{+4} veya Zr^{+4} dop edilmiş ve $SrTiO_3$ şablonları ile yönlendirilmiş NBT seramiklerinin XRD patternleri gösterilmiştir. Rastgele dizilmiş NBT seramiklerinin ana piki (110) olmasına rağmen [40], yönlendirilmiş NBT seramiklerinin (100) ve (200) piklerinin şiddetleri en fazladır [47]. Aynı zamanda, (100) ve (200) piklerinin şiddetleri, daha yüksek sinterleme sıcaklığı ve/veya daha uzun bekleme süresi ile arttırılmıştır [49]. Yönlendirilmiş NBT seramiklerinin X-ray kırınım sonuçları, $SrTiO_3$ tek kristalinin X-ray kırınım sonuçları ile karşılaştırıldığında (200) doğrultusunda yönlenmenin varlığı açıkça görülmektedir.

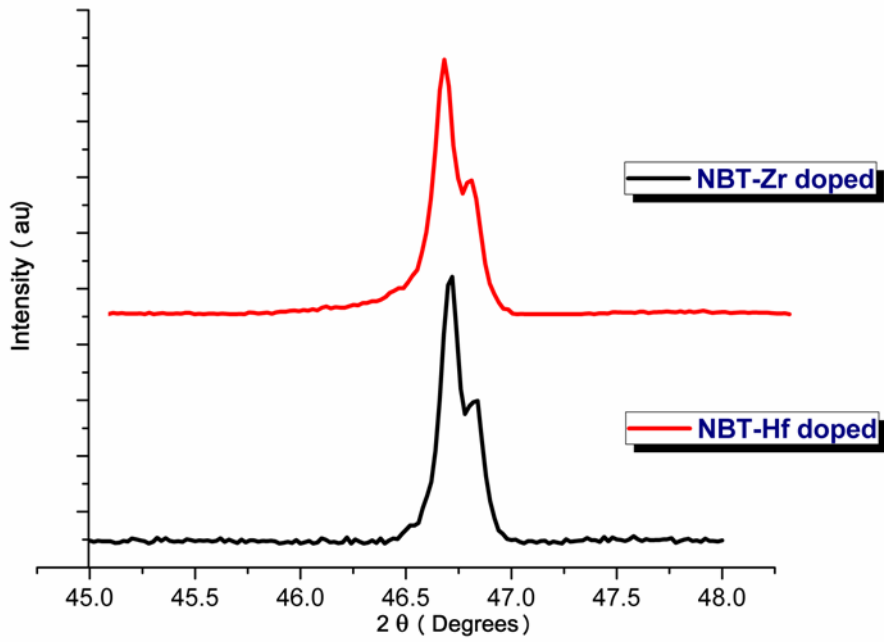


Şekil 1.15. 1200°C 'de 6 saat boyunca sinterlenmiş, Hf^{+4} veya Zr^{+4} dop edilmiş ve SrTiO_3 şablonları ile yönlendirilmiş NBT seramikleri ve SrTiO_3 tek kristalinin XRD patternleri gösterimi.

Şekil 1.16. ve 1.17.'de (111) ve (200) piklerinin yüksek çözünürlük yavaş taramaları gösterilmiştir. Bu taramalar, rombohedral ve tetragonal fazların varlığına bakmak için yapılmıştır. Kırınım dataları, 0.01° adımla ve her adımda 13 saniye bekleyerek elde edilmiştir. Hf^{+4} veya Zr^{+4} dop edilmiş numunelerin her ikisinde de kübik simetriyi onaylayan ilgili piklerinde herhangi bir pik ayrışması olduğu gözlenmemiştir. Pik ayrışmaları, $K_{\alpha 2}$ tarafından kaynaklanmaktadır. Şablon ve matris fazlarının aynı kristal yapıya ve benzer kafes parametresine sahip olmasından dolayı, iki faz birbirinden ayırt edilememektedir.



Şekil 1.16. Hf^{+4} veya Zr^{+4} dop edilmiş, hacimce %5 SrTiO_3 şablonları kullanılarak yönlendirilmiş NBT seramiklerinin (111) yüksek çözünürlük X-Ray patternlerinin gösterimi.



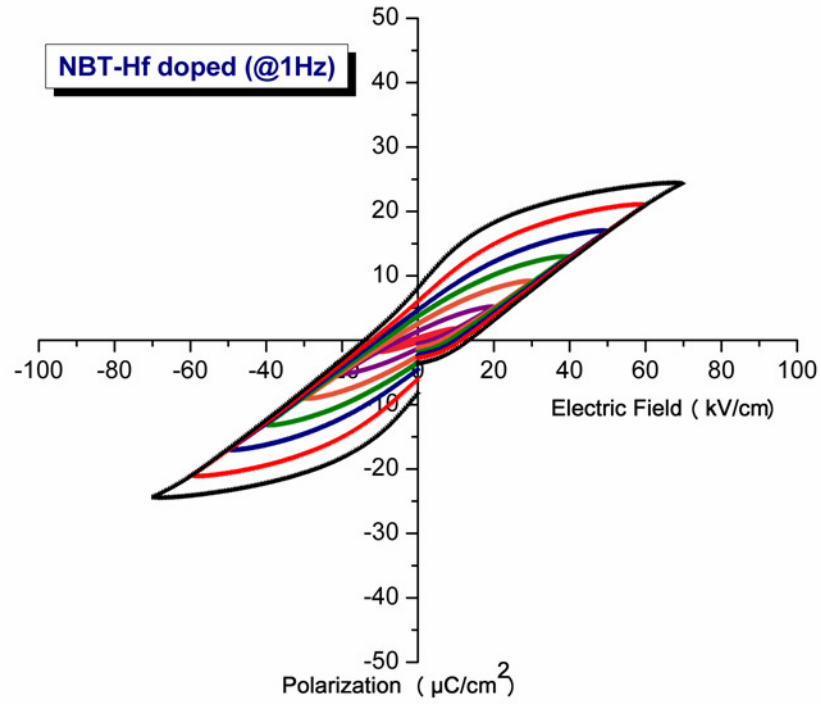
Şekil 1.17. Hf^{+4} veya Zr^{+4} dop edilmiş, hacimce %5 SrTiO_3 şablonları kullanılarak yönlendirilmiş NBT seramiklerinin (200) yüksek çözünürlük X-Ray patternlerinin gösterimi.

4.3 P-E Histerisis Eğrileri

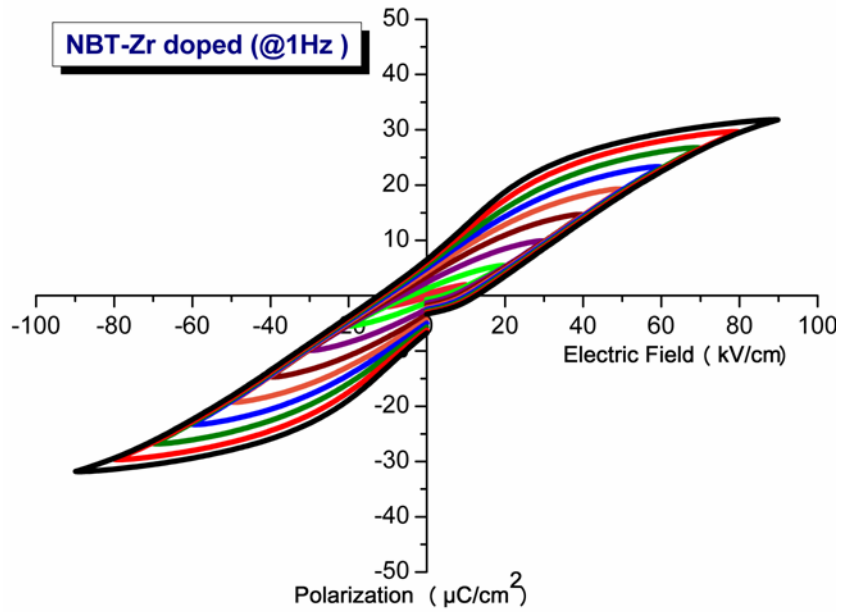
Şekil 1.18. ve 1.19.'da sırasıyla gösterilen Hf^{+4} veya Zr^{+4} dop edilmiş, yönlendirilmiş NBT seramiklerinin Polarizasyon (P)- Elektrik alan (E) eğrileri, oda sıcaklığında ve 1 Hz frekansta elde edilmiştir. 70 kV/cm elektrik alan altında, Hf^{+4} dop edilmiş ve yönlendirilmiş NBT seramiğinin kalıcı polarizasyonu, $\sim 8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ve zorlayıcı elektrik alanı ise $\sim 12 \text{ kV}/\text{cm}$ olarak elde edilmiştir. 90 kV/cm elektrik alanda, Zr dop edilmiş ve yönlendirilmiş NBT seramiği için kalıcı polarizasyon, $\sim 7 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ve zorlayıcı elektrik alanı ise $\sim 12 \text{ kV}/\text{cm}$ olarak elde edilmiştir.

Literatürü incelediğimizde ise NBT seramiğinin kalıcı polarizasyonu $38 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ [30] ve zorlayıcı elektrik alanı ise $73 \text{ kV}/\text{cm}$ olarak karşımıza çıkar [50]. Bu çalışmada Hf^{+4} veya Zr^{+4} dop edilmiş, hacimce %5 SrTiO_3 şablonları kullanılarak yönlendirilmiş NBT seramiklerinin düşük kalıcı polarizasyona ve düşük zorlayıcı elektrik alana sahip olduğu görülmüştür. Hacimce %5 SrTiO_3 şablonları ile yönlendirilmiş seramiklerde, şablonların sinterleme sıcaklığında sınırlı difüzyonu (interdiffusion) rapor edilmiştir [30]. Şablon ve matris arasındaki dielektrik ve elastik uyumsuzluk polarizasyon döngüsünün verimini azaltır. Aynı zamanda, kalıcı ve doygunluk polarizasyonu arasında küçük bir fark gözlenmiştir [30].

Histerisis eğrisinin şeklinden kolaylıkla anlaşılmaktadır ki, Hf^{+4} veya Zr^{+4} dop edilmiş NBT seramikleri, relaksör özelliğe sahiptir. Relaksör ferroelektrikler, dar histerisis eğrileri, düşük zorlayıcı elektrik alan ve düşük kalıcı polarizasyona sahip olmaları ile bilinirler [51].

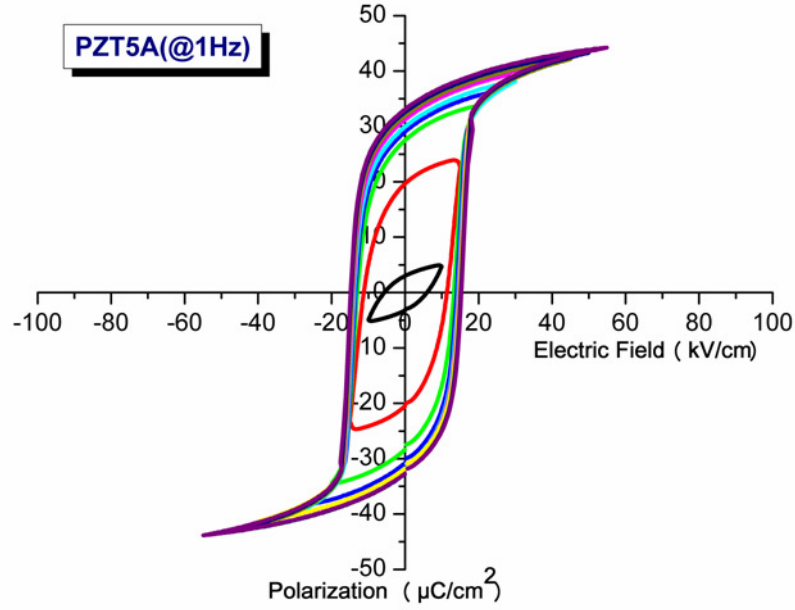


Şekil 1.18. Hf^{+4} dop edilmiş ve hacimce %5 SrTiO_3 şablonları ile yönlendirilmiş NBT seramiklerinin P-E histerisis eğrileri.



Şekil 1.19. Zr dop edilmiş ve hacimce %5 SrTiO_3 şablonları ile yönlendirilmiş NBT seramiklerinin P-E histerisis eğrileri.

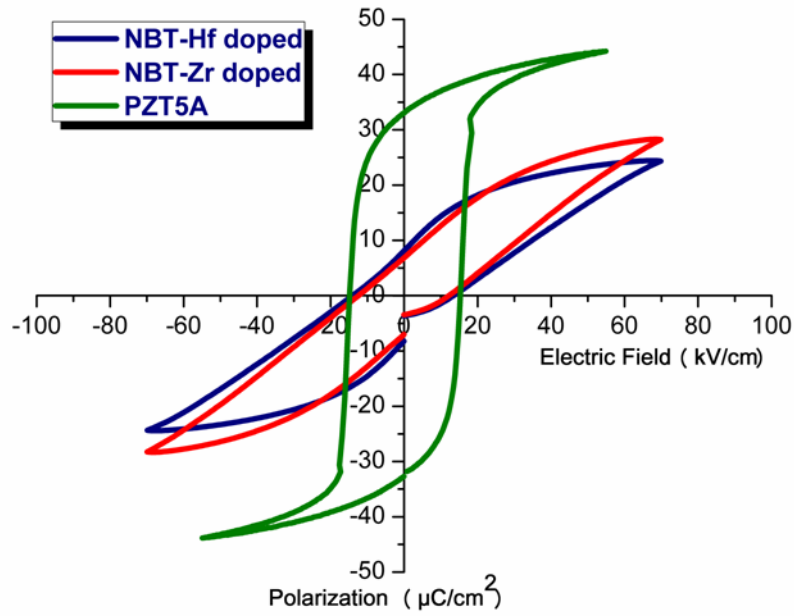
Şekil 1.20.'de PZT-5A seramiğinin 55 kV/cm elektrik alana kadar olan histerisis eğrileri gösterilmiştir. 55 kV/cm elektrik alanda yapılan ölçümlere göre kalıcı polarizasyon $\sim 32 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ve zorlayıcı elektrik alan ise $\sim 15 \text{ kV}/\text{cm}$ olarak elde edilmiştir.



Şekil 1.20. PZT-5A seramiğinin P-E histerisis eğrisi.

Yumuşak PZT olan PZT-5A seramiğinin histerisis eğrileri incelendiğinde, yüksek kalıcı polarizasyona, P_r ve düşük zorlayıcı elektrik alana, E_c sahip olduğu görülmektedir. Aynı zamanda, histerisis eğrisinin dikdörtgen biçiminde olması da yumuşak PZT yapısını karakterize etmektedir. Bununla birlikte, elektrik alan arttıkça histerisis eğrisinin doyuma ulaştığı gözlenmiştir.

Şekil 1.21.'de Hf^{+4} ve Zr^{+4} dop edilmiş ve yönlendirilmiş NBT seramikleri ile PZT-5A seramiklerinin P-E histerisis eğrileri karşılaştırılmıştır. Zorlayıcı elektrik alanları karşılaştırılabilir olmasına rağmen kalıcı polarizasyon değerleri birbirinden farklıdır. Bunun nedeni; yumuşak PZT-5A seramikleri, normal ferroelektrik özellik gösterirken Hf^{+4} ve Zr^{+4} dop edilmiş ve yönlendirilmiş NBT seramiklerinin relaksör ferroelektrik özellik göstermesidir.



Şekil 1.21. Hf^{+4} veya Zr^{+4} dop edilmiş, hacimce %5 SrTiO_3 şablonları kullanılarak yönlendirilmiş NBT ve PZT-5A seramiklerinin P-E histerisis eğrilerinin karşılaştırılması .

Histerisis eğrilerini incelediğimizde ise Hf^{+4} veya Zr^{+4} dop edilmiş, yönlendirilmiş NBT seramiklerinde kalıcı polarizasyon düşük (relaksör davranış), PZT-5A seramiklerinde histerisis eğrileri doyuma ulaşmıştır.

4.4. Elektromekaniksel Ölçümler

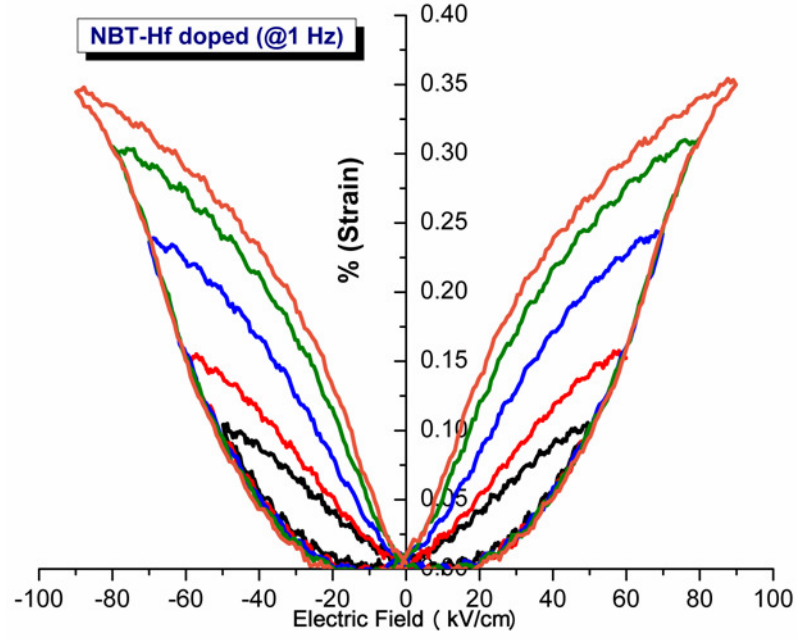
Hf^{+4} veya Zr^{+4} dop edilmiş, yönlendirilmiş NBT ve PZT-5A seramiklerinin unipolar, bipolar ve bias elektrik alan altında, % Gerinim- Elektrik Alan eğrileri ölçüldü. Tüm ölçümler, 1 Hz frekansta yapılmıştır.

4.4.1. Bipolar Gerinim Ölçümleri

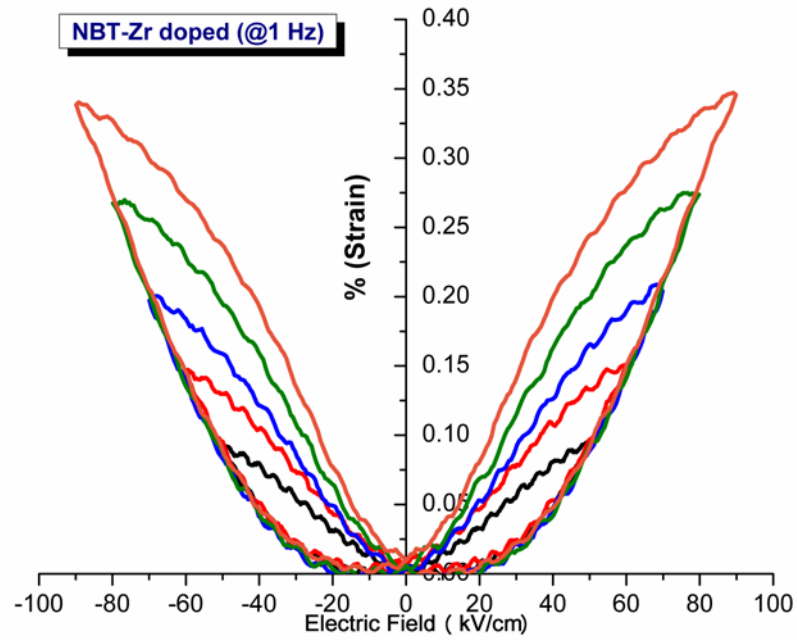
Hf^{+4} veya Zr^{+4} dop edilmiş, hacimce %5 SrTiO_3 şablonları kullanılarak yönlendirilmiş NBT seramikleri için Şekil 1.22. ve 1.23.'da bipolar % gerinim grafikleri gösterilmiştir. Sonuçlara incelediğimizde; 90 kV/cm elektrik alan altında, Hf^{+4} dop edilmiş ve yönlendirilmiş NBT seramiklerinde gerinim değerleri % 0.35 iken Zr^{+4} dop edilmiş ve yönlendirilmiş NBT seramiklerinde % 0.34 olarak elde edilmiştir. Elektrik alan artışı ile birlikte maksimum % gerinim artmaktadır.

Literatürü incelediğimizde ise; $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3-x \text{SrTiO}_3$ seramiklerinde oda sıcaklığında $x=0.25$ iken maksimum gerinim % 0.29 olarak elde edilmiştir [52]. Zhang et al.'a göre ise yüksek gerinim, ferroelektrik domain yeniden düzenlenmesi ve antiferroelektrik-ferroelektrik faz dönüşümü tarafından neden olunan kafes hacim değişiminden kaynaklanmaktadır. Zhang et al.'ın bir diğer çalışmasında ise yüksek gerininin nedeninin elektrostriktiflikten kaynaklandığı belirtilmiştir [52].

Diğer bir çalışmada ise; 0.93 BNT- 0.07 BT için 60 kV/cm elektrik alan ile 100°C ve 150°C sıcaklıklardaki bipolar maksimum gerinim sırasıyla % 0.26 ile % 0.28 olarak elde edilmiştir [53]. Aynı zamanda, $(1-x)(0.94\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-0.06\text{BaTiO}_3)-x \text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ katı çözeltilisinde $x=0.05$ iken oda sıcaklığında ve 80 kV/cm elektrik alanda bipolar maksimum gerinim % 0.30 olarak elde edilmiştir. KNN miktarı, $0.10 < x < 0.18$ olduğunda ise gerinim % 0.12 ile % 0.15 arasında olup düşmektedir [53].



Şekil 1.22. Hf^{+4} dop edilmiş, hacimce %5 SrTiO_3 şablonları kullanılarak yönlendirilmiş NBT seramikleri bipolar maksimum % gerinim eğrileri.

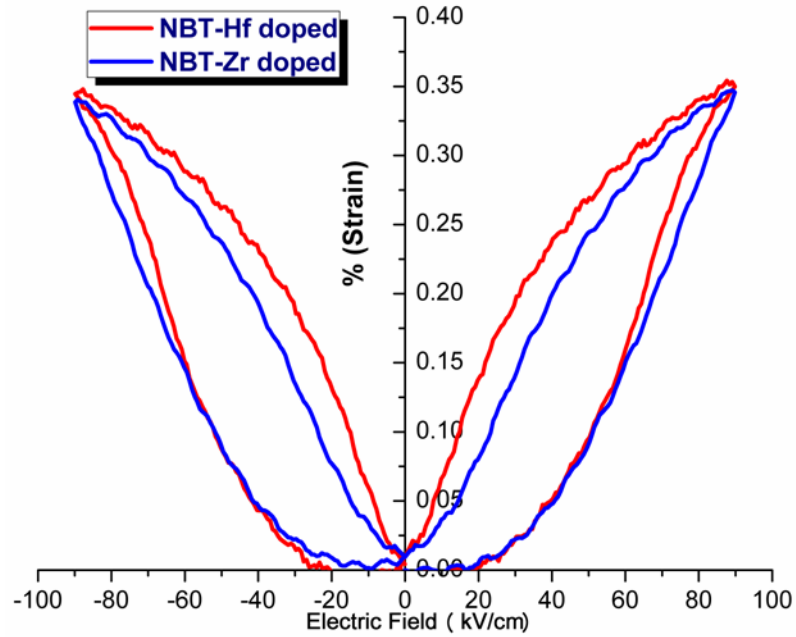


Şekil 1.23. Zr^{+4} dop edilmiş, hacimce %5 SrTiO_3 şablonları kullanılarak yönlendirilmiş NBT seramikleri bipolar maksimum % gerinim eğrileri.

Bir başka çalışmada ise Ba^{+2} ve Zr^{+4} dopantlarının birlikte eklendiği $(Na_{1/2}Bi_{1/2})_{1-x}Ba_x(Ti_{0.97}Zr_{0.03})$ sisteminde $x = 0.06$ iken elde edilen bipolar maksimum gerinim, 60 kV/cm elektrik alanda % 0.28 olarak bulunmuştur [13].

Bipolar gerinim eğrileri incelendiğinde, Hf^{+4} veya Zr^{+4} dop edilmiş, hacimce %5 $SrTiO_3$ şablonları kullanılarak yönlendirilmiş NBT seramiklerinde negatif gerinim gözlenmemektedir. Dolayısıyla, ferroelektriklere özgü olan kelebek (butterfly) eğrisi oluşmamıştır. Sonuç olarak, bu seramiklerin relaksör davranış sergilediği görülmektedir.

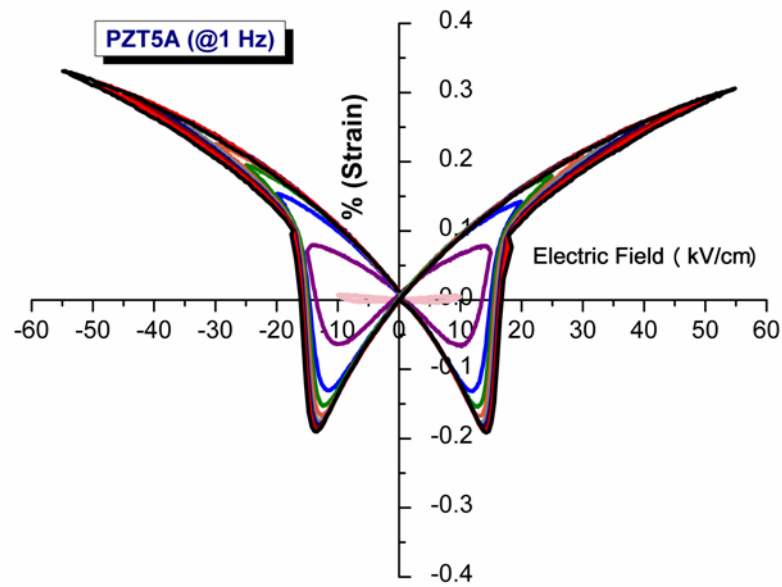
Şekil 1.24.'de karşılaştırmalı olarak gösterilen % gerinim- elektrik alan grafiklerinde; Hf^{+4} veya Zr^{+4} dop edilmiş ve yönlendirilmiş NBT seramiklerinde 90 kV/cm elektrik alanda kadar yapılan ölçümlerde % 0.34' den daha fazla gerinim elde edilmiştir.



Şekil 1.24. Hf^{+4} veya Zr^{+4} dop edilmiş, hacimce %5 $SrTiO_3$ şablonları kullanılarak yönlendirilmiş NBT seramiklerinin 90 kV/cm elektrik alandaki bipolar maksimum % gerinim eğrileri.

Şekil 1.25.'de gösterildiği gibi PZT-5A seramiklerinin bipolar % gerinim eğrilerinde 55 kV/cm elektrik alanda yaklaşık olarak % 0.50 gerinim elde edilmiştir. Aynı zamanda, ferroelektriklere özgü kelebek (butterfly) eğrisi elde edilmiştir.

Bu durumda, bipolar % gerinim eğrileri incelendiğinde Hf^{+4} veya Zr^{+4} dop edilmiş NBT seramikleri, relaksör özellik gösterirken PZT-5A seramikleri normal ferroelektrik özellik göstermektedir.

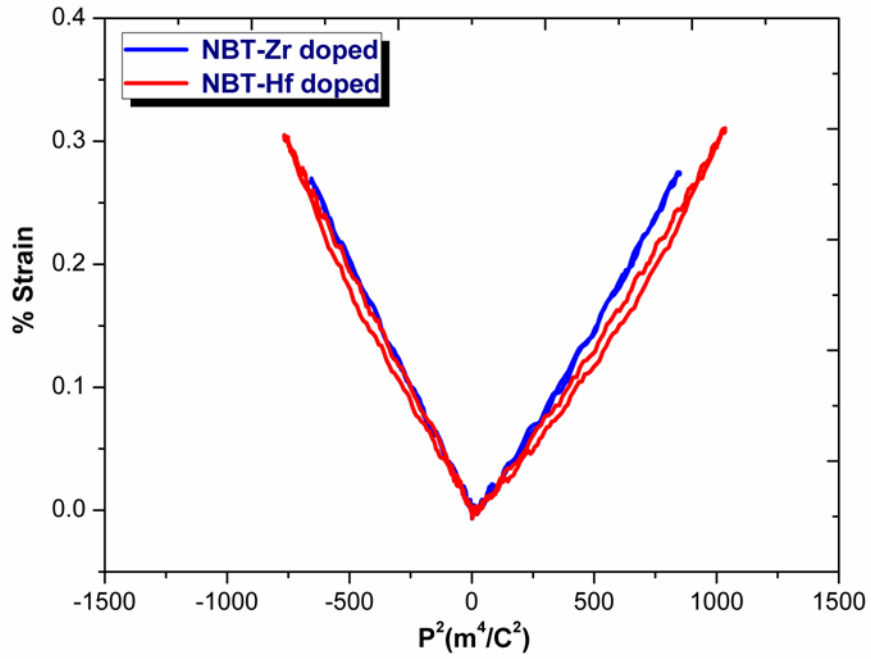


Şekil 1.25. PZT-5A seramiğinin bipolar maksimum % gerinim eğrileri.

Düşük elektrik alanda, en içteki grafik, lineer davranış göstermektedir. Bu uygulanan elektrik alanın domain yönlenmesine neden olmamasından kaynaklanmaktadır. Uygulanan elektrik alan arttırıldıkça, ferroelektriklere has kelebek (butterfly) eğrisi açığa çıkmaktadır. Yüksek elektrik alan altında % gerinim-elektrik alan grafiği lineerleşmektedir.

4.4.2. Bipolar % Gerinim Ölçümü için Elektrostriktif Katsayısının Hesaplanması

Şekil 1.26.'de Hf^{+4} veya Zr^{+4} dop edilmiş, hacimce %5 SrTiO_3 şablonları kullanılarak yönlendirilmiş NBT seramiklerinin 55 kV/cm elektrik alandaki bipolar % gerinim ölçümlerinden hesaplanarak çizilmiş olan $Q\text{-}P^2$ grafikleri gösterilmiştir.



Şekil 1.26. Hf^{+4} veya Zr^{+4} dop edilmiş, hacimce %5 SrTiO_3 şablonları kullanılarak yönlendirilmiş NBT seramiklerinin 55 kV/cm elektrik alandaki bipolar % gerinim ölçümleri için $Q\text{-}P^2$ grafiği.

Grafikler incelendiğinde, Hf^{+4} dop edilmiş ve yönlendirilmiş NBT seramiklerinde elektrostriktif gerinim % 0.30 olup çok az bir histerisis mevcut iken Zr^{+4} dop edilmiş ve yönlendirilmiş NBT seramiklerinde bu değerin % 0.27 olduğu ve histerisisliğin gözlenmediği görülmüştür. Literatüre baktığımızda ise, PMN-7PT seramiklerinde elektrostriktif gerinim % 0.1 civarındadır [53].

4.4.3. Unipolar % Gerinim Ölçümleri

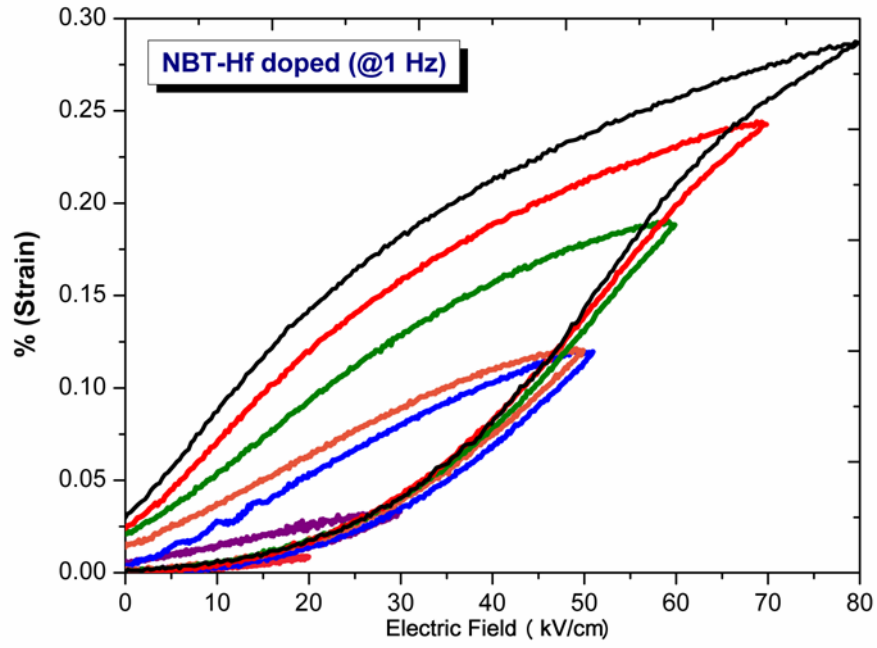
Şekil 1.27. ve 1.28’de Hf^{+4} veya Zr^{+4} dop edilmiş, hacimce % 5 SrTiO_3 şablonları kullanılarak yönlendirilmiş NBT seramiklerinin unipolar % gerinim-elektrik alan grafikleri gösterilmiştir.

Yüksek alan piezoelektrik sabitleri, unipolar % gerinim- elektrik alan eğrisindeki eğimden hesaplanarak bulunmuştur. İlk önce, numunelere unipolar elektrik alan uygulanmış ve daha sonra elde edilen grafiklerde azalan elektrik alan eğrisinde 10 ile 30 kV/cm arasında lineer bir çizgi çizilmiştir. Bu çizginin eğiminden yüksek alan piezoelektrik katsayıları hesaplanmıştır.

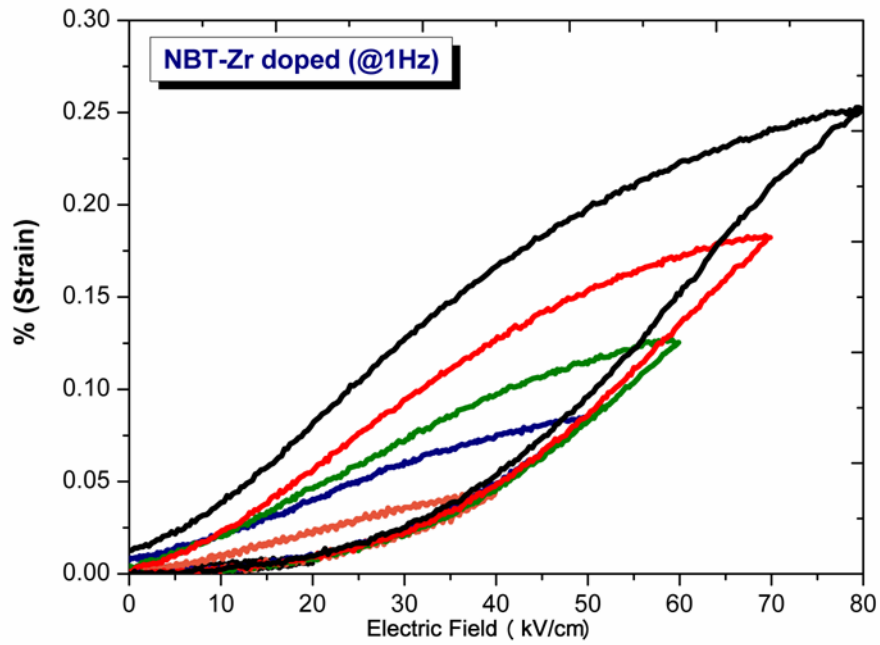
Elektrik alan 80 kV/cm iken yüksek alan piezoelektrik katsayısı, Hf^{+4} dop edilmiş, SrTiO_3 şablonları ile yönlendirilmiş NBT seramikleri için 440 pC/N’dur. Aynı zamanda, 80 kV/cm elektrik alanda unipolar maksimum gerinim ise % 0.28’dir. Bu kurşun esaslı seramikler ile karşılaştırıldığında büyük bir yer değiştirmedir. 60 ve 70 kV/cm elektrik alanlarda ise ölçülen yüksek alan piezoelektrik katsayıları sırasıyla 290 ve 420 pC/N’dur.

Zr^{+4} dop edilmiş, SrTiO_3 şablonları ile yönlendirilmiş NBT seramiklerinde de aynı davranış gözlenmiştir. Unipolar gerinim eğrileri, yüksek derecede histeritiktir. 80 kV/cm elektrik alanda, yüksek alan piezoelektrik katsayısı, 450 pC/N’a eşit olup unipolar maksimum gerinim ise % 0.25 olarak elde edilmiştir. Diğer yandan, 60 ve 70 kV/cm elektrik alanlarda ölçülen yüksek alan piezoelektrik katsayıları sırasıyla 260 ve 360 pC/N’dur.

Aynı zamanda, 70 kV/cm’de Hf^{+4} dop edilmiş NBT, % 0.19 gerinime ulaşırken, Zr^{+4} dop edilmiş NBT % 0.18 gerinime ulaşılmıştır. Fakat, literatüre bakıldığında, rastgele dizilmiş, dopant içermeyen NBT seramikleri, 70 kV/cm’de % 0.09 gerinim elde edilmiştir [30].



Şekil 1.27. Hf^{+4} dop edilmiş, hacimce %5 SrTiO_3 şablonları kullanılarak yönlendirilmiş NBT seramiklerinin unipolar maksimum % gerinim eğrileri.



Şekil 1.28. Zr^{+4} dop edilmiş, hacimce %5 SrTiO_3 şablonları kullanılarak yönlendirilmiş NBT seramiklerinin unipolar maksimum % gerinim eğrileri.

Artan elektrik alan ile birlikte yüksek alan piezoelektrik katsayılar da artmaktadır. Bu durumda, piezoelektrik katsayısı, elektrik alanın fonksiyonudur. Bunun en önemli nedeni; NBT seramiklerinin unipolar gerinim eğrilerinin histeritik olmasıdır.

Literatürü incelediğimizde ferroelektrik relaksör malzeme olan $\text{Sr}_{0.35}\text{Na}_{0.25}\text{Bi}_{0.35}\text{TiO}_3$ seramiklerinde 80 kV/cm elektrik alanda unipolar gerinimin % 0.1 olduğu rapor edilmiştir. Saito et al.'a göre, modifiye edilmiş ve yönlendirilmiş KNN seramiklerinde 20 kV/mm elektrik alanda % 0.15 gerinim elde edilerek ticari PZT ile aynı % gerinim sağlanmıştır. Diğer taraftan, BNT-BKT malzemelerinde 80 kV/cm elektrik alanda % 0.18 gerinim gözlenmiştir. Zhang et al. ise, BNT-BT-KNN malzemelerinde keşfedilmemiş bazı mekanizmalar olduğunu rapor ederek 80 kV/cm elektrik alanda % 0.4 gibi yüksek bir gerinim elde etmiştir [24].

Ba^{+2} ve Zr^{+4} dopantlarının birlikte eklendiği $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})_{1-x}\text{Ba}_x(\text{Ti}_{0.97}\text{Zr}_{0.03})$ sisteminde $x=0.04$ iken elde edilen unipolar maksimum gerinim, 47 kV/cm elektrik alanda ve 0.05 Hz frekansta % 0.08 olup, düşük histerisise ile yüksek lineerliğe sahiptir [13].

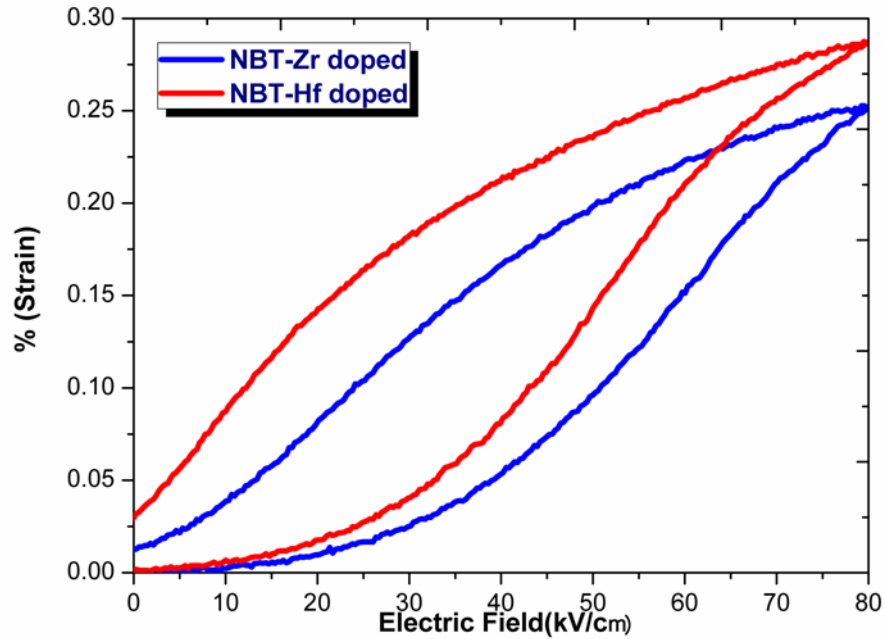
Yilmaz et al. yaptığı çalışmada ise hacimce % 5 SrTiO_3 şablonları ile yönlendirilmiş $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$ - 5.5 mol % BaTiO_3 seramiklerinde maksimum gerinimleri; 50 kV/cm elektrik alanda % 0.16, 70 kV/cm elektrik alanda ise % 0.26 olarak gözlenmiştir [30].

Chiang et al., $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$ - 5.5 mol % BaTiO_3 tek kristalinin 60 kV/cm elektrik alanda % 0.24 unipolar maksimum gerinime ve % 20 civarında da histerisise sahip olduğunu rapor etmiştir. Park et al. ise, (001) yönünde yönlendirilmiş $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ - 2 mol% PbTiO_3 tek kristalinde unipolar gerinim eğrisinin histerisise olmadığını ve maksimum gerinim ise 90 kV/cm elektrik alanda ~ 0.15 olduğunu rapor etmiştir [25].

PMN ve PLZT gibi kurşun esaslı elektrostriktif malzemeler incelendiğinde ise, 0.05 Hz frekansta minimum histerisise sahip maksimum gerinim % 0.2'den fazladır. Aynı kompozisyonun tek kristali ise, 35 kV/cm elektrik alanda % 0.45 maksimum gerinime sahiptir [54].

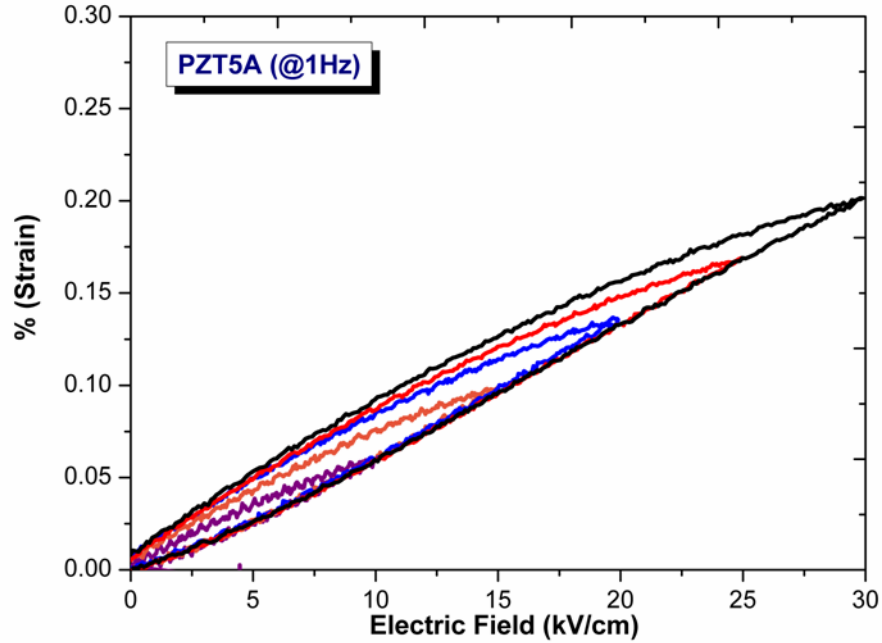
Buna göre, kurşunun çevreye verdiği toksik etkisi düşünüldüğünde, Hf^{+4} veya Zr^{+4} dop edilmiş ve yönlendirilmiş NBT elektrostriktif seramikleri, yüksek elektromekaniksel özelliklerinden dolayı kurşun esaslı elektrostriktif malzemelere alternatif olarak kullanılabilir.

Şekil 1.29.'de Hf^{+4} veya Zr^{+4} dop edilmiş, hacimce %5 SrTiO_3 şablonları kullanılarak yönlendirilmiş NBT seramiklerinin 80 kV/cm elektrik alandaki unipolar maksimum % gerinim eğrileri karşılaştırılmıştır.



Şekil 1.29. Hf^{+4} veya Zr^{+4} dop edilmiş, hacimce %5 SrTiO_3 şablonları kullanılarak yönlendirilmiş NBT seramiklerinin 80 kV/cm elektrik alandaki unipolar maksimum % gerinim eğrileri.

Şekil 1.30.'de PZT-5A seramiklerinin unipolar gerinim eğrileri gösterilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, 30 kV/cm elektrik alanda unipolar maksimum gerinim, ~ % 0.20 olup eğriler histerisisliğe sahiptir.



Şekil 1.30. PZT-5A seramiklerinin unipolar gerinim eğrileri.

Yumuşak PZT seramiklerinin % gerinim- elektrik alan grafiklerinde domain hareketlerinden dolayı geniş bir histerisis gözlenir. PZT-5H seramiklerinin piezoelektrik katsayısı (d_{33}) 600- 700 pC/ N aralığında olup 10 kV/cm elektrik alanda gerinim % 0.1' dir. Nonlineer gerinim, domain hareketlerinden kaynaklanmaktadır. Gerinim- elektrik alan eğrisinde aradaki alan, dielektrik kayıp, kullanım esansında ısı oluşumuna neden olur. Isı oluşumu, sıcaklık kullanım aralığını düşürür ve bu seramikleri, düşük frekans uygulamalarında kullanılmasıyla sınırlandırır [17].

PZT-8 gibi sert piezoelektrik seramiklerin % gerinim- elektrik alan eğrilerinde çok daha az bir histerisis gözlenmektedir. Histerisisliğin ve kaybın azalması ile birlikte d_{33} (~ 200- 300 pC/N) ve % gerinim de azalmaktadır [17].

4.4.4. $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ Seramiklerinde Histerisis

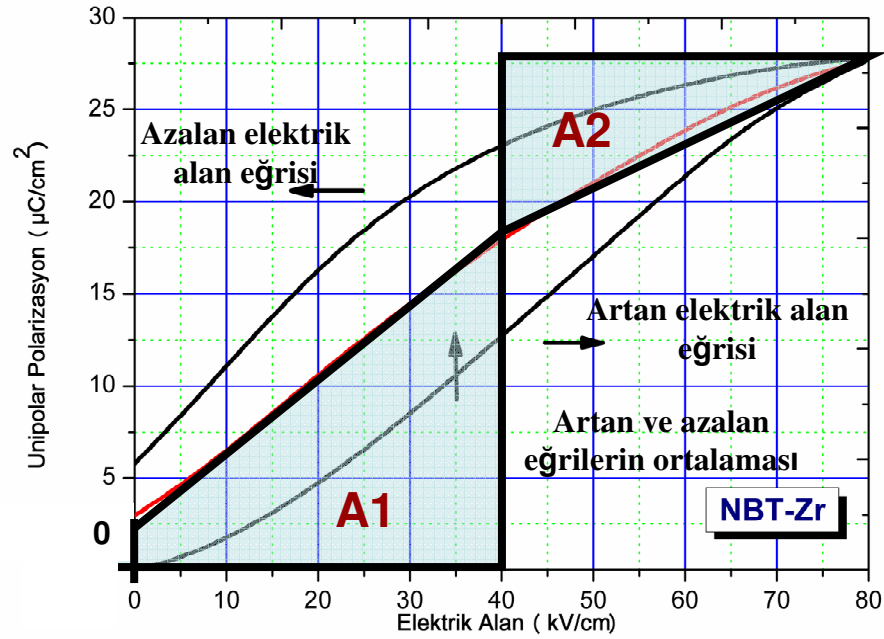
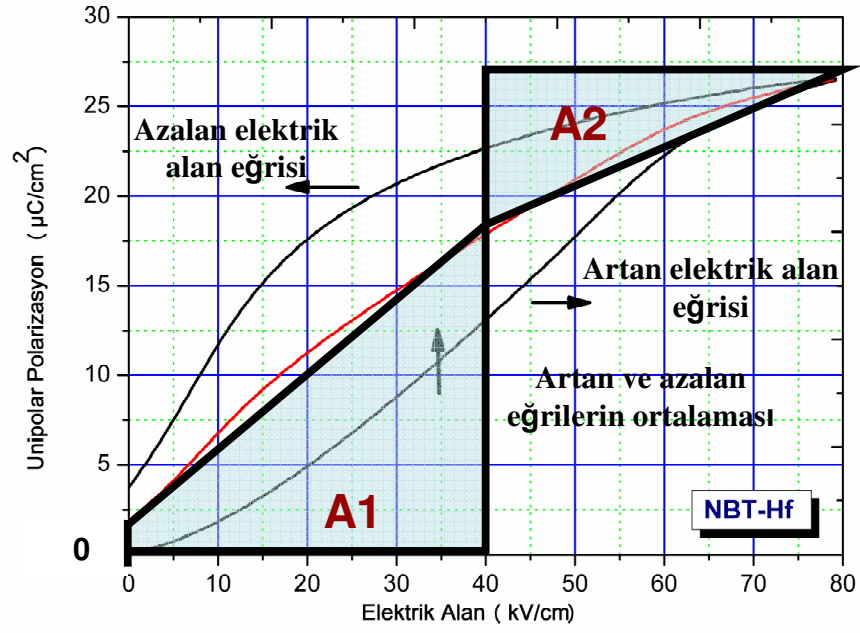
Tüm durumlarda unipolar gerinim eğrileri, histerisis içermektedir. Histerisis miktarının hesaplanması için iki yaklaşım vardır. İlkinde, numunelerdeki histerisis normalize edilir. Artan ve azalan elektrik alandaki maksimum açıklık, numunedeki maksimum gerinime bölünür. İkinci olarak ise, geniş uyarı dielektrik loss faktörüne eşit olan geniş uyarı (large signal) $\tan\delta$, piezoelektrik tek kristallerin dielektrik sabiti ve piezoelektrik katsayılarının hesaplanması ile rapor edilmektedir [25].

Bu hesaplamada, polarizasyon- elektrik alan eğrileri iki kısma ayrılmıştır. İlk kısım artan elektrik alan altındaki polarizasyon eğrisi iken diğer kısım azalan elektrik alan altında polarizasyon eğrisidir. Geniş uyarı (large signal) $\tan\delta$, Eşitlik 4.1'de gösterilen formül ile hesaplanmıştır.

$$\tan \delta = \frac{A_{loop}}{[\pi(A_1 + A_2)]} \quad (4.1)$$

Bu denklemde, A_{loop} alt ve üst eğrilerin arasında kalan alan, A_1 and A_2 ise Şekil 1.31'de Hf^{+4} veya Zr^{+4} dop edilmiş ve yönlendirilmiş NBT seramikleri için gösterilen alanlardır. Sonuç olarak, 80 kV/cm elektrik alan altında geniş uyarı $\tan\delta$, Hf^{+4} ve Zr^{+4} dop edilmiş ve yönlendirilmiş NBT seramikleri için sırasıyla % 31 ve % 37 olarak hesaplanmıştır.

Bu sonuçlar literatür ile kıyaslanırsa, dopant içermeyen rastgele dizilmiş ve yönlendirilmiş NBT seramiklerinin 70 kV/cm elektrik alan altındaki geniş uyarı $\tan\delta$, sırasıyla % 39 ve % 22 olarak rapor edilmiştir. Dolayısıyla, yönlendirilmiş NBT seramikleri daha az histeritiktir [30]. Morfotropik faz sınırındaki kompozisyonda yönlendirilmiş numunelerde ise zorlayıcı elektrik alanın üzerindeki alanlarda (>50 kV/cm) histerisis, rastgele dizilmiş numunelere oranla artmaktadır. 30 kV/cm elektrik alanda geniş uyarı $\tan\delta$, yönlendirilmiş ve rastgele dizilmiş seramikler için sırasıyla % 20 ve % 32 olup, 70 kV/cm elektrik alanda ise % 42 ve % 36 olarak rapor edilmiştir [30]. Bu durumda, oryantasyon kontrolü, düşük histerisis sağlarken yönlendirilmiş seramiklerde düşük zorlayıcı elektrik alandan dolayı domain hareketleri kolaylaşması, histerisisi arttırmaktadır.



Şekil 1.31. Hf^{+4} veya Zr^{+4} dop edilmiş ve yönlendirilmiş NBT seramiklerinde $\tan\delta$ faktörünün hesaplanmasının şematik gösterimi.

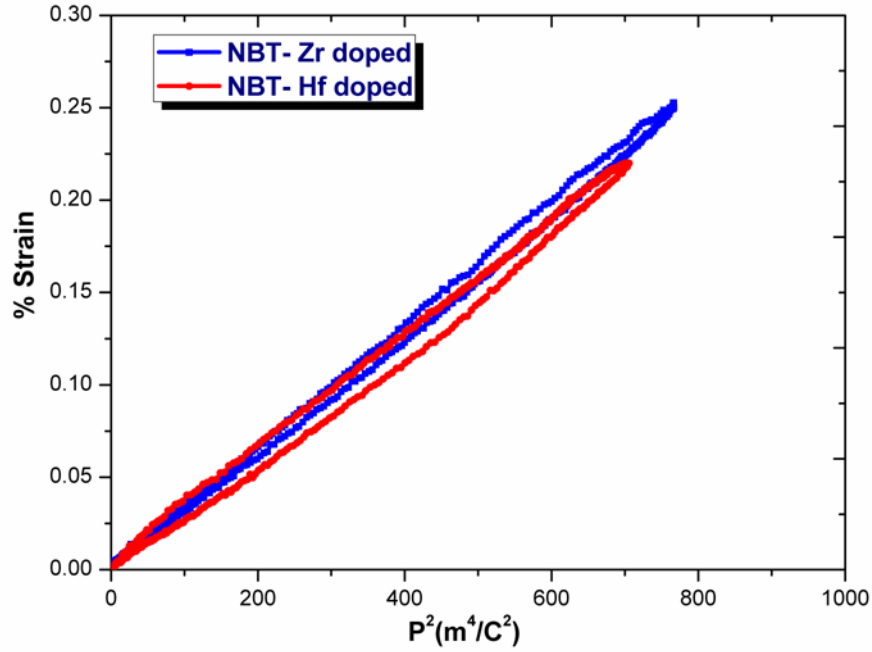
Chiang et al.'un rapor ettiği molce % 5.5 BaTiO₃ dop ettiği NBT tek kristallerinde histerisis % 20 civarındadır [30]. Literatür incelendiğinde ise, en yüksek piezoelektrik sabitlerine sahip NBT esaslı tek kristallerinde bile histerisis mevcuttur. Unipolar gerinim eğrilerindeki yüksek histerisisin bir nedeni, yüksek sıcaklık ferroelastik faz dönüşümü ile ilişkilendirilebilir. Ferroelastik domain yapısı, yüksek sıcaklık ile ayarlanır ve elektrik alan ile hareket etmez. Rombohedral faza uygulanan elektrik alan domain sınırını geçici olarak hareket ettirsin diye bu domain yapısının varlığı, ferroelektrik domain duvarları üzerinde geri çağırıcı kuvvetlerin bazılarını (restoring force) etkiler. Alan uzaklaştırıldığında, orijinal domain konfigürasyonu kayda değer bir histerisis ile birlikte geri kazanılabilir [30].

Bir diğer alternatif açıklama ise, NBT-BT sistemlerinde faz dönüşümü için gerekli elektrik alan düşüktür. Bu, Chiang et al.'un çalışmasında gözlenen kutuplama gerinimi ile tutarlıdır. Histerisisin yüksekliği, aynı kompozisyonun MFS'na yakınlığına bağlıdır [30].

Diğer üçüncü olasılık ise, yapıdaki mikroheterojenlik veya yüksek konsantrasyonlarda noktasal hatalardır. Bu durum, Na⁺ ve Bi⁺³ uçucu olmasından dolayı NBT sistemlerinde mümkündür. A konumu boşluklar, Na ve/veya Bi iyonlarının buharlaşması ile V_{Na} or V_{Bi}-(V_o^{••}) hata dipol oluşumu şeklinde gerçekleşebilir. Hata dipol oluşumu, domain sınırının hareketini kısmen engelleyebilir. Elektrik alan uygulandığında hareketli hale geçer ve yüksek seviyede histerisise sebep olur [30].

4.4.5. Unipolar % Gerinim Ölçümü için Elektrostriktif Katsayısının Hesaplanması

Şekil 1.32.'de Hf⁺⁴ veya Zr⁺⁴ dop edilmiş, hacimce %5 SrTiO₃ şablonları kullanılarak yönlendirilmiş NBT seramiklerinin 80 kV/cm elektrik alandaki gerinim ölçümlerinden hesaplanmış olan Q-P² grafikleri gösterilmiştir.



Şekil 1.32. Hf^{+4} veya Zr^{+4} dop edilmiş, hacimce %5 $SrTiO_3$ şablonları kullanılarak yönlendirilmiş NBT seramiklerinin 80 kV/cm elektrik alandaki unipolar gerinim ölçümleri için Q- P^2 grafiği.

Unipolar gerinim eğrileri, polarizasyonun karesinin fonksiyonu olarak çizilmiştir. Lineer bir eğri elde edilmiş olup elektrostriktif katsayısı ise $0.03 \text{ m}^4 / C^2$ 'den daha fazladır. Bu durumda, Hf^{+4} veya Zr^{+4} dop edilmiş ve yönlendirilmiş NBT seramiklerinde gerinimin polarizasyonun karesine bağlılığı lineerdir. Hf^{+4} ve Zr^{+4} dopantlar için elektrostriktif katsayısı sırasıyla, 0.032 ve $0.029 \text{ m}^4 / C^2$ olarak elde edilmiştir.

Literatüre incelendiğinde elektrostriktif malzeme olan kurşun içermeyen relaksör $Sr_{0.35}Na_{0.25}Bi_{0.35}TiO_3$ 'ün elektrostriktif katsayısı Q_{33} , $0.02 \text{ m}^4 / C^2$ 'dir. Elektrostriktif malzemeler, iç gerilimlere yol açan kutuplama gerinime ve histerisise sahip olmadıkları için ilgi çekici malzemelerdir [24].

Piezoelektrik malzemeler, kutuplamayı gerektirir. Ticari çok tabakalı eyleyicilerde kutuplama, elektrik alan altındaki aktif bölge ve alan uygulanmayan inaktif bölge arasında geniş gerinim uyumsuzluğuna neden olur. Çok tabakalı eyleyicilerde kalıcı gerinim, cihaz kullanılmadan önce artık gerilimin varolan seviyeleri ile eş zamanlıdır. Kalıcı gerinim problemini engellemenin bir yolu,

elektrostriktif eyleyiciler kullanmaktır. Maksimum geçirgenliğin yukarısındaki sıcaklıklarda, relaksör ferroelektrik esaslı kurşun içeren elektrostriktif malzemeler, geniş ilgi görürken, kurşun içermeyen relaksör ferroelektrikler sadece birkaç tane rapor edilmiştir. Eğer uygulama rejimi boyunca maksimum polarizasyon yüksek kalırsa, yüksek gerinim elde edilir. Fakat, bu durum, maksimum geçirgenliğin yukarısında polarizasyonun önemli derecede sıcaklığa bağlı olduğu relaksör ferroelektrikler için uygun değildir [53].

Shang-Tao Zhang et.al.'in yaptığı kapsamlı çalışmada çeşitli kurşun içermeyen elektrostriktif malzemelerin Q_{33} katsayıları incelenmiştir. Buna göre, 0.93BNT-0.07BT (BNT-7BT) seramikleri, 60 kV/cm elektrik alanda ve 100 ile 150°C sıcaklıklar için Q_{33} katsayıları sırasıyla 0.022 ve 0.021 m^4/C^2 olarak elde edilmiştir. Ayrıca, oda sıcaklığında ve 80 kV/cm elektrik alanda yapılan ölçümlerde (1-x)[0.94BNT-0.06BT]-x KNN seramiklerinde $x = 0.05, 0.10, 0.15$ ve 0.18 iken Q_{33} katsayıları sırasıyla 0.022, 0.021, 0.024 ve 0.027 m^4/C^2 olarak hesaplanmıştır [53].

Kurşun esaslı elektrostriktif malzemeler incelendiğinde ise PMN, PMN-PT gibi elektrostriktif seramiklerde 70 kV/cm elektrik alanda yapılan ölçümlerde % 0.1 gerinim elde edilmiş olup Q_{33} katsayısı da yaklaşık olarak 0.02 m^4/C^2 'dir. Piezoelektrik etki ile karşılaştırıldığında elektrostriktif etkinin yüksek frekanslarda daha az histerisis kaybı, sıcaklığa bağlı kararlı olma, kısa sürede cevap verme gibi birçok avantajı vardır [55].

Sonuç olarak, Hf^{+4} veya Zr^{+4} dop edilmiş, $SrTiO_3$ şablonları ile yönlendirilmiş NBT seramiklerinin elektrostriktif katsayısı, PMN gibi kurşun esaslı elektrostriktif malzemelere ve literatürde araştırılan diğer kurşun içermeyen elektrostriktif malzemelere oranla çok daha yüksektir.

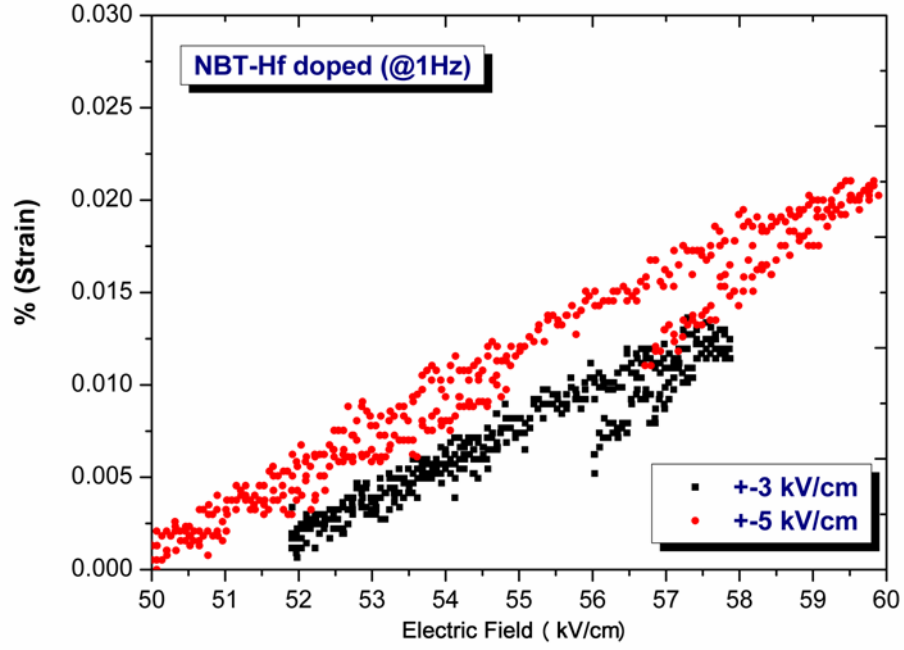
4.4.5. Bias Elektrik Alan Altında Yapılan % Gerinim Ölçümleri

Şekil 1.33. ve 1.34.'de Hf^{+4} veya Zr^{+4} dop edilmiş, hacimce % 5 SrTiO_3 şablonları kullanılarak yönlendirilmiş NBT seramiklerindeki histerisisi yok etmek amacıyla 5-55 kV/cm bias elektrik alanlar altında ± 3 kV/cm ve ± 5 kV/cm değişim için ölçülen bipolar % Gerinim- Elektrik Alan eğrileri gösterilmiştir. Aynı ölçümler karşılaştırma yapmak amacıyla PZT-5A seramikleri içinde gerçekleştirilmiştir.

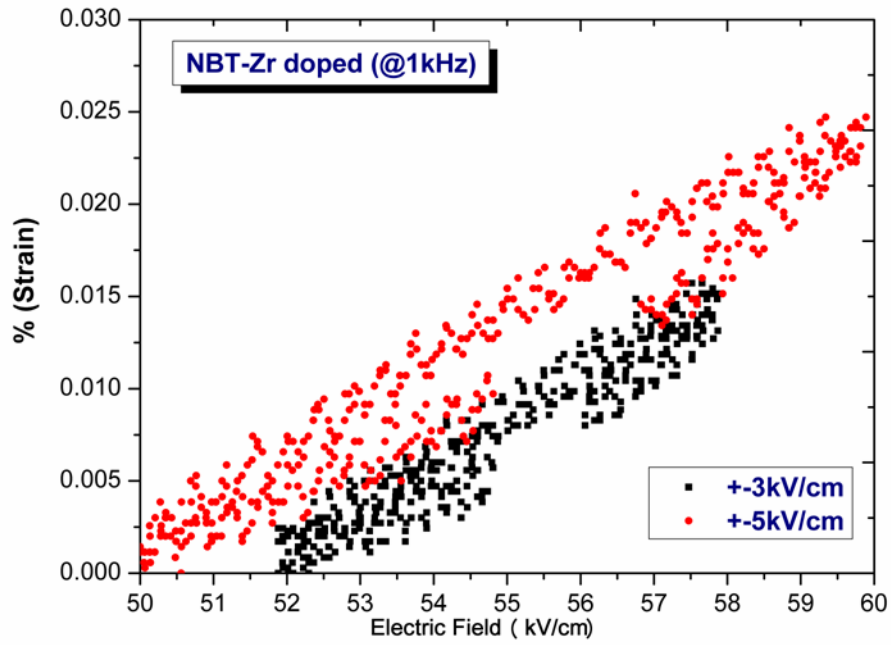
Bias elektrik alan altında yapılan ölçümlerde NBT seramiklerindeki histerisiliğin azaldığı gözlenmiştir. Özellikle Hf^{+4} dop edilmiş NBT seramikleri, Zr^{+4} dop edilmiş NBT numunelerine göre daha az histeritiktir. Ayrıca, 55 ± 3 kV/cm bias elektrik alan altında elde edilen grafiklerde de 55 ± 5 kV/cm bias elektrik alana göre daha az histerisis gözlenmiştir.

DC bias üzerine eklenmiş AC elektrik alan ile uyarılmış piezoelektrik eyleyicilerden (actuators) birçok avantaj sağlanabilir. Histerisisi azaltmak ve depolarizasyon olmadan daha yüksek itici alanlar (driving field) sağlamak, bu avantajlardan sadece ikisidir. Bias elektrik alan, domain yapısını stabilize eder. Normal bipolar elektrik alan döngüsünün negatif elektrik alan kısmı, yüksek histerisis ve ısınmaya yol açarak malzemenin dipol olmasına yol açar [56].

Bu nedenle, NBT seramiklerindeki histerisisi azaltmak amacıyla unipolar gerinim eğrileri bias elektrik alan altında ölçülmüştür. Bu sonuçlara göre, bias elektrik alan altında, yönlendirilmiş NBT seramiklerinin bipolar gerinim ölçümleri daha az histeritiktir. $\Delta E = \pm 5$ ve $\Delta E = \pm 3$ kV/cm için 55 kV/cm bias elektrik alan altında piezoelektrik gerinim katsayıları hesaplanmıştır.



Şekil 1.33. Hf^{+4} dop edilmiş, hacimce %5 SrTiO_3 şablonları kullanılarak yönlendirilmiş NBT seramiklerinin bias elektrik alan altındaki unipolar % gerinim eğrileri.



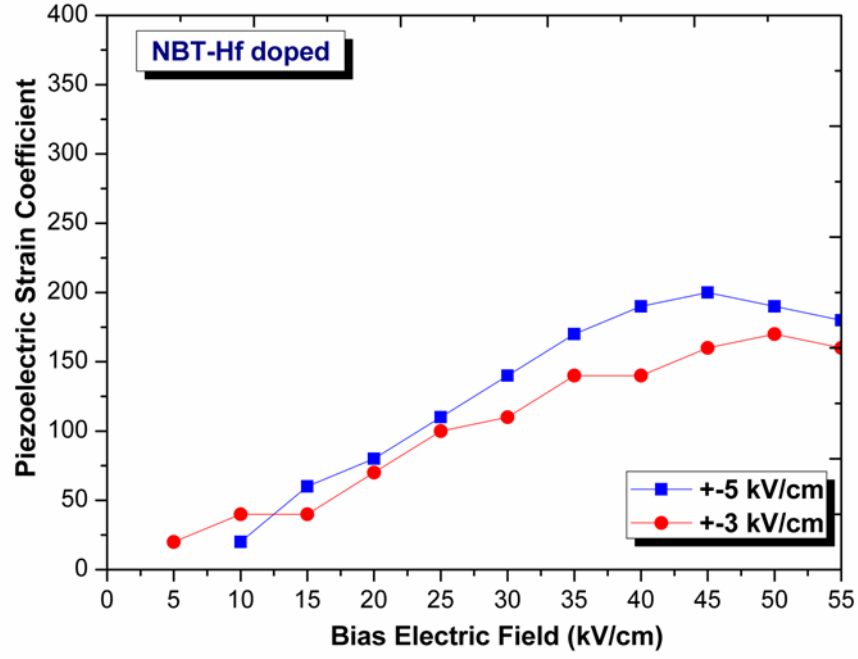
Şekil 1.34. Zr^{+4} dop edilmiş, hacimce %5 SrTiO_3 şablonları kullanılarak yönlendirilmiş NBT seramiklerinin bias elektrik alan altındaki unipolar % gerinim eğrileri.

Şekil 1.35. ve 1.36.'de NBT seramikleri için farklı bias elektrik alanları altında yapılan bipolar % gerinim- elektrik alan eğrilerinden hesaplanan piezoelektrik gerinim katsayılarının değişimi gösterilmiştir. Bu katsayılar, ± 5 kV/cm ve ± 3 kV/cm olan iki farklı değişim için elektrik alan azalırken (üst eğri) hesaplanmıştır.

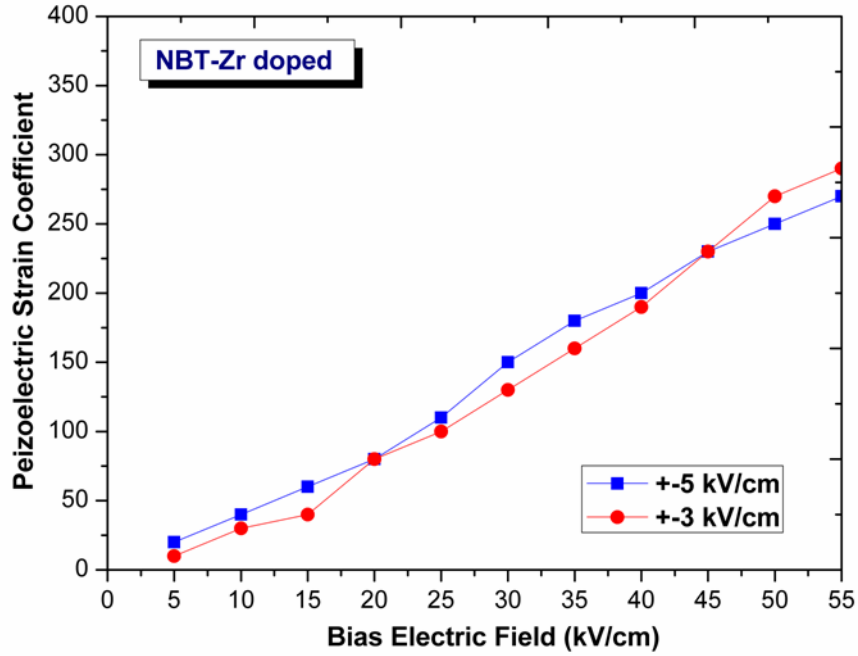
Piezoelektrik gerinim katsayıları artan elektrik alan ile birlikte artmaktadır. Bu, NBT'nin histeritik bir malzeme olmasından kaynaklanmaktadır. Hf^{+4} dop edilmiş ve yönlendirilmiş NBT seramiklerinde 45 kV/cm (± 5 kV/cm) bias elektrik alan altında yapılan ölçümde en yüksek piezoelektrik gerinim katsayısı (azalış eğrisinde 40 ile 50 kV/cm arasındaki eğim) 200 pC/N olarak hesaplanmıştır. Unipolar gerinim ölçümlerinde ise 40 kV/cm elektrik alanda piezoelektrik gerinim katsayısı (azalış eğrisinde 10 ile 30 kV/cm arasındaki eğim) 130 pC/N olup bias elektrik alanda yapılan ölçümlere göre oldukça düşüktür.

Zr^{+4} dop edilmiş ve yönlendirilmiş NBT seramiklerinde 55 kV/cm (± 3 kV/cm) bias elektrik alan altında yapılan ölçümde en yüksek piezoelektrik gerinim katsayısı (azalış eğrisinde 52 ile 58 kV/cm arasındaki eğim) 290 pC/N olarak hesaplanmıştır. Aynı şekilde, unipolar gerinim ölçümlerinde ise 40 kV/cm elektrik alanda piezoelektrik gerinim katsayısı (azalış eğrisinde 10 ile 30 kV/cm arasındaki eğim) 130 pC/N olup bias elektrik alanda yapılan ölçümlere göre oldukça düşüktür.

Hf^{+4} veya Zr^{+4} dop edilmiş ve yönlendirilmiş NBT seramiklerinde piezoelektrik gerinim katsayısının bias elektrik alan ile değişimi incelendiğinde Hf^{+4} dop edilmiş numunelerde 45 kV/cm bias elektrik alandan sonra piezoelektrik gerinim katsayısı kararlı iken Zr^{+4} dop edilmiş numunelerde 55 kV/cm bias elektrik alana kadar artış devam etmektedir.



Şekil 1.35. Hf^{+4} dop edilmiş ve yönlendirilmiş NBT seramiklerin azalan elektrik alan altında ve bias uygulanarak elde edilen piezoelektrik gerinim katsayıları.



Şekil 1.36. Zr^{+4} dop edilmiş ve yönlendirilmiş NBT seramiklerin azalan elektrik alan altında ve bias uygulanarak elde edilen piezoelektrik gerinim katsayıları.

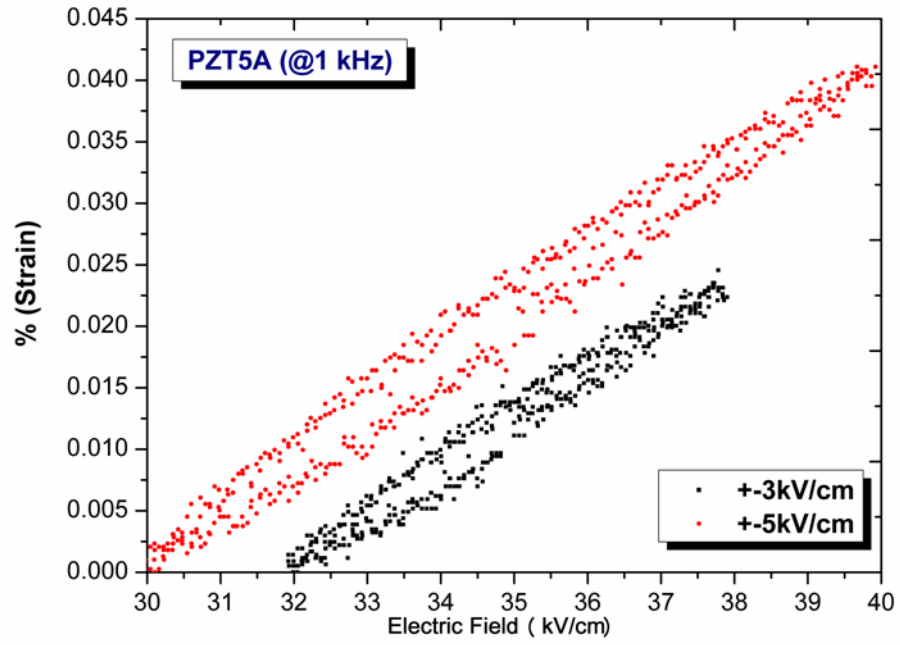
Şekil 1.37.'de 120⁰C' de kutuplanan PZT-5A seramiklerinin 35 kV/cm bias elektrik alan altında ± 3 kV/cm ve ± 5 kV/cm değişim için ölçülen bipolar % gerinim- elektrik alan eğrileri gösterilmiştir. Grafikler incelendiğinde bias elektrik alan altında PZT-5A seramiklerinin gerinim eğrileri çok az histerisis içermektedir. Özellikle, ± 3 kV/cm değişimdeki ölçüm, ± 5 kV/cm değişime göre daha az histerisis içermektedir.

Şekil 1.38.'de PZT-5A seramikleri için farklı bias elektrik alanlar altında yapılan bipolar % gerinim- elektrik alan eğrilerinden hesaplanan piezoelektrik gerinim katsayılarının değişimi gösterilmiştir. En yüksek katsayılar, ± 3 kV/cm ve ± 5 kV/cm olan iki farklı değişim için elektrik alan artarken (alt eğri) elde edilmiştir.

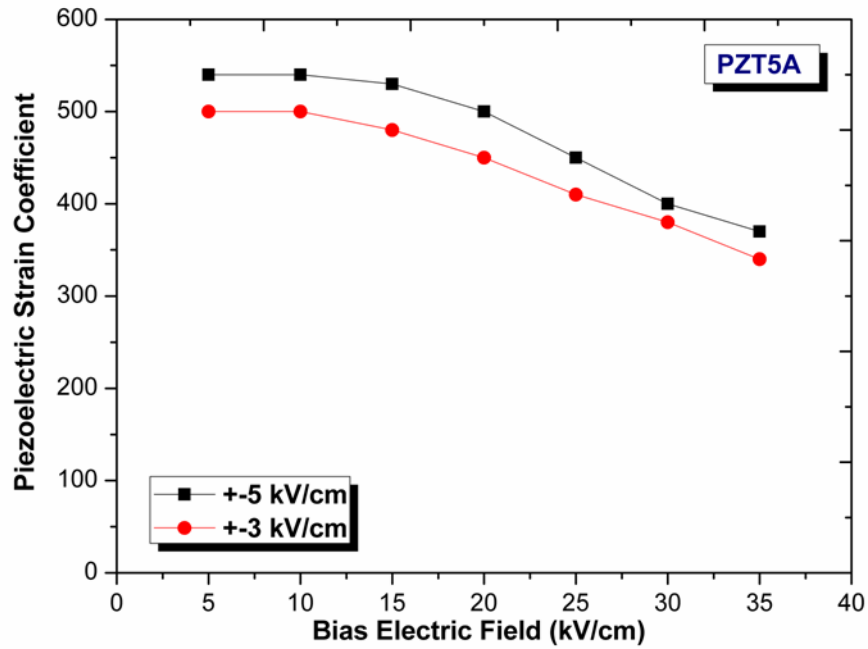
PZT-5A seramiklerinde 5 kV/cm bias elektrik alan altında ± 5 kV/cm değişim için yapılan ölçümde en yüksek piezoelektrik gerinim katsayısı (artış eğrisinde 0 ile 10 kV/cm arasındaki eğim) 540 pC/N olarak hesaplanmıştır.

Grafikler incelendiğinde ± 5 kV/cm değişim için hesaplanan piezoelektrik gerinim katsayıları ± 3 kV/cm değişim için hesaplanandan daha yüksektir. Ayrıca, Hf⁺⁴ veya Zr⁺⁴ dop edilmiş ve yönlendirilmiş NBT seramiklerinin aksine PZT-5A seramiklerinde bias elektrik alan arttıkça piezoelektrik gerinim katsayısı azalmaktadır.

Yang et.al.'ün yaptığı çalışmada PZT numunelerin ± 3 kV/cm DC bias alanda özelliklerin değişimi incelenmiştir. Bu durumda, DC bias uygulandığında piezoelektrik sabiti d_{31} azalma gözlenmiştir. Negatif DC bias uygulandığında d_{31} artarken, negatif bias alan malzeme depolarizasyonuna neden olacak kadar yüksek olduğunda d_{31} azalmıştır. Uygulanan alan içerisinde sert PZT için depolarizasyona neden olan elektrik alanı bulmak zordur. Yumuşak PZT için depolarizasyon -0.8 kV/cm bias alanda gerçekleşmektedir. Piezoelektrik d_{33} sabiti, pozitif DC bias uygulandığında azalma gösterirken negatif DC bias uygulandığında sert PZT için artma gözlenir [57].



Şekil 1.37. PZT-5A seramiklerinin bias elektrik alan altındaki unipolar % gerinim eğrileri.



Şekil 1.38. PZT-5A seramiklerin azalan elektrik alan altında ve bias uygulayarak elde edilen piezoelektrik gerinim katsayıları.

4.4.6. Dielektrik Ölçümleri

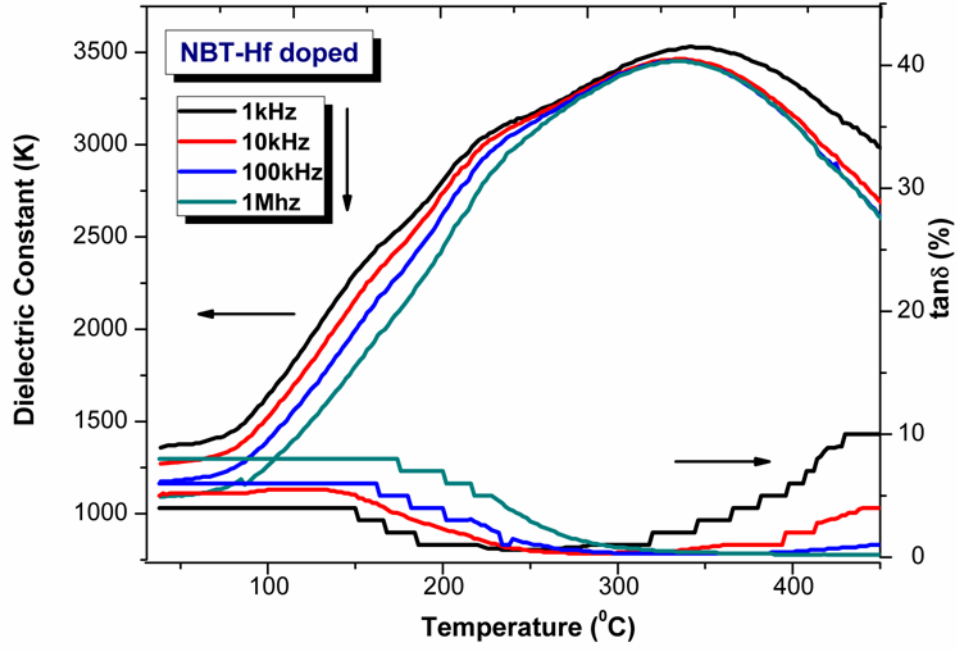
Şekil 1.39. ve 1.40.'de Hf^{+4} veya Zr^{+4} dop edilmiş, hacimce % 5 SrTiO_3 şablonları kullanılarak yönlendirilmiş NBT seramiklerinin sıcaklığa ve frekansa bağlı olarak dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp ölçümleri gösterilmiştir.

Hf^{+4} veya Zr^{+4} dop edilmiş ve yönlendirilmiş NBT seramikleri için dielektrik sabitinin 1, 10, 100, ve 1000 kHz frekanslarında sıcaklığa bağlı davranışı ölçülmüştür. Aynı şekilde dielektrik kayıp da 1, 10, 100, ve 1000 kHz frekanslarında ve sıcaklığa bağlı olarak ölçülmüştür. Hf^{+4} veya Zr^{+4} dop edilmiş NBT seramikleri için maksimum dielektrik sabitleri 3200'den daha büyüktür.

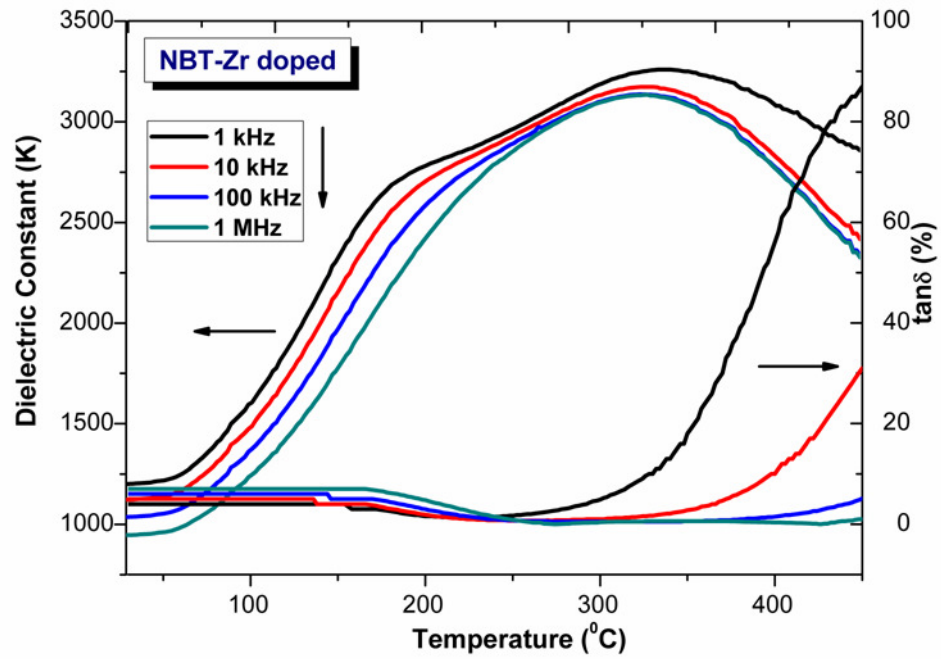
Hf^{+4} veya Zr^{+4} dop edilmiş ve yönlendirilmiş NBT için 1 kHz frekansta Curie sıcaklığı (T_m veya T_c) sırasıyla 342°C ve 338°C iken ferroelektrik-antiferroelektrik dönüşüm sıcaklığı (T_d veya T_{tr}) ise 215°C and 178°C'dir.

Elde edilen grafikler incelendiğinde dielektrik sabitinin ve özellikle faz geçiş sıcaklığının frekansa bağlı olarak değiştiği gözlemlenmiştir. Relaksör ferroelektrik malzemelerde görüldüğü gibi bir geçiş aralığı söz konusudur. Bu durumda, Hf^{+4} veya Zr^{+4} dop edilmiş ve hacimce % 5 SrTiO_3 şablonları kullanılarak yönlendirilmiş NBT seramikleri, relaksör davranışı destekleyen artan frekans ile birlikte geçiş sıcaklığında difüzelige sahiptir.

Dopant içermeyen NBT seramiklerinin oda sıcaklığında dielektrik sabiti, yaklaşık olarak 350'dir. Morfotropik faz sınırına yakın kompozisyonlarda dielektrik sabiti artarken en yüksek değer NBT- 6.5 mol % BT seramiklerinde ölçülmüştür. Oda sıcaklığında rastgele dizilmiş seramiklerde dielektrik sabiti 750 iken aynı kompozisyonda yönlendirilmiş seramiklerde 950'dir. Maksimum dielektrik sabiti 5.5 mol % BT dop edilmiş rastgele dizilmiş seramikler için 6600 iken yönlendirilmiş seramiklerde 5800'dur [30].



Şekil 1.39. Hf^{+4} dop edilmiş, yönlendirilmiş NBT seramiklerinin sıcaklığa ve frekansa bağlı (@ 1, 10, 100 kHz and 1 MHz) dielektrik ve dielektrik kayıp ölçümleri .



Şekil 1.40. Zr^{+4} dop edilmiş, yönlendirilmiş NBT seramiklerinin sıcaklığa ve frekansa bağlı (@ 1, 10, 100 kHz and 1 MHz) dielektrik ve dielektrik kayıp ölçümleri .

Rombohedralden tetragonale faz dönüşümü, saf NBT için 230°C 'de başlamaktadır. Mn^{+2} dopantının varlığı, direnci arttırdığı ve tane büyümesini geliştirdiği için dönüşüm sıcaklığı literatürde yapılan bu çalışmada azalmıştır. Bu yüzden rastgele dizilmiş NBT seramiklerinde dönüşüm sıcaklığı 184°C , hacimce % 5 SrTiO_3 şablonları ile yönlendirilmiş NBT seramiklerinde ise 146°C 'dir. SrTiO_3 matriste molce % 0.7 çözünmesi yönlendirilmiş seramiklerde T_{tr} 'nin azalmasına neden olmuştur [30].

Y. Li et. al.'a göre $(1-x)\text{NBT} - x \text{NN}$ seramiklerinde $x = 0.01, 0.02$ ve 0.03 iken faz dönüşüm sıcaklıklarında düşük sıcaklıklarda bir kayma gözlemlenmiştir. Ayrıca, pikler saf NBT'ye oranla daha geniştir. NaNbO_3 miktarı, 0 ile 0.08 arasında değişirken dielektrik sabiti de 467'ten 889'a doğru değişmektedir. Dielektrik kayıp da % 4.11- 6.26 arasında değişmektedir. Dielektrik sabitinin maksimum olduğu sıcaklık ve dielektrik sabiti değerleri artan frekansla azalmaktadır. Bu durum, Na^+ ve Nb^{5+} dopant edilmiş NBT seramikleri relaksör davranış göstermektedir [58].

NBT-BT seramiklerinde BT miktarı, hem tetragonal-kübik faz geçiş sıcaklığını hem de geçirgenlik eğrisinin şeklini etkilemektedir. Curie sıcaklığı, molce % 50 BT içeren NBT-BT sisteminde 200°C iken saf BT için 120°C 'dir. BT miktarı arttıkça relaksör davranış meydana gelmektedir. NBT- ST seramiklerinde ise, ST miktarıca zengin kompozisyonlarda maksimum geçirgenlik azalırken, frekans arttıkça yüksek sıcaklıklara doğru kayma gözlenir. Relaksör ferroelektriklere benzer davranış mevcuttur [59].

H. Y. Tian et. al.'ın yaptığı çalışmada CuO dop edilmiş $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3 - \text{Ba}(\text{Zr}_{0.07}\text{Ti}_{0.93})\text{O}_3$ seramikleri için ferroelektrik fazdan antiferroelektrik faza geçiş sıcaklığı olan depolarizasyon sıcaklığı, 135.3°C 'a artmıştır. Saf NBT için depolarizasyon sıcaklığı, 120°C 'dir. Maksimum geçirgenlik ise 314.8°C ' ye düşmüştür. Depolarizasyon sıcaklığı, artan CuO dopant miktarına bağlı olarak artmaktadır. Aynı şekilde, Curie sıcaklığı da artan CuO dopant miktarına bağlı olarak azalmaktadır. Bu durum, pratik uygulamalar için yararlıdır [60].

5. GENEL SONUÇLAR

Bu çalışmada, Hf^{+4} veya Zr^{+4} dop edilmiş ve hacimce % 5 SrTiO_3 şablonları kullanılarak yönlendirilmiş kurşun içermeyen NBT seramikleri ile kurşun esaslı PZT-5A seramiklerinin mikroyapıları incelenmiş, elektriksel ve elektromekaniksel özellikleri karşılaştırılmıştır.

Hf^{+4} veya Zr^{+4} dop edilmiş ve hacimce % 5 SrTiO_3 şablonları kullanılarak yönlendirilmiş NBT seramikleri, şerit döküm ile üretilmiştir. Şerit döküm metodu ile şekillendirilen, yüksek yoğunluğa sahip (>%93) NBT numuneleri, 1200°C 'de 6 saat boyunca sinterlenmiştir. Kuru presleme yöntemi ile şekillendirilen, yüksek yoğunluğa sahip (>%95) PZT- 5A numuneleri ise 1260°C 'de 4 saat boyunca sinterlenmiştir.

Hf^{+4} veya Zr^{+4} dop edilmiş ve $\langle 100 \rangle$ yönünde yönlendirilmiş NBT numunelerinde morfolojik yönelmenin kanıtı ve tuğla duvar mikroyapısı, SEM görüntülerinden açıkça görülmektedir. X- ışınları kırınımını incelenen seramiklerde (100) ve (200) pikleri en şiddetli pikler olup yönelmeyi desteklemektedir. Aynı zamanda, Hf^{+4} veya Zr^{+4} dop edilmiş ve yönlendirilmiş NBT seramiklerinin kristal yapılarının kübik simetriye sahip olduğu görülmüştür.

Polarizasyon- Elektrik Alan eğrileri incelenen Hf^{+4} veya Zr^{+4} dop edilmiş ve yönlendirilmiş NBT seramikleri, relaksör ferroelektriklere özgü dar histerisis eğrisi, düşük zorlayıcı elektrik alan ($\sim 12 \text{ kV/cm}$) ve düşük kalıcı polarizasyona ($\sim 8 \mu\text{C/cm}^2$) sahiptirler. Normal ferroelektrik davranış gösteren PZT-5A ile karşılaştırıldıklarında NBT seramiklerinin zorlayıcı elektrik alanı benzer iken kalıcı polarizasyon değerleri birbirinden oldukça farklıdır.

Elektromekaniksel özellikler incelendiğinde ise bipolar % gerinim eğrileri Hf^{+4} veya Zr^{+4} dop edilmiş ve yönlendirilmiş NBT seramikleri için relaksör davranışı destekleyici nitelikte olup PZT-5A seramiklerinde gözlenen kelebek eğrisi normal ferroelektrik davranışı desteklemektedir.

Unipolar % gerinim eğrileri ise, Hf^{+4} veya Zr^{+4} dop edilmiş ve yönlendirilmiş NBT seramiklerinin yüksek gerinim ($\sim \% 0.28$) ile birlikte yüksek histerisise sahip olduğu saptanmıştır. Yüksek alan piezoelektrik katsayıları ise, bu seramikler için $\sim 450 \text{ pC/N}$ civarındadır.

Ayrıca, Hf^{+4} veya Zr^{+4} dop edilmiş, SrTiO_3 şablonları ile yönlendirilmiş NBT seramiklerinin elektrostriktif katsayısı, $0.030 \text{ m}^4/\text{C}^2$ 'den fazla olup bu değer, PMN gibi kurşun esaslı elektrostriktif malzemelere ve literatürde araştırılan diğer kurşun içermeyen elektrostriktif malzemeler ile karşılaştırıldığında çok daha yüksektir.

Hf^{+4} veya Zr^{+4} dop edilmiş ve yönlendirilmiş NBT seramiklerinin unipolar % gerinim eğrilerinde gözlenen histerisistliği azaltmak amacıyla farklı bias elektrik alanda yapılan ölçümler sonucunda histerisis bir miktar azaltılmış, yüksek alan piezoelektrik katsayısında artış görülmüştür. PZT-5A seramiklerinde ise bias elektrik alan arttıkça piezoelektrik katsayıda azalma gözlenmiştir.

Hf^{+4} veya Zr^{+4} dop edilmiş ve yönlendirilmiş NBT seramiklerinin sıcaklığa ve frekansa bağlı dielektrik ölçümleri yapılmıştır. Bu sonuçlara göre, Curie sıcaklığında artma, ferroelektrik-antiferroelektrik faz dönüşüm sıcaklığında ise azalma görülmektedir. Aynı zamanda, Hf^{+4} veya Zr^{+4} dop edilmiş, SrTiO_3 şablonları ile yönlendirilmiş NBT seramiklerinde relaksör davranışı destekleyen nitelikte faz dönüşümü sıcaklığında artan frekans ile birlikte bir kayma söz konusu olup, maksimum geçirgenlik pikleri de artan frekans ile birlikte genişlemektedir.

KAYNAKLAR

- [1] W.D. Kingery, H.K. Bowen and D.R. Uhlman, “Introduction to Ceramics” , John Wiley and Sons Inc., 1990.
- [2] A.J. Moulson, J.M. Herbert, “Electroceramics: Materials, Properties, Applications”, John Wiley and Sons Inc., 2003.
- [3] M.E. Lines, A.M. Glass, “Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials”, Oxford Pres, 1977.
- [4] A.S. Bhalla, R. Guo, R. Roy, “The Perovskite Structure – A Review of Its Role in Ceramic Science and Technology,” Mat Res Innovat, 4:3–26, 2000.
- [5] C.B. Carter and M.G. Norton, “Ceramic Materials- Science and Engineering”, Springer, 2007.
- [6] R.E. Newnham, “Properties of Materials- Anisotropy, Symmetry and Structure”, Oxford University Press, 2005.
- [7] Gene H. Haertling, “Ferroelectric Ceramics: History and Technology,” J. Am. Ceram. Soc., 82 [4] 797–818, 1999.
- [8] Piezoelectric Ceramics: Principles and Applications, APC International Ltd, 2002.
- [9] W. Heywang, K. Lubitz, W. Wersing, “Piezoelectricity”, Springer Series in Materials Science, 2008.
- [10] K.C. Kao, “Dielectric Phenomena in Solids: With Emphasis on Physical Concepts of Electronic Processes,” Elsevier, Inc., 2004.

- [11] K. Uchino, “Ferroelectric Devices”, Marcel Dekker, Inc., 2000.
- [12] L.B. Kong, T.S. Zhang, J. Ma, F. Boey, “Progress in Synthesis of Ferroelectric Ceramic Materials via High-Energy Mechanochemical Technique,” Progress in Materials Science 53 (2008) 207–322.
- [13] Sossity A. Sheets, “Dielectric and Electromechanical Properties of Ba and Zr Co-Doped Sodium Bismuth Titanate,” PhD Thesis, Massachusetts Institute of Technology, 2000.
- [14] Julio A. Gonzalo, Basillio Jimenez, “Ferroelectricity” Wiley, 2005.
- [15] L. Huh-Tswen, D.C. Van Aken and W. Huebner, “Structural Origin of Relaxor Ferroelectrics-Revisited,” Journal of Physics & Chemistry of Solids, vol.57, pp. 1525- 36, 1996.
- [16] George A. Samara, “Relaxor Properties of Compositionally Disorderes Perovskites: Ba and Bi Substituted $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$,” Physical Review B 71, 224108, 2005.
- [17] S.E Park and T.R Shrout, “Ultrahigh Strain and Piezoelectrics Behavior in Relaxor Based Ferroelectric Single Crystals,” J. Appl. Phy. 82, 1804- 1811, 1997.
- [18] T. Liu, “Electromechanical Behaviour of Relaxor Ferroelectric Crystals,” PhD Thesis, Georgia Institute of Technology, 2004.
- [19] G.A. Samara, “Ferroelectricity Revisited-Advances in Materials and Physics,” Solid State Physics 56, 239- 459.
- [20] Z.G.Lu and G. Calvarin, “Frequency Dependence of Complex Dielectric Permittivity of Ferroelectric Relaxors,” Phys. Rev. B 51, 2694.

- [21] J. Rödel, A.B.N. Kouna, M. Weissenberger-Eibl, D. Koch, A. Bierwisch, W. Rossner, M. J. Hoffmann, R. Danzer, G. Schneider “Development of a Roadmap for Advanced Ceramics: 2010–2025,” *Journal of the European Ceramic Society* 29, 1549–1560, 2009.
- [22] Thomas R. Shrout and Shujun J. Zhang, “Lead-free Piezoelectric Ceramics: Alternatives for PZT?” *J Electroceramics* 19: 111–124, 2007.
- [23] M. D. Maeder, D. Damjanovic, N. Setter, “Lead Free Piezoelectric Materials,” *Journal of Electroceramics*, 13, 385–392, 2004.
- [24] J. Rödel, W. Jo, Klaus T. P. Seifert, Eva-M. Anton, and T. Granzow, “Perspective on the Development of Lead-free Piezoceramics,” *J. Am. Ceram. Soc.*, 92 [6] 1153–1177, 2009.
- [25] H.Yilmaz, “Texturing of ($\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3 - \text{BaTiO}_3$) Ceramics By Templated Grain Growth,” PhD Thesis, The Pennsylvania State University, 2002.
- [26] W. Ge, J. Li, and D.Viehland, “Influence of Mn Doping on the Structure and Properties of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ Single Crystals,” *J. Am. Ceram. Soc.*, 93 [5] 1372–1377, 2010.
- [27] S. Said, J. P. Mercurio, “Relaxor Behavior of Low Lead and Lead Free Ferroelectric Ceramics of the $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-PbTiO}_3$ and $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-K}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ Systems,” *J. Eur. Cer. Soc.*, 21 pp. 1133- 36, 2001.
- [28] Q.Xua, Y.H. Huanga, M. Chena, W. Chena, B. Kimb, B. Ahnb, “Effect of Bismuth Deficiency on Structure and Electrical Properties of $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.93}\text{Ba}_{0.07}\text{TiO}_3$ Ceramics,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 69, 1996–2003, 2008.
- [29] W. Lee, C. Huang, L. Tsao, Y. Wu, “Chemical Composition and Tolerance Factor at the Morphotropic Phase Boundary in $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ -Based Piezoelectric Ceramics,” *Journal of the European Ceramic Society* 29, 1443–1448, 2009.

- [30] H.Yilmaz, S.T. McKinstry, G. L. Messing, “(Reactive) Templated Grain Growth of Textured Sodium Bismuth Titanate ($\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3 - \text{BaTiO}_3$) Ceramics—II Dielectric and Piezoelectric Properties,” *Journal of Electroceramics*, 11, 217–226, 2003.
- [31] Y. K. Yan, H. P. Zhou, W. Zhao, D. Liu “Fabrication and Electrical Properties of Textured $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3 - \text{BaTiO}_3$ Ceramics by Reactive-Templated Grain Growth,” *J Electroceramics* DOI 10.1007/s10832- 007- 9140-4.
- [32] J. Babu, M. He, D. F. Zhang, X. L. Chen, R. Dhanasekaran, “Enhancement of Ferroelectric Properties of $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3 - \text{BaTiO}_3$ Single Crystals by Ce Dopings,” *Applied Physics Letters* 90, 102901, 2007.
- [33] Y. Liao, D. Xiao, D. Lin, J. Zhu, P.Yu, L. Wu, X. Wang “Synthesis and Properties of $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{1-x-y} \text{K}_x\text{Ag}_y)_{0.5}\text{TiO}_3$ Lead-Free Piezoelectric Ceramics,” *Ceramics International* 33, 1445–1448, 2007.
- [34] G. Feng, Z. Song, L. Chun, C. Hong, T. Sheng, “Microstructure and Piezoelectric Properties of Textured $(\text{Na}_{0.84}\text{K}_{0.16})_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ Lead -Free Ceramics,” *Journal of the European Ceramic Society* 27, 3453–3458, 2007.
- [35] E. Fukuchi, T. Kimura, “Effect of Potassium Concentration on the Grain Orientation in Bismuth Sodium Potassium Titanate,” *J. Am. Ceram. Soc.*, 85 [6] 1461–66, 2002.
- [36] A. Thanaboonsombut, N. Vaneesorn, “Effect of Attrition Milling on the Piezoelectric Properties of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ -Based Ceramics,” *J Electroceramics* DOI 10. 1007/s 10832- 007- 9216 -1.
- [37] M. Wu, Y. Lu, Y. Li, “ Structural and Electrical Properties of Er_2O_3 -Doped $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ Lead-Free Piezoceramics,” *J. Am. Ceram. Soc.*, 90 [11] 3642–3645, 2007.

- [38] Y. Lin, S. Zhao, N. Cai, J. Wu, X. Zhou, C. W. Nan, “ Effects of Doping Eu_2O_3 on the Phase Transformation and Piezoelectric Properties of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ -Based Ceramics,” Materials Science and Engineering B99, 449/452, 2003.
- [39] Z. Yu, Vladimir D. Krstic, Binu K. Mukherjee, “Microstructure and Properties of Lead-Free $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ Based Piezoelectric Ceramics Doped with Different Cations,” J Mater Sci, 42: 3544–3551, 2007.
- [40] H.Yilmaz, G. L. Messing, S. Trolier McKinstry, “(Reactive) Templated Grain Growth of Textured Sodium Bismuth Titanate ($\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ – BaTiO_3) Ceramics- I Processing,” Journal of Electroceramics, 11, 207- 215, 2003.
- [41] W. Zhao, J. Ya, Y. Xin, Lie E, D. Zhao, H. Zhou, “ Fabrication of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ – BaTiO_3 -Textured Ceramics Templated by Plate-Like $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ Particles,” J. Am. Ceram. Soc., 92 [7] 1607–1609, 2009.
- [42] M. M. Seabaugh, I. H. Kerscht, G. L. Messing, “Texture Development by Templated Grain Growth in Liquid-Phase-Sintered –Alumina,” J. Am. Ceram. Soc., 80 [5] 1181–88, 1997.
- [43] R. Hong, F. Gao, J. Liu, Y. Yao, C. Tian, “ Fabrication of $(\text{BiNa})_{0.5}\text{TiO}_3$ – BaTiO_3 Textured Ceramics by Tape Casting ,” J Mater Sci, 43: 6126–6131, 2008.
- [44] N. Izyumskaya, Y.-I. Alivov, S.-J. Cho, and H. Morkoç, H. Lee, Y.-S. Kang, “Processing, Structure, Properties, and Applications of PZT Thin Films,” Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 32:111–202, 2007.
- [45] K. Watari, B. Brahmaroutu, G. L. Messing, S. Trolier-McKinstry and S. C. Cheng, “Epitaxial Growth of Anisotropically Shaped, Single Crystal Particles of Cubic SrTiO_3 ,” J. Mater. Res., 15, 846-849, 2000.
- [46] K Watari, G. L. Messing, and S. T. McKinstry, “Preparation of Anisotropic Perovskite Particles,” Penn State patent disclosure.

- [47] T.Motohashi, T.Kimura, “Development of Texture in $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ Prepared By Reactive-Templated Grain Growth Process,” *Journal of the European Ceramic Society* 27, 3633–3636, 2007.
- [48] T. Kimura, T. Takahashi, T. Tani, Y. Saito, “Preparation of Crystallographically Textured $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ – BaTiO_3 Ceramics By Reactive-Templated Grain Growth Method,” *Ceramics International* 30, 1161–1167, 2004.
- [49] T. Kimura, T. Takahashi, T. Tani, Y. Saito, “Crystallographic Texture Development in Bismuth Sodium Titanate Prepared by Reactive-Templated Grain Growth Method,” *J. Am. Ceram. Soc.*, 87 [8] 1424–1429, 2004.
- [50] Q. Xua, Y. H. Huang, M. Chena, W. Chena, B. H. Kimb, B. K. Ahn, “Effect of Bismuth Deficiency on Structure and Electrical Properties of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.93}\text{Ba}_{0.07}\text{TiO}_3$ Ceramics,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 69, 1996–2003, 2008.
- [51] R. R. Vedantam, “Investigation of Dielectric Properties of Some Lead based Complex Niobate Perovskites,” *Indian Institute of Technology Madras, PhD Thesis*, 2004.
- [52] W. Krauss, D. Schütz, F. A. Mautner, A. Feteira, K. Reichmann, “Piezoelectric Properties and Phase Transition Temperatures of the Solid Solution of $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{SrTiO}_3$ ” *Journal of the European Ceramic Society* xxx (2010) xxx–xxx
- [53] S. Tao Zhang, A. B. Kouna, W. Jo, C. Jamin, K. Seifert, T. Granzow, J. Rödel, D. Damjanovic, “High-Strain Lead-free Antiferroelectric Electrostrictors,” *Adv. Mater.*, 21, 4716–4720, 2009.
- [54] Chiang et al., “Electromechanical Actuators,” *United States Patent, Patent No: US 7,090,785 B2*, 2006.

- [55] Chen et. al., “Lead-free Ferroelectric/Electrostrictive Ceramic Material,” United States Patent Application Publication, Pub.No.: US 2010/0009841 A1, 2010.
- [56] W.Hackenberger, M. J. Pan, V. Vedula, P. Pertsch, W. Cao, C. Randall, T. Shrout, “Effect of Grain Size on Actuators Properties of Piezoelectric Ceramics,” submitted to the proceedings of the SPIE’s 5th Symposium on Smart Structures and Materials, 1998.
- [57] G. Yang, W. Ren, S. F. Liu, A. J. Masys, B. K. Mukherjee, “Effects of Uniaxial Stress and DC Bias Field on the Piezoelectric, Dielectric and Elastic Properties of Piezoelectric Ceramic,” IEEE Ultrasonics Symposium, 2000.
- [58] Y. Lia, W. Chena, J. Zhoua, Q. Xua, H. Suna, R. Xu, “Dielectric and Piezoelectric Properties of Lead-Free $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ – NaNbO_3 Ceramics,” Materials Science & Engineering B 112, 5–9, 2004.
- [59] J. Richard, G. Pettry, S. Said, P. Marchet, J. Mercurio, “Sodium-Bismuth Titanate Based Lead-Free Ferroelectric Materials,” Journal of the European Ceramic Society 24, 1165–1169, 2004.
- [60] H. Y. Tian, K. W. Kwok, H. L. W. Chan, C. E. Buckley, “The effects of CuO-Doping on Dielectric and Piezoelectric Properties of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ – $\text{Ba}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ Lead-Free Ceramics,” J Mater Sci, 42:9750–9755, 2007.

ÖZGEÇMİŞ

Derya AKALP, 1984 yılında Adapazarı’da dünyaya geldi. Orta ve lise öğrenimini Figen Sakallıoğlu Anadolu Lisesi’nde bitirdi. 2003 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü’nde başladığı lisans eğitimini 2008 yılında bölüm 2.’si olarak tamamladı. Aynı yıl, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği’nde yüksek lisans öğrenimine başladı. Ocak 2009’dan bu yana araştırma görevlisi olarak aynı kurumda çalışmaktadır. Eylül 2010’dan itibaren Malzeme Bilimi alanında doktora eğitimine Technische Universität Darmstadt, Almanya’da başlayacaktır.