

Araştırma Makalesi / Research Article

Mn⁺³ ve Nb⁺⁵ Katkılı BNT-BT Kurşunsuz Piezoelektrik Malzemelerde Bor İlavesinin Elektriksel Özelliklere EtkileriMetin Özgül^{1,*}, Samet Abbak¹¹Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Afyonkarahisar, Türkiye
e-mail: metinozgul@aku.edu.tr

Geliş Tarihi: 28.04.2017 ; Kabul Tarihi: 31.08.2017

Özet

Kurşun içermeyen piezoelektrik seramikler, yaygın olarak kullanılan (PbZr_{1-x}Ti_xO₃ gibi) kurşun esaslı piezoelektrik seramiklere alternatif olarak araştırılmaktadır. Bu anlamda en çok incelenen malzemelerden biri de (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃; BNT-esaslı seramiklerdir. Saf halde BNT seramikler yüksek koersif alan nedeniyle kutuplanma zorluğu ve buna bağlı olarak düşük piezoelektrik özellikler göstermektedir. Ancak BaTiO₃ ile oluşturdukları katı çözeltilerinde özelliklerin iyileştiği görülmüştür. Özellikleri daha da geliştirmek amacıyla bazı dopant ilaveleri de yapılmıştır. Literatürde yaygın olarak B₂O₃ katkısının sıvı faz oluşturarak sinterlemeyi kolaylaştırıcı ve ara yere giderek donör davranış gösterdiği rapor edilmektedir. Bu çalışmada, üç farklı bileşim olarak katkısız, %1 Mn⁺³-katkılı ve %1 Nb⁺⁵-katkılı (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃-BaTiO₃ (BNT-BT) seramiklere %1 B⁺³ ilave edilerek katı hal yöntemiyle üretilmiştir. Yoğunlukları Arşimet yöntemiyle belirlenen seramikler X-ışını kırınımı (XRD) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile karakterize edilmiş ve elektriksel özellikleri incelenmiştir. Her bir bileşim için piezoelektrik sabiti (d₃₃), dielektrik sabiti (ε_r), dielektrik kayıp (tanδ), polarizasyon ve gerinim histeresiz (P-E ve S-E) ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

Anahtar kelimelerKurşunsuz;
Piezoelektrik;
(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃-BaTiO₃;
Bor; Akseptör; Donör.**Effects of Boron Addition in Mn³⁺ and Nb⁵⁺ Doped BNT-BT Lead-Free Piezoelectric Materials****Abstract**

Lead-free piezoelectric ceramics are researched as an alternative to commonly used lead-based (such as PbZr_{1-x}Ti_xO₃) piezoelectric ceramics. In this aspect, one of the most investigated materials is (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃; BNT-based ceramics. Pure BNT ceramics are hard to be poled and have low piezoelectric properties due to their high coercive electric field. However, these properties can be improved when a solid-solution is formed with BaTiO₃. Some dopants have been added to further improve the properties. In literature it is often reported that B₂O₃ is a sintering aid and behaves as a donor dopant occupying interstitial positions. In this study, undoped, %1 Mn⁺³, and %1 Nb⁺⁵-doped (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃-BaTiO₃ (BNT-BT) ceramics were produced with %1 B⁺³ addition by using solid-state method. After the density measurements by Archimedes method, ceramics were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) and their electrical properties were investigated. Piezoelectric charge constant (d₃₃), dielectric constant (ε_r), dielectric loss (tanδ), polarization and bipolar strain hysteresis (P-E and S-E) measurements were performed for each composition.

KeywordsLead-free;
Piezoelectric;
(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃-BaTiO₃;
Boron; Acceptor;
Donor.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Giriş

1950'de keşfedilen Pb(Zr,Ti)O₃ (PZT) ve modifikasyonları üstün elektriksel özellikleri sayesinde günümüze kadar endüstriyel anlamda en çok üretilen ve üzerinde çalışmalar yapılan

piezoelektrik seramik bir malzemedir. Kurşun esaslı malzemeler gösterdikleri yüksek piezoelektrik özellikler ile ultrasonik görüntüleme ve temizleme aygıtları, minyatür motor, buji, aktüatör, sensör gibi uygulamalarda çok yaygın bir kullanım alanı bulmuşlardır. Bunlara ek olarak gösterdikleri

ferroelektrik özelliklerinden dolayı ise dielektrik, kapasitör gibi uygulamalarda kullanılmaktadırlar (Setter and Waser 2000; Heartling 1999). Çok üstün dielektrik, piezoelektrik ve elektromekanik eşlenik sabitlerine sahip PZT ve izomorfları, artık çevresel duyarlılığın duygusallıktan yasal zemine erişmesiyle birlikte kendisine alternatif aranan bir malzemeye dönüşmüştür. Gerek Avrupa Birliği ülkeleri gerekse G.Kore, Japonya gibi elektronik endüstrisinin gelişmiş olduğu ülkelerde çevreye ve insan sağlığına zararlı olan kurşun (Pb) içeren malzemelerin hem üretimi hem de kullanımına sınırlamalar getirilmiştir ve bu trende giderek diğer ülkelerin de artarda katılmaları kaçınılmazdır. Bu yüzden hem PZT'nin üstün özelliklerini gösterebilen hem de kurşun içermeyen yeni piezoelektrik sistemlerin geliştirilmesine ihtiyaç duyulmuştur (Friend 1996).

Kurşun esaslı PZT seramiklere alternatif olarak geliştirilen ve yoğun olarak çalışılan iki grup perovskit piezoelektrik malzeme oda sıcaklığında rombohedral $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNT) ve ortorombik $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ (KNN) sistemleridir. Kurşun esaslı piezoelektrik seramiklerde morfortropik faz sınırında (MFS) en üstün özelliklerin görülmesi sebebiyle, kurşunsuz piezoelektrik seramiklerin araştırılması sırasında da çalışmalar daha çok ikili ve üçlü sistemler üzerine yoğunlaşmıştır. Bu sistemler daha yüksek Curie sıcaklığına sahip olmakla birlikte PZT düzeyinde piezoelektrik özelliklerin elde edilmesi bazı nedenlerden dolayı zordur (Jaffe et al. 1971; Aksel and Jones 2010).

Perovskit kristal yapılı Bizmut Sodyum Titanat (BNT) ailesi, dielektrik malzemeler içerisinde en geniş yelpazeye sahip olan seramiktir. Kurşunsuz oluşunun yanı sıra, yüksek dielektrik sabiti nedeniyle de çalışmalar BNT üzerine yoğunlaşmıştır. $38 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ lik kalıntı polarizasyonu ve $320 \text{ }^\circ\text{C}$ Curie sıcaklığı ile güçlü ferroelektrik özellikler sergiler (Smolenski et al. 1961). Buna rağmen sahip olduğu yüksek koersif (zorlayıcı) elektrik alan ($E_c = 73 \text{ kV}/\text{cm}$) ve nispeten yüksek iletkenlik malzemenin kutuplanmasını zorlaştırır. Bu problemi çözmek için BNT bazlı çeşitli katı çözeltiler geliştirilmiştir. Bu katı çözeltilerden bir tanesi $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ [BNT-BT] sistemidir. Oda sıcaklığında BNT rombohedral simetriye (3m), BT

ise tetragonal simetriye (4mm) sahiptir. Bu iki bileşenin katı çözeltisi ile rombohedral-tetragonal MFS elde edilmiş olur. MFS civarında BNT ve BNT-BT kompozisyonları karşılaştırıldığında; BNT-BT kompozisyonuna sahip seramik için kutuplama prosesinin ve piezoelektrik özelliklerinin gözle görülür oranda geliştiği ve bununla beraber zorlayıcı elektrik alanda azalmanın gerçekleştiği saptanmıştır (Chu et al. 2000).

Ferroelektrik malzemelerde faz geçişleri, önemli uygulamalarda amacı karşılamak için kontrol edilmesi gereken en önemli parametredir. Faz geçişleri malzemenin dielektrik özelliklerinin ana belirleyicilerinden biridir. Çeşitli sıcaklıklarda malzeme içerisinde meydana gelen faz geçişlerini kontrol etmek amacıyla, BNT'ye kompozisyonel katkılar yapılabilir. Akseptör, donör ve/veya izovalent (eşdeğerlikli) katkılarla bağlı dielektrik geçirgenliği veya dielektrik sabit, Curie sıcaklığı (T_c), bağlı dielektrik pik yüksekliği ve faz geçiş sayıları değiştirilebilir (Lopez-Juarez et al. 2011). Örneğin; BNT-BT sistemine Nb^{+5} katkısı ile malzemenin bir miktar yumuşadığı ve piezoelektrik, dielektrik sabitlerinin yükseldiği, tam tersine Co^{+3} ilavesi ile de malzemenin piezoelektrik ve dielektrik özelliklerinin düştüğü, ayrıca da sert karakter kazandığı görülmüştür. BNT-BT sistemine La^{+3} ve Ce^{+4} katkıları ile de piezoelektrik sabiti $162 \text{ pC}/\text{N}$, dielektrik sabiti 831 gibi bir değere ulaşmaktadır. La^{+3} un iyonik yarıçapı $1,06 \text{ \AA}$ olup, aynı değeriğe sahip A-yerleşimindeki Bi^{+3} ile yer değiştirir. Bu yer değiştirme kristal yapının çarpılması ile sonuçlanır ve bu da domainlerin tekrar yönlenmesi ve piezoelektrik özelliklerde artış demektir (Panda 2009). Yeni bir çalışmada BNT-0.06BT seramiklerde bor katkısının dielektrik ve piezoelektrik özelliklere etkileri incelenmiş ve her iki özellikleri de geliştirdiği ve özellikle %1 katkı oranında piezoelektrik sabitinin (d_{33}) $173 \text{ pC}/\text{N}$ değerine ulaştığı rapor edilmiştir (Ozgul and Kucuk 2016). Bu çalışmada $0.94(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3-0.06\text{BaTiO}_3$ seramiğine B-site donör olarak %1 mol Nb^{+5} (Nb_2O_5), akseptör olarak da %1 mol Mn^{+3} (Mn_2O_3) katkılanırılmasının yanı sıra her birine % 1 mol B^{+3} (B_2O_3) katılarak bor katkısının yapısal ve elektriksel özelliklere etkisi incelenmiştir. Böylece hem Nb^{+5} donör hem de Mn^{+3} akseptör iyonların perovskit

yapıda ikili dopant yapısıyla kristal kimyasını modifiye ederek domain hareketliliği ve kutuplama süreçlerine etkileri ortaya konulacaktır. Her iki katkının etkilerinin bilinmesi domain stabilitesinin anlaşılması bakımından önemlidir.

2. Materyal ve Metot

0.94(Bi_{0.5}Na_{0.5})(Ti_{1-x}D_x)O₃-0.06BaTiO₃ + (% 1 mol) B₂O₃ (D = Nb, Mn) seramiği geleneksel katı hal sentezleme tekniği ile hazırlanmıştır. Başlangıç tozları olarak Bi₂O₃ (% 99.9, Sigma-Aldrich), Na₂CO₃ (% 99.9 Merck), BaCO₃ (% 99, Sigma-Aldrich), TiO₂ (% 99.8, Sigma-Aldrich), B₂O₃ (% 99.999, Alfa Aesar), Nb₂O₅ (% 99.9, Sigma-Aldrich), Mn₂O₃ (% 99+, Sigma-Aldrich) kullanılmıştır. İlk olarak; Bi₂O₃, Na₂CO₃, BaCO₃, TiO₂, Nb₂O₅ ve Mn₂O₃ tozları Tablo 1’de gösterildiği gibi belirlenen bileşime göre tartılarak 3 mm çapındaki stabilize zirkonya bilyeler ve etanol ortamında bilyeli değirmende 24 saat öğütülmüştür. Öğütülen tozlar kurutulduktan sonra, 900 °C de 4 saat kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur. Kalsine edilen tozun faz oluşumu X-ışınları kırınımı (XRD) ile belirlenmiştir. İkinci aşamada; kalsine edilmiş Nb veya Mn katkılı ve katkısız BNT-6BT tozlarına molce %1 oranında B₂O₃ ilave edilerek (Ozgul and Kucuk 2016) etanol ortamında tekrar 24 saat öğütülmüştür. Daha sonra tüm kompozisyonlara ait tozlara %5 polivinil alkol (PVA) ilave edilerek tek eksenli preste ön şekillendirmenin ardından soğuk izostatik preste (CIP) 150 MPa basınç altında nihai şekillendirme ile 12 mm çap ve 1 mm kalınlığında pelet şeklinde numuneler elde edilmiştir. Şekillendirme amacıyla katılan organiklerin uzaklaştırılması amacıyla 1 °C/dk ısıtma hızıyla 600 °C sıcaklık ve 4 saat süre ile bağlayıcı giderme işleminin ardından numuneler hava atmosferinde 1150 °C de 10 °C/dk ısıtma hızıyla 12 saat sinterlenmiştir. Sinterlenen numunelerin yoğunlukları Arşimet tekniği (ASTM C373) kullanılarak ölçülmüştür. Sinterlenen örneklerin faz yapıları X-ışınları kırınımı metodu (XRD) (BRUKER D8 ADVANCED) ile analiz edilmiştir. Örneklerin yüzeylerinin paralel olması elektriksel ölçümler için önemli olduğundan her iki yüzey 1200 tane/cm² lik SiC zımpara kağıdı ile zımparalanmış ve daha sonra parlatılmıştır. Daha sonra paralel

yüzeyler buhar çöktürme (sputtering) tekniği ile altın (Au) ile kaplanmıştır. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) (LEO 1430vp) ile kırık yüzeyden mikroyapısal özellikler incelenmiştir. Elektriksel ölçümler kapsamında öncelikle oda sıcaklığında kapasitans (C) ve dielektrik kayıp (tan δ) değerleri 1 kHz frekansta LCR-metre (INSTEK LCR-816) ile ölçülmüştür. Piezoelektrik özelliklerin belirlenmesi için tüm numuneler silikon yağ banyosu içerisinde oda sıcaklığında 5 dakika süresince 30 kV/cm DC elektrik alan altında yüksek voltaj kaynağı amplifiyer/kontroller cihazı (TREK MODEL 610 E, LOCKPORT, NY) kullanılarak kutuplanmıştır. Kutuplama işleminden sonra numuneler piezo test cihazı (APC YE2730A d33 METER) ile piezoelektrik yük katsayıları (d₃₃) ölçülmüştür. Ferroelektrik özellik ölçümleri numunelere düşükten yükseğe artırılan miktarlarda bipolar elektrik alan yine değişen frekanslarda uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Polarizasyon- ve Gerinim-elektrik alan (P-E ve S-E) ölçümleri TFAalyzer 2000 E (aixACCT Systems GmbH, Germany) cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

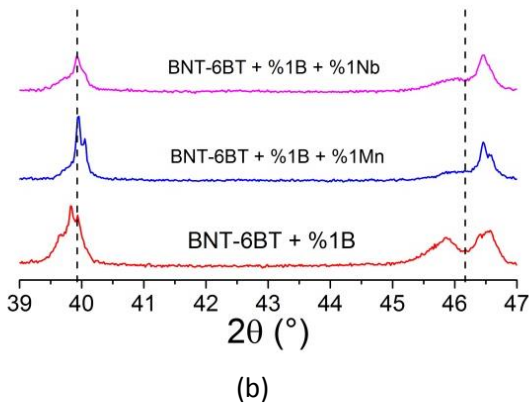
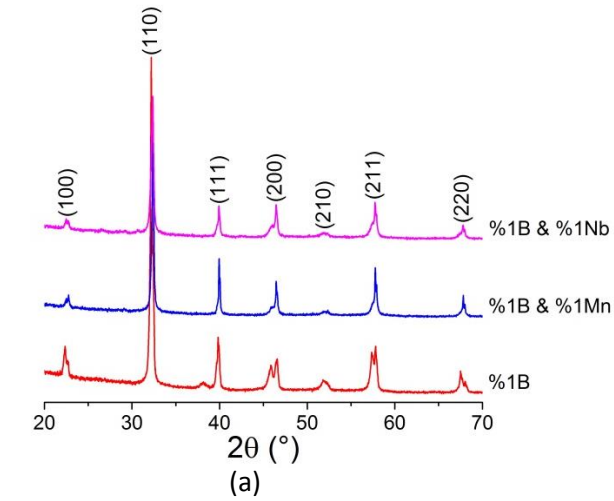
Tablo 1. Tekil katkılı ve ikili katkılı BNT-6BT numune bileşimleri.

Örnek	Bileşim
BNT-6BT+B	0.94(Bi _{0.5} Na _{0.5})(Ti _{1-x} D _x)O ₃ -0.06BaTiO ₃ + (% 1 mol) B ₂ O ₃ x=0
BNT-6BT +Mn+B	0.94(Bi _{0.5} Na _{0.5})(Ti _{1-x} D _x)O ₃ -0.06BaTiO ₃ + (% 1 mol) B ₂ O ₃ x=%1 mol Mn ₂ O ₃
BNT-6BT +Nb+B	0.94(Bi _{0.5} Na _{0.5})(Ti _{1-x} D _x)O ₃ -0.06BaTiO ₃ + (% 1 mol) B ₂ O ₃ x=%1 mol Nb ₂ O ₅

3. Bulgular

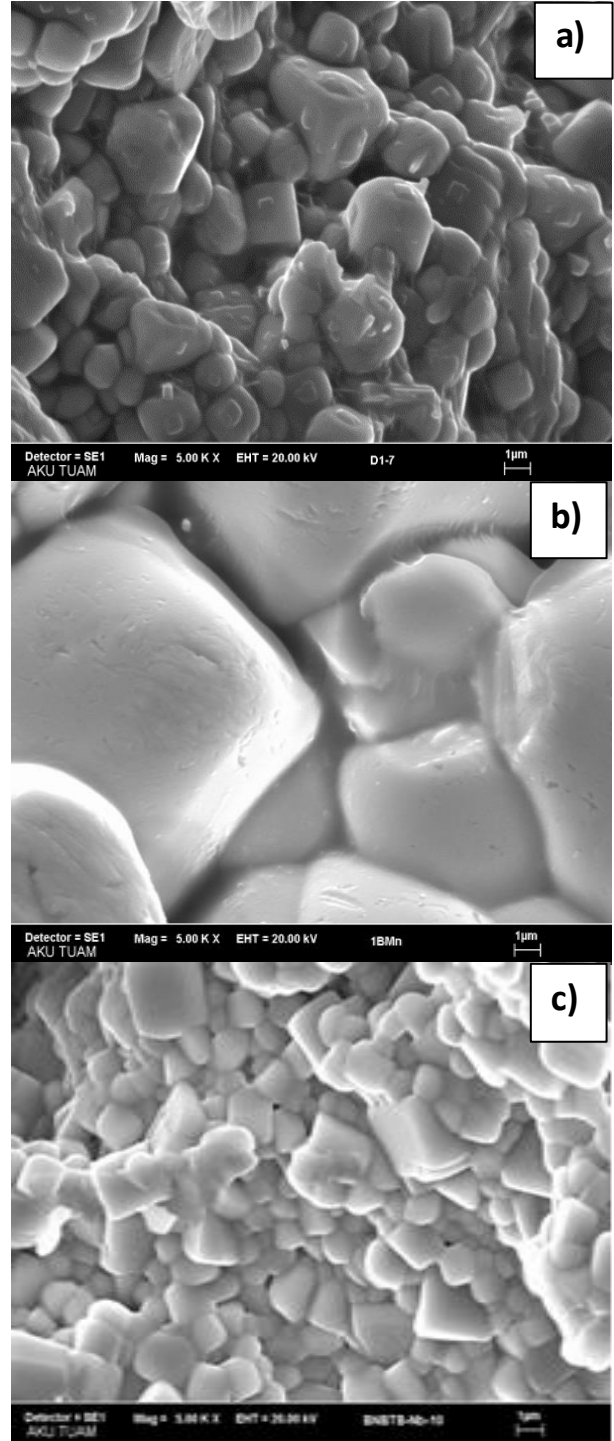
Şekil 1 (a)’ de 0.94(Bi_{0.5}Na_{0.5})(Ti_{1-x}D_x)O₃-0.06BaTiO₃ + (% 1 mol) B₂O₃ (D = Nb, Mn) seramiğinin, oda sıcaklığında ve 2θ=20–70° arasındaki XRD deseni verilmiştir. Yalnızca B⁺³ katkılı örneklerde 38° civarında düşük şiddette bir ekstra pik gözlemlenirken ikincil olarak Mn⁺³ veya Nb⁺⁵ katkısıyla üretilen tüm örnekler saf perovskit yapı ile uyumlu ve herhangi bir ikincil faz görülmemektedir ki bu da; Ba⁺², B⁺³, Mn⁺³ ve Nb⁺⁵ atomlarının BNT latisine büyük ölçüde difüze olup, homojen bir katı çözelti oluşturduğunu gösterir. **En**

iyi özelliklerin yalnızca B^{+3} katkı örneklerde görülmesinin 38° civarında düşük şiddette gözlemlenen ekstra pik ile ilgili olup olmadığı literatürde yapılan bir çalışma (Ozgul and Kucuk 2016) ışığında değerlendirilmiştir. Ozgul and Kucuk tarafından yapılan çalışmada gerek B^{+3} katkısı içermeyen gerekse farklı oranlarda B^{+3} katkı örneklerde 38° civarında düşük şiddette bir ekstra pik gözlemlenmesine rağmen ölçülen özellikler daha düşük kalmıştır. Dolayısıyla bu çalışmada incelenen yalnızca B^{+3} katkı veya ikincil olarak Mn^{+3} veya Nb^{+5} katkısıyla üretilen örneklerde elde edilen özellik farklılıklarının 38° civarında düşük şiddette bir ekstra pik ile ilişkili olmadığı söylenebilir. Şekil 1 (b)' de seramiklerin $39-47^\circ$ aralığında genişletilmiş XRD paternleri gösterilmiştir. Bilindiği üzere oda sıcaklığında rombohedral simetriye sahip BNT, $38-42^\circ$ arasında (003)/(021) piklerindeki ayrışma ve $45-48^\circ$ arasındaki (202) tek pik ile karakterize edilir. Tetragonal simetri ise, $38,5-41^\circ$ arasında (111) tek piki ve $44,5-47,5^\circ$ arasında (002)/(200) piklerindeki ayrışma ile karakterize



Şekil 1. %1 B, %1Mn+%1B ve %1Nb+%1B katkı BNT-6BT seramiklerin XRD analizi sonuçları; a) $2\theta=20-70^\circ$ b) $2\theta=39-47^\circ$.

edilir (Xua et al. 2016). Şekil 1 (b)' den de görüldüğü gibi hem $2\theta\sim 40^\circ$ 'deki (111) ve $2\theta\sim 46^\circ$ 'deki (200) piklerinde ayrışmalar görülmektedir. Tüm örneklerin faz yapısının hem rombohedral hem de tetragonal fazlara sahip



Şekil 2. (a) %1 B, (b) %1Mn+%1B ve (c) %1Nb+%1B katkı BNT-6BT seramiklerin SEM görüntüleri

olduğu ve morfortropik faz sınırında olduğu açıkça görülmektedir. Bununla birlikte, donör ve akseptör katkıları ile hem 2θ~40° deki hem de 2θ~46° daki piklerin ayrışmasının da azaldığı görülmektedir. Bu da yapının tetragonal simetrisinin azalıp rombohedral simetrisinin arttığı şeklinde yorumlanabilir.

Şekil 2'de 0.94(Bi_{0.5}Na_{0.5})(Ti_{1-x}D_x)O₃-0.06BaTiO₃ + (% 1 mol) B₂O₃ (D = Nb, Mn) seramiğinin kırık yüzeylerinden alınan mikrografları görülmektedir. Tüm örnekler için mikrograflarda belirgin bir ikincil faz görülmemektedir. Bununla birlikte katkı ile tane boyutu arasında bir ilişki olduğu açıkça görülmektedir. B-site donör işlevi görmesi beklenen Nb⁺⁵ katkısı, latis yük dengesinin sağlanması için A-site da katyon boşlukları oluşturur. Katyon boşlukları, termodinamik olarak daha kararlı bir durum olan, tane içinden ziyade tane sınırlarında konumlanır. Oluşan bu hatalarla tane sınırları perçinlenir, tane büyümesi de kısıtlanır ve donör katkısı ile taneler nispeten küçük kalır. B-site akseptör işlevi görmesi beklenen Mn⁺³ katkısı ise latis yük dengesinin sağlanması için oksijen boşlukları oluşturur. Oksijen boşlukları da reaktantlar arasındaki kütle ve enerji transferine katkıda bulunur; böylece sinterleme davranışının gelişmesine ve tane boyutunda sürekli bir artışa neden olur (Sung and Kim 2010; Zhu et al. 2007). Şekil 2'de de görüldüğü gibi Nb donör katkısı ile tane boyutu azalmakta, Mn akseptör katkısı ile de tane boyutu ciddi bir şekilde artmaktadır.

Tablo 2'de 0.94(Bi_{0.5}Na_{0.5})(Ti_{1-x}D_x)O₃-0.06BaTiO₃ + (% 1 mol) B₂O₃ (D = Nb, Mn) seramiğinin piezoelektrik sabiti (d₃₃), dielektrik sabiti (ε_r) ve dielektrik kayıp (tanδ) ve bulk yoğunluk (ρ) değerleri verilmiştir. BNT-6BT+B kompozisyonuna %1 mol Mn katkısı yapıldığında d₃₃, ε_r ve tanδ değerleri sırasıyla 125 pC/N, 723 ve 0,0168 olarak ölçülmüştür. B-site akseptör katkısı ile oluşan oksijen boşlukları tane sınırlarında konumlandıklarından dolayı domain hareketliliğini kısıtlar bu da malzemeye sert karakter kazandırır. Sonuç olarak d₃₃, ε_r ve tanδ değerlerinde bir azalma gerçekleşir (Sung and Kim 2010). Literatürde donör miktarının artmasıyla yoğunluğun ve dolayısıyla piezoelektrik özelliklerin düştüğü rapor edilmektedir (Hagh et al. 2008). BNT-6BT+B

kompozisyonuna %1 mol Nb katkısı yapıldığında d₃₃ değeri 42 pC/N olarak ölçülmüş olup, piezoelektrik sabitinin ciddi bir şekilde düşmesine neden olmuştur. Bu durum, donör olarak davranan B⁺³ ile Nb⁺⁵ katkılarının sistemde birlikte yer alarak yol açtığı aşırı yumuşak karakter ve buna bağlı dipol kararsızlığı ile açıklanabilir. Zira donör katkısının piezoelektriklerde yumuşama (softening) etkisi yaparak dipol hareketliliğini artırdığı bilinmektedir. Aşırı dozda donör katkısının kutuplama işlemi sırasında uygulanan yönlendirici elektrik alan kaldırıldıktan sonra dipollerin yönlenmesini kaybetmesine bağlı olumsuz sonuçlar doğurması mümkün görülmektedir.

Şekil 3'te 0.94(Bi_{0.5}Na_{0.5})(Ti_{1-x}D_x)O₃-0.06BaTiO₃ + (% 1 mol) B₂O₃ (D = Nb, Mn) seramiğinin artan elektrik alana bağlı olarak polarizasyon ve bipolar % gerinim eğrileri verilmiştir. Ölçümler 40 kV elektrik alan ve 1000 ms periyotta gerçekleştirilmiştir. Uygulanan elektrik alan ile tüm örneklerde negatif gerinim gözlenmekte olup, ferroelektriklere has kelebek (butterfly) eğrisi açığa çıkmıştır. Şekil 3(a)'daki 40 kV/cm elektrik alanda elde edilen histeresiz eğrisindeki maksimum polarizasyon (P_{max}), koersif alan (E_c) ve kalıntı polarizasyon (P_r) değerleri **Tablo 3'te** verilmiştir. Bu değerler katkılara göre kıyaslandığında, en yüksek ve en düşük değerlerin sırasıyla %1B, %1B+%1Nb ve %1B+%1Mn katkılı numunelerden alındığı görülmektedir.

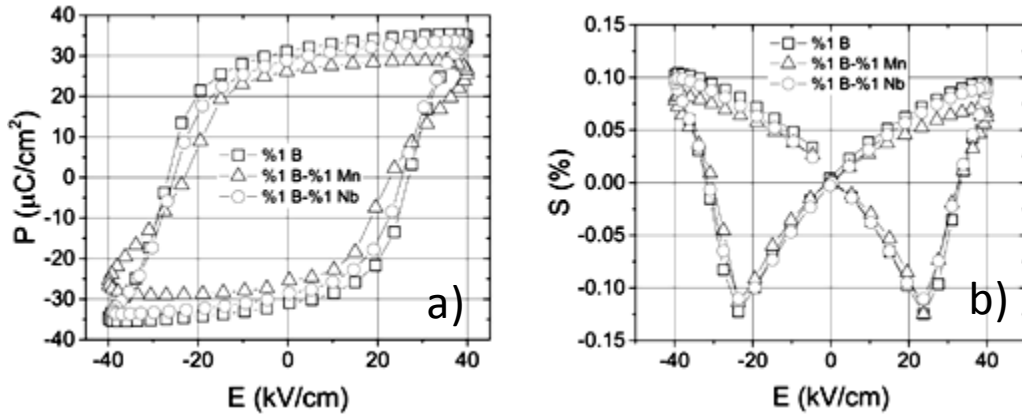
Tablo 2. 30 kV/cm elektrik alan ile oda sıcaklığında kutuplanmış numunelerin piezoelektrik, dielektrik özellikleri ve yoğunluk değerleri

Kompozisyon	d ₃₃ (pC/N)	ε _r (1 kHz)	tanδ	ρ (g/cm ³)
BNT-6BT+B	173	946	0.0326	5,71
BNT-6BT+Mn+B	125	723	0,0168	5,10
BNT-6BT+Nb+B	42	1505	0,0606	5,46

Şekil 3(b)'de görüldüğü gibi 40 kV/cm elektrik alanda maksimum % gerinim değerleri için de en yüksek değerler %1 B, %1 B+%1 Nb ve %1 B+%1 Mn katkılı örneklerde yaklaşık olarak sırasıyla ~% 0,23, ~% 0,21 ve ~% 0,20'dir.

4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada, üç farklı bileşim olarak %1 B⁺³, %1 Mn⁺³+ %1B⁺³ ve %1 Nb⁺⁵+ %1 B⁺³ katkılı (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃-BaTiO₃ (BNT-BT) seramikler katı hal yöntemiyle üretilmiştir. En yüksek d₃₃ değeri 173 pC/N, en yüksek ε_r değeri 1505 ve en düşük tanδ değeri 0,0168 olarak sırasıyla %1 B⁺³, %1 Nb⁺⁵+ %1 B⁺³ ve %1 Mn⁺³+ %1B⁺³ bileşimlerinde görülmüştür. Yine en yüksek elektriksel gerinim (S_{max}) değeri de %0.23 olarak %1 B⁺³ katkılı örneklerde ölçülmüştür.



Şekil 3. %1B, %1B-%1Mn ve %1B-%1Nb katkılı BNT-6BT seramiklerin (a) histeresiz ve (b) gerinim eğrileri

Tablo 3. 40 kV/cm elektrik alan altında alınan BNT-6BT seramiklerin histeresiz sonuçları

Dopant	P _{max} (μC/cm ²)	E _c (kV/cm)	P _r (μC/cm ²)	S _{max} (%)
1% B	34.80	26.87	31.25	0.23
%1 Mn+1% B	28.05	22.69	26.36	0.20
%1 Nb+1% B	33.28	25.55	29.02	0.21

Teşekkür

Bu çalışma 16.FEN.BİL.23 nolu Afyon Kocatepe Üniversitesi BAPK tarafından desteklenmiştir.

Kaynaklar

Aksel, E., Jones, J.L., 2010. Advances in Lead-Free Piezoelectric Materials for Sensors and Actuators. *Sensors*, **10**, 1935-1954.

Chu, B.J., Li, G.R., Jiang, X. P., Chen, D. R. J., 2000. Structural and Electrical Characterization of Lead Free (1-x)Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO₃-xBaTiO₃ Ceramics. *Inorganic Materials*. **15**, 815.

Elde edilen sonuçlar bor (B⁺³)'un mangan (Mn⁺³) veya niyobyum (Nb⁺⁵) ile ikili olarak değil tek başına katkılanması durumunda piezoelektrik özelliklere etkisinin daha olumlu olduğunu ortaya koymaktadır. Ancak %1 B⁺³ ile beraber %1 oranında Nb⁺⁵ veya Mn⁺³ katkılanmanın sırasıyla dielektrik sabiti artışı ve dielektrik kaybın azaltılmasında etkili olduğu görülmüştür.

Friend, C., 1996. Smart Materials: The Emerging Technology. *Materials World*, **4**, 16-18.

Hagh, N. M., Jadidian, B., Ashbahian, E., Safari, A., Fellow. 2008. Lead-Free Piezoelectric Ceramic Transducer in The Donor Doped KNN Solid Solution System. *IEEE Transactions On Ultrasonics, Ferroelectrics, And Frequency Control*, **55**, 214-224.

Heartling, G. H., 1999. Ferroelectric Ceramics: History and Technology. *Journal of American Ceramic Society*, **82**, 797-818.

Jaffe, B., Cook, W.R., Jaffe, H., 1971 *Piezoelectric Ceramics*. Academic Press: London and New York.

López-Juárez, R, González, F, Villafuerte-Castrejón, M.E., 2011. Lead-Free Ferroelectric Ceramics with Perovskite

Structure. *Ferroelectrics - Material Aspects*. Lallart, M., Ed., *Intech*. 305-330.

Ozgul, M., Kucuk, A., 2016. 0.94(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃-0.06BaTiO₃ lead-free piezoelectric ceramics. *Ceramics International*, **42**, 19128, 19132.

Panda, P.K., 2009. Review: environmental friendly lead free piezoelectric materials. *Journal of Materials Science*. **44**, 5049-5062.

Setter, N., Waser, R., 2000. Electroceramic Materials. *Acta Materialia*, **48**, 151–178.

Smolenski, G. A., Isupov, V. A., Agranovskaya, A. I., Krainik, N. N., 1961. New Ferroelectrics of Complex Composition. *Soviet Physics Solid State*. **2**, 2651-2654.

Sung, Y. S., Kim, M. H., 2010. Effects of B-site Donor and Acceptor Doping in Pb-free (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃ Ceramics. *Ferroelectrics*, **13**, 217-230.

Xua, Y., Liuc, X., Wanga, G., Liua, X., Fengb, Y., 2016. Antiferroelectricity in tantalum doped (Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.94}Ba_{0.06}TiO₃ lead-free ceramics. *Ceramics International*, **42**, 4313–4322.

Zhu, M., Liu, L., Hou, Y., Wang, H., Yan, H., 2007. Microstructure and Electrical Properties of MnO-Doped (Na_{0.5}Bi_{0.5})_{0.92}Ba_{0.08}TiO₃ Lead-Free Piezoceramics. *Journal of American Ceramic Society*, **90**, 120-124.