

## Hafniyum/Zirkonyum Katkılı Kurşunsuz $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ Relaksör-Ferroelektrik Seramiklerinin Elektromekaniksel Karakterizasyonu

Derya KIRSEVER<sup>1</sup>, Hüseyin YILMAZ<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Sakarya

<sup>2</sup>Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, Kocaeli  
e-posta : dkirsever@sakarya.edu.tr, h.yilmaz@gyte.edu.tr

Geliş Tarihi:22.10.2012; Kabul Tarihi:11.11.2013

### Özet

#### Anahtar kelimeler

Sodyum bismut titanat;  
Şablonlu tane  
büyümesi;  
Relaksör-ferroelektrik.

Günümüzde kurşun içermeyen piezoelektrik malzemeler üzerinde çevre dostu olmalarından dolayı yoğun olarak çalışılmaktadır. Sodyum bismut 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 ( $\text{Hf}^{+4}$ ) veya Zirkonyum ( $\text{Hf}^{+4}$ ) dop edilmiş ve  $\langle 100 \rangle$  yönünde yönlendirilmiş ( $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$  (NBT) seramikleri, anizotropik olarak şekillenmiş  $\text{SrTiO}_3$  şablon parçacıkları kullanılarak şablonlu tane büyümesi metodu (templated grain growth veya TGG) ile üretilmiştir.  $\text{Hf}^{+4}$  veya  $\text{Zr}^{+4}$  dop edilmiş NBT seramiklerinin X-Ray kırınımı, taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri ile polarizasyon ve elektromekaniksel ölçümleri yapılmıştır.

## Electromechanical Characterization of Hafnium/Zirconium Doped Lead Free $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ Relaxor-Ferroelectric Ceramics

### Abstract

#### Key words

Sodium bismuth titanate;  
Templated Grain Growth;  
Relaxor-ferroelectric.

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 ( $\text{Hf}^{+4}$ ) or Zirconium ( $\text{Zr}^{+4}$ ) doped grain oriented ( $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$  (NBT) ceramics with  $\langle 100 \rangle$  orientation were fabricated by Templated Grain Growth (TGG) method using anisotropically shaped  $\text{SrTiO}_3$  template particles.  $\text{Hf}^{+4}$  or  $\text{Zr}^{+4}$  doped NBT ceramics were characterized by using X-Ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), polarization and electromechanical measurements.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

### 1. Giriş

Çevresel endişeler, sensör, ultrasonik dönüştürücüler (transducer) ve eyleyici (actuator) gibi ileri teknoloji malzemelerin kurşun içermeyen piezoseramiklerden üretilmesini gerektirmektedir. Kurşun içermeyen piezoseramiklerden üretilen malzemelerin hacimlerinin küçük, fakat gelişmelerinin büyük olmasına rağmen, gelecek 10 yılda kurşun esaslı piezoseramik malzemelerin yerini alması beklenilmemektedir (Rödel et al. 2009) Uzun bir zamandır, baskın olan piezoseramik malzeme, kurşun zirkonat titanat ( $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$  veya PZT)'tir. PZT ve onunla ilişkili perovskit kompozisyonları, üstün dielektrik, piezoelektrik ve elektromekaniksel bağlaşım (coupling)

sabitlerinden dolayı yüksek performans dönüştürücüleri ve eyleyicileri için temel malzemelerdir (Shrout ve Zhang 2007). PZT'nin bu artan başarısı, çevreye daha fazla kurşunun serbest kalmasına yol açmıştır. Şöyle ki; kalsinasyon ve sinterleme sırasında  $\text{PbO}$  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 (Maeder et al. 2004) (Rödel et al. 2009). Yüksek sıcaklıklardaki

uygulamalarda kullanılan ve kurşun esaslı seramiklerin yerini alabilen malzemelere ilgi artmaktadır. Bu malzemeler, bizmut titanat tabakalı bileşikler, langasit ailesi,  $\text{GaPO}_4$ ,  $\text{LiNbO}_3$  ve diğer kompozisyonlardır (Maeder et al. 2004).

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,  $200^\circ$  ve  $320^\circ$  C arasında rombohedral ferroelektrik fazdan (R3c) tetragonal faza ve  $540^\circ$  C'de tetragonal fazdan paraelektrik kübik faza (Pm3m), difüze faz geçişi olan relaksör ferroelektrik malzemedir (Rödel et al. 2009). 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 (Lee et al. 2009). Bu problemi çözmek, kutuplamayı kolaylaştırmak ve elektriksel özellikleri geliştirmek amacıyla NBT,  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{NaNbO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$  gibi çeşitli bileşikler ile katı çözelti oluşturmaktadır. Modife edilmiş NBT esaslı malzemelerin piezoelektrik özellikleri, morfolojik faz sınırı (MPB) kompozisyonuna ulaştığında gelişmektedir (Sheets, 2000) (Lee et al. 2009). Aynı şekilde, NBT'nin özelliklerini geliştirmek üzere  $\text{La}^{+3}$ ,  $\text{Mn}^{+2}$ ,  $\text{Ce}^{+4}$ ,  $\text{Nb}^{+5}$ ,  $\text{Co}^{+2}$  gibi dopant elementlerinin de etkisi araştırılmıştır (Ge et al. 2010).

Bu çalışmada ise,  $\text{Hf}^{+4}$  veya  $\text{Zr}^{+4}$  dop edilmiş, hacimce %5  $\text{SrTiO}_3$  şablonları kullanılarak yönlendirilmiş 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.  $\text{SrTiO}_3$  şablonları kullanılarak NBT'nin ferroelektrik ve piezoelektrik özelliklerinin geliştirilmesi amaçlanmıştır.

## 2. Materyal ve Metot

$\text{SrTiO}_3$  şablonları, iki aşamalı bir proses ile sentezlenmiştir (Watari et al. 2000); birinci reaksiyonda, fumed  $\text{TiO}_2$  (P25, Degussa-Huls, Frankfurt-Main, Germany) ve  $\text{SrCO}_3$  (Alfa Aesar 99% (1% Ba), Ward Hill, MA, USA) tozları KCl (Alfa Aesar, Ward Hill, MA, USA) tuzu içinde  $1300^\circ\text{C}$ 'de 4 saat boyunca  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$  plakaları elde edilmek üzere gerçekleştirilmiştir. İkinci reaksiyonda,  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$  plakaları ile  $\text{TiO}_2$ , KCl tuzu içinde  $1200^\circ\text{C}$ 'de 4 saat,  $\langle 100 \rangle$  yönünde  $\text{SrTiO}_3$  plakaları elde edilmek üzere gerçekleştirilmiştir. Her iki reaksiyonda kapalı alümina pota kullanılmıştır.

Şablon parçacıklar kullanılarak doku oluşturma (templated grain growth) için, kimyasal olarak saf  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (J.T. Baker Chemical Co, NJ, USA),  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (Alfa Aesar 99.99%, Ward Hill, MA, USA),  $\text{TiO}_2$  (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  $\text{ZrO}_2$  toplarının bulunduğu Nalgene kaplarda 16 saat boyunca karıştırıldı. Ek olarak, dopant miktarı herbir element için molce % 4' dür. Karışım,  $800^\circ\text{C}$ 'de 2 saat boyunca kalsine edildi ve daha sonra isopropanol ortamında, 3 mm  $\text{ZrO}_2$  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.  $\text{SrTiO}_3$  ( $\rho_{\text{ST}} \approx 5.116 \text{ g}/\text{cm}^3$ ) plaka şablonları,  $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$  ( $\rho_{\text{NBT}} \approx 6 \text{ g}/\text{cm}^3$ ) tozunun hacimce % 5'i kadar olacak şekilde döküm çamuruna eklendi.

Döküm çamuru, cam bir altlık üzerinde bıçak açıklığı 200  $\mu\text{m}$  ve kayma hızı yaklaşık  $200 \text{ s}^{-1}$  olacak şekilde şerit döküm yapılmıştır. Döküm çamurunun vizkozitesi 50 mPa.s' dir. Laminasyon sonrası,  $600^\circ\text{C}$ 'de 2 saat boyunca ısıtılarak polimer uçurma işlemi gerçekleştirildi. Daha sonra, numuneler  $8^\circ\text{C}/\text{dak}$  ısıtma rejimi ile  $1200^\circ\text{C}$ 'de 6 saat boyunca Pt altlık üzerinde ve alümina pota içerisinde sinterlendi.

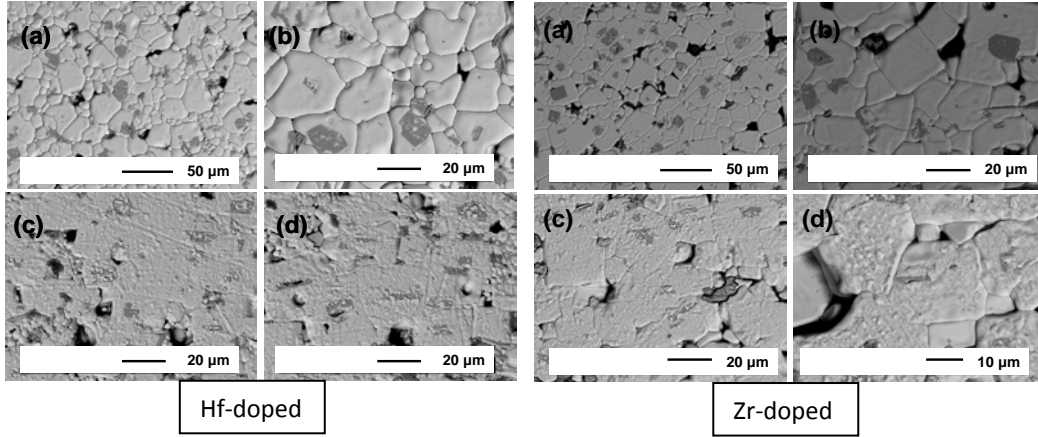
Sinterleme sonrasında numunelerin yoğunluğu, Arşimet yöntemi ile ölçüldü. Daha sonra, mevcut fazların ve tane yönelme derecesinin belirlenmesi

için X-ray difraktometre ile ( Bruker D8 Advanced, Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Germany )  $0.02^\circ$  adım ve  $20^\circ$  ile  $80^\circ$  arasında X-ray kırınım analizi yapıldı. Mikroyapı analizi, taramalı elektron mikroskobu (Phillips XL 30 SFEG) ile yapıldı. Polarizasyon, dielektrik ve piezoelektrik ölçümler öncesinde, tüm numuneler gümüş elektrod ile kaplandı ve daha sonra  $850^\circ\text{C}$ 'de 30 dakika boyunca pişirildi.

### 3. Bulgular

$1200^\circ\text{C}$ 'de 6 saat boyunca sinterlenmiş,  $\text{Hf}^{+4}$  veya  $\text{Zr}^{+4}$  dop edilmiş ve hacimce % 5  $\text{SrTiO}_3$  şablonları ile yönlendirilmiş NBT seramiklerinin mikroyapı görüntüleri, Şekil 1'de verilmiştir. SEM görüntüleri, yüzey normaline paralel yönde ve yüzey normaline

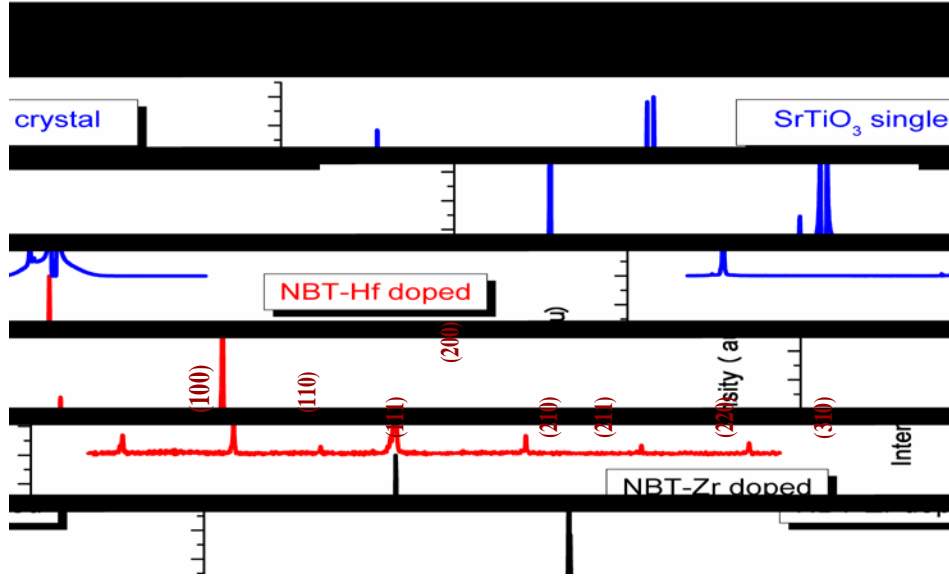
dik yönde alınmıştır.  $\text{SrTiO}_3$  şablonları, NBT matrisi içinde kolayca görülmektedir.  $\text{SrTiO}_3$  şablonları, NBT matris fazından daha koyu renktedir. Şablon yüzeylerinde epitaksiyel NBT büyüme bölgeleri vardır.  $\text{SrTiO}_3$  ve NBT, aynı kristal yapıya ve benzer latis parametresine sahiptirler. Morfolojik yönlemenin kanıtı, SEM görüntülerinden açıkça görülebilmektedir. Her yönlenmiş tanenin merkezinde  $\text{SrTiO}_3$  şablonu bulunmaktadır. Daha iyi bir doku oluşumu, sinterleme sıcaklığında daha uzun süre beklenerek başarılabilir. Sonuç olarak, tuğla duvar mikroyapısı,  $\text{SrTiO}_3$  şablonları ile  $1200^\circ\text{C}$ 'de 6 saat boyunca sinterleme sonrası görülebilmektedir. Bu numunelerin yoğunluğu, % 93'den büyüktür.



**Şekil 1.**  $1200^\circ\text{C}$ 'de 6 saat boyunca sinterlenmiş,  $\text{Hf}^{+4}$  ve  $\text{Zr}^{+4}$  dop edilmiş ve  $\text{SrTiO}_3$  şablonları ile yönlendirilmiş NBT seramiklerinin SEM mikroyapıları. (a) ve (b) // yüzey normaline, (c) ve (d)  $\perp$  yüzey normaline.

Yönlendirilmiş seramiklerin en önemli yapısal özelliklerinden biri, yönlenmenin derecesidir. Lotgering faktör, tane yönlenmesinin derecesini hesaplamak için yaygın olarak kullanılan basit bir metottur (Kimura et al. 2004). Bu çalışmada, tane yönlenmesinin derecesi bu method kullanılarak hesaplanmıştır.  $1200^\circ\text{C}$ 'de 6 saat boyunca sinterleme sonrası, yönlenme oranına,  $f = \% 70$  ve  $\%54$  olarak sırasıyla  $\text{Zr}^{+4}$  veya  $\text{Hf}^{+4}$  dop edilmiş NBT seramikleri için ulaşılmıştır. Lotgering faktör, uzun sinterleme zamanı ile daha fazla şablonun büyümesi söz konusu olacağından artar (Yılmaz et al. 2003). Şekil 2'de  $1200^\circ\text{C}$ 'de 6 saat boyunca sinterlenmiş,  $\text{Hf}^{+4}$  veya  $\text{Zr}^{+4}$  dop edilmiş ve  $\text{SrTiO}_3$

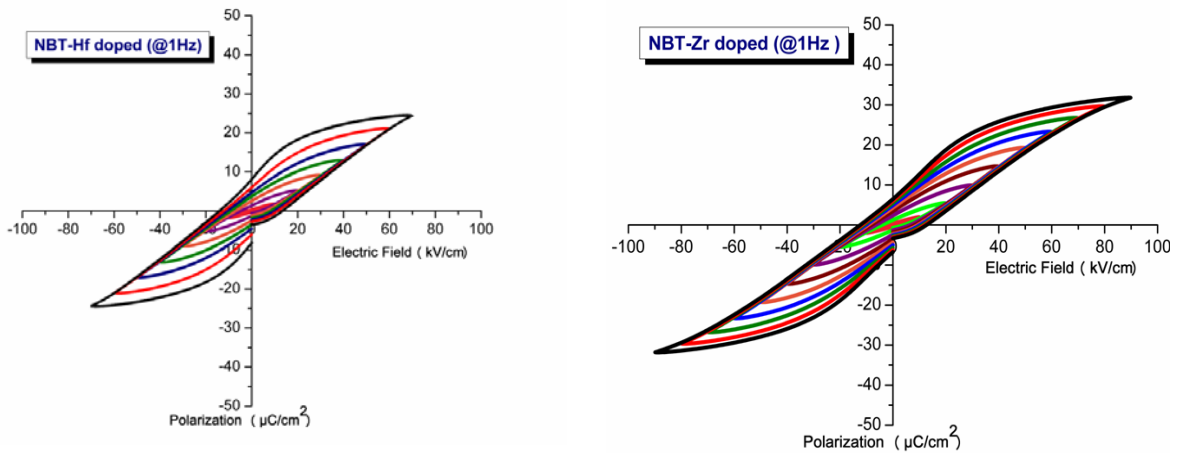
şablonları ile yönlendirilmiş NBT seramiklerinin XRD patternleri gösterilmiştir. Rastgele yönlenmiş NBT seramiklerinin ana piki (110) olmasına rağmen (Yılmaz et al. 2003), yönlendirilmiş NBT seramiklerinin (100) ve (200) piklerinin şiddetleri en fazladır (Motohashi and Kimura 2007). Aynı zamanda, (100) ve (200) piklerinin şiddetleri, daha yüksek sinterleme sıcaklığı ve/veya daha uzun bekleme süresi ile arttırılmıştır (Kimura et al. 2004). Yönlendirilmiş NBT seramiklerinin X-ışını kırınım sonuçları, rasgele yönlenmiş NBT'nin X-ışını kırınım sonuçları ile karşılaştırıldığında  $\langle 200 \rangle$  doğrultusunda yönlenmenin varlığı açıkça görülmektedir.



**Şekil 2.** 1200°C'de 6 saat boyunca sinterlenmiş,  $\text{Hf}^{+4}$  veya  $\text{Zr}^{+4}$  dop edilmiş ve  $\text{SrTiO}_3$  şablonları ile yönlendirilmiş NBT seramikleri ve  $\text{SrTiO}_3$  tek kristalinin XRD patternleri gösterimi.

Şekil 3'de gösterilen  $\text{Hf}^{+4}$  veya  $\text{Zr}^{+4}$  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,  $\text{Hf}^{+4}$  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.  $\text{Zr}^{+4}$  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 kV/cm olarak karşımıza çıkar (Xua et al. 2008). Bu çalışmada  $\text{Hf}^{+4}$  veya  $\text{Zr}^{+4}$  dop edilmiş NBT seramiklerinin düşük kalıcı polarizasyona ve düşük zorlayıcı elektrik alana sahip olduğu görülmüştür. Histerisis eğrisinin şeklinden kolaylıkla anlaşılmaktadır ki,  $\text{Hf}^{+4}$  veya  $\text{Zr}^{+4}$  dop edilmiş NBT seramikleri, relaksör özelliğe sahiptir. Relaksör ferroelektrikler, dar histerisis eğrileri, düşük zorlayıcı elektrik alan ve düşük kalıcı polarizasyona sahip olmaları ile bilinirler (Vedantam, 2004).

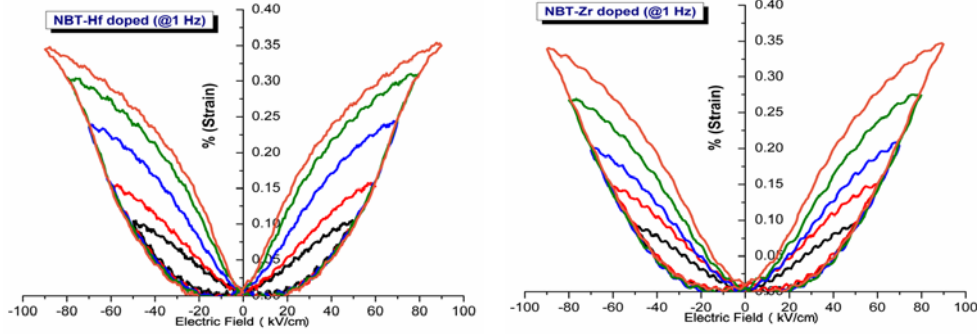


**Şekil 3.**  $\text{Hf}^{+4}$  ve  $\text{Zr}^{+4}$  dop edilmiş ve hacimce %5  $\text{SrTiO}_3$  şablonları ile yönlendirilmiş NBT seramiklerinin P-E histerisis eğrileri.

$\text{Hf}^{+4}$  veya  $\text{Zr}^{+4}$  dop edilmiş, hacimce %5  $\text{SrTiO}_3$  şablonları kullanılarak yönlendirilmiş NBT seramikleri için Şekil 4'de bipolar % gerinim grafikleri gösterilmiştir. Sonuçları incelediğimizde; 90 kV/cm elektrik alan altında, dop edilmiş ve yönlendirilmiş NBT seramiklerinde gerinim değerleri % 0.35 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 (Krauss et al. 2010). Zhang et al.'a göre ise yüksek gerinim, ferroelektrik domainin yeniden düzenlenmesi ve antiferroelektrik-ferroelektrik faz

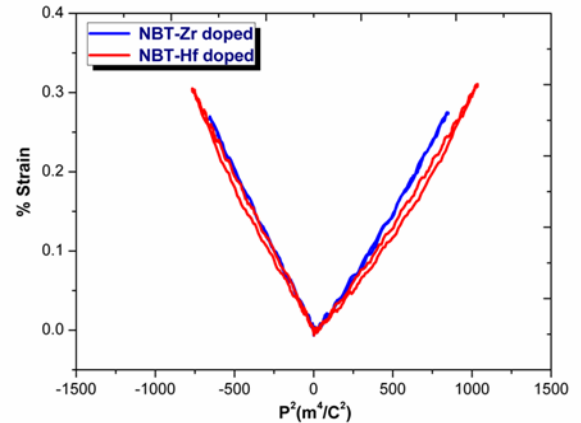
dönüşümü tarafından neden olunan kafes hacim değişiminden kaynaklanmaktadır. Zhang et al.'ın bir diğer çalışmasında ise yüksek gerinimin nedeninin elektrostriktiflikten kaynaklandığı belirtilmiştir [52]. Diğer bir çalışmada ise; 0.93 BNT- 0.07 BT için 60 kV/cm elektrik alan ile  $100^\circ\text{C}$  ve  $150^\circ\text{C}$  sıcaklıklardaki bipolar maksimum gerinim sırasıyla % 0.26 ile % 0.28 olarak elde edilmiştir. 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 (Zhang et al. 2009).



Şekil 4.  $\text{Hf}^{+4}$  ve  $\text{Zr}^{+4}$  dop edilmiş, hacimce %5  $\text{SrTiO}_3$  şablonları kullanılarak yönlendirilmiş NBT seramikleri bipolar maksimum % gerinim eğrileri.

Bipolar gerinim eğrileri incelendiğinde,  $\text{Hf}^{+4}$  veya  $\text{Zr}^{+4}$  dop edilmiş, hacimce %5  $\text{SrTiO}_3$  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 5'de  $\text{Hf}^{+4}$  veya  $\text{Zr}^{+4}$  dop edilmiş, hacimce %5  $\text{SrTiO}_3$  şablonları kullanılarak yönlendirilmiş NBT seramiklerinin 55 kV/cm elektrik alandaki bipolar % gerinim ölçümlerinden hesaplanarak çizilmiş olan  $Q-P^2$  grafikleri gösterilmiştir.



Şekil 5.  $\text{Hf}^{+4}$  veya  $\text{Zr}^{+4}$  dop edilmiş, hacimce %5  $\text{SrTiO}_3$  şablonları kullanılarak yönlendirilmiş NBT seramiklerinin 55 kV/cm elektrik alandaki bipolar % gerinim ölçümleri için  $Q-P^2$  grafiği.



Grafikler incelendiğinde,  $\text{Hf}^{+4}$  dop edilmiş ve yönlendirilmiş NBT seramiklerinde elektrostriktif gerinim % 0.30 olup çok az bir histerisis mevcut iken  $\text{Zr}^{+4}$  dop edilmiş ve yönlendirilmiş NBT seramiklerinde bu değer % 0.27 olduğu ve histerisisliğin gözlenmediği görülmüştür. Literatüre baktığımızda ise, PMN-7PT seramiklerinde elektrostriktif gerinim % 0.1 civarındadır (Zhang et al.2009).

#### 4.Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada,  $\text{Hf}^{+4}$  veya  $\text{Zr}^{+4}$  dop edilmiş ve hacimce % 5  $\text{SrTiO}_3$  şablonları kullanılarak yönlendirilmiş kurşun içermeyen NBT seramiklerinin mikroyapıları incelenmiş, elektriksel ve elektromekaniksel özellikleri karşılaştırılmıştır.

$\text{Hf}^{+4}$  veya  $\text{Zr}^{+4}$  dop edilmiş ve hacimce % 5  $\text{SrTiO}_3$  şablonları kullanılarak yönlendirilmiş NBT seramikleri, şerit döküm ile üretilmiştir. Şerit döküm metodu ile şekillendirilen, NBT numuneleri,  $1200^\circ\text{C}$  'de 6 saat boyunca sinterlenmiştir.

$\text{Hf}^{+4}$  veya  $\text{Zr}^{+4}$  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 yönlemeyi desteklemektedir. Aynı zamanda,  $\text{Hf}^{+4}$  veya  $\text{Zr}^{+4}$  dop edilmiş ve yönlendirilmiş NBT seramiklerinin kristal yapılarının kübik simetriye sahip olduğu görülmüştür.

Polarizasyon- Elektrik Alan eğrileri incelenen  $\text{Hf}^{+4}$  veya  $\text{Zr}^{+4}$  dop edilmiş ve yönlendirilmiş NBT seramikleri, relaksör ferroelektriklere özgü dar histerisis eğrisi, düşük zorlayıcı elektrik alan ( $\sim 12$  kV/cm) ve düşük kalıcı polarizasyona ( $\sim 8$   $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) sahiptirler. Elektromekaniksel özellikler incelendiğinde ise bipolar % gerinim eğrileri  $\text{Hf}^{+4}$  veya  $\text{Zr}^{+4}$  dop edilmiş ve yönlendirilmiş NBT seramikleri için relaksör davranışı destekleyici niteliktedir.  $\text{Hf}^{+4}$  dop edilmiş ve yönlendirilmiş NBT

seramiklerinde elektrostriktif gerinim % 0.30 olup çok az bir histerisis mevcut iken  $\text{Zr}^{+4}$  dop edilmiş ve yönlendirilmiş NBT seramiklerinde bu değer % 0.27 olduğu ve histerisisliğin gözlenmediği görülmüştür.

#### Kaynaklar

- Ge, W., Li, J., and Viehland, D., 2010. 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.
- Krauss, W., Schütz, D., Mautner, F. A., Feteira, A., Reichmann, K., 2010. 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*, **30**, 1827-1832.
- Kimura, T., Takahashi, T., Tani, T., Saito, Y., 2004. Crystallographic Texture Development in Bismuth Sodium Titanate Prepared by Reactive-Templated Grain Growth Method. *J. Am. Ceram. Soc.*, **87** [8] 1424–1429.
- Kimura, T., Takahashi, T., Tani, T., Saito, Y., 2004. Preparation of Crystallographically Textured  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  - $\text{BaTiO}_3$  Ceramics By Reactive-Templated Grain Growth Method. *Ceramics International*, **30**, 1161–1167.
- Lee, W., Huang, C., Tsao, L., Wu, Y., 2009. 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.
- Maeder, M. D., Damjanovic, D., Setter, N., 2004. Lead Free Piezoelectric Materials. *Journal of Electroceramics*, **13**, 385–392.
- Motohashi, T., Kimura, T., 2007. 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.
- Rödel, J., Kounga, A.B.N., Weissenberger-Eibl, M., Koch, D., Bierwisch, A., Rossner, W., Hoffmann M. J., Danzer R., Schneider G., 2009. Development of a Roadmap for Advanced Ceramics: 2010–2025. *Journal of the European Ceramic Society*, **29**, 1549–1560.
- Rödel, J., Jo, W., Seifert, K.T.P., Anton, Eva-M., Granzow, T., 2009. Perspective on the Development of Lead-free Piezoceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, **92** [6] 1153–1177.

- Shrout, T.R. and Zhang, S.J., 2007. Lead-free Piezoelectric Ceramics: Alternatives for PZT?. *J Electroceramics*, **19**, 111–124.
- Sheets, S.A., 2000. Dielectric and Electromechanical Properties of Ba and Zr Co-Doped Sodium Bismuth Titanate. PhD Thesis, Massachusetts Institute of Technology, USA.
- Watari, K., Brahmaroutu, B., Messing, G. L., Trolier-McKinstry, S., and Cheng, S. C., 2000. Epitaxial Growth of Anisotropically Shaped, Single Crystal Particles of Cubic  $\text{SrTiO}_3$ . *J. Mater. Res.*, **15**, 846-849.
- Xua, Q., Huang, Y. H., Chena, M., Chena, W., Kimb, B. H., Ahn, B. K., 2008. Effect of Bismuth Deficiency on Structure and Electrical Properties of  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.93}\text{Ba}_{0.07}\text{TiO}_3$  Ceramics. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **69**, 1996-2003.
- Vedantam, R. R., 2004. Investigation of Dielectric Properties of Some Lead based Complex Niobate Perovskites. PhD Thesis, *Indian Institute of Technology Madras*, India.
- Yılmaz, H., Messing, G. L., Trolier-McKinstry, S., 2003. (Reactive) Templated Grain Growth of Textured Sodium Bismuth Titanate ( $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3 - \text{BaTiO}_3$ ) Ceramics- I Processing. *Journal of Electroceramics*, **11**, 207- 215.
- Zhang, S. T., Kounga, A. B., Jo, W., Jamin, C., Seifert, K., Granzow, T., Rödel, J., Damjanovic, D., 2009. High-Strain Lead-free Antiferroelectric Electrostrictors. *Adv. Mater.*, **21**, 4716-4720.