



Yerli bor katkılı BNT-BT kurşunsuz piezoelektrik seramiklerin üretimi ve özellikleri

Oğuzhan Mehmet Aksu¹, Samet Abbak¹, Metin Özgül^{1,*}

¹Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Afyonkarahisar, 03200, Türkiye

MAKALE BİLGİSİ

Makale Geçmişi:

İlk gönderi 28 Temmuz 2022

Kabul 12 Eylül 2022

Online 30 Eylül 2022

Araştırma Makalesi

DOI: 10.30728/boron.1150379

Anahtar kelimeler:

B₂O₃

BNT-BT

Dielektrik malzeme

Kurşunsuz piezoelektrik

Yerli bor

ÖZET

Bu çalışmada, yerli bor (B₂O₃) hammaddesi kullanılarak katı-hal reaksiyonu ile molce %1 B³⁺ katkılı 0,94(Bi_{0,5}Na_{0,5})TiO₃-0,06BaTiO₃ (BNT-6BT) seramikler üretilmiştir. Kalsinasyon sonrası faz oluşumu X-ışını kırınımı (XRD) ile belirlenen tozlardan hidrolik pres (ön şekillendirme) ve soğuk izostatik presleme (CIP) ile disk şeklinde numuneler hazırlanmıştır. Numuneler bağlayıcı giderme işleminin ardından 1100, 1150 ve 1200°C sıcaklıklarda 12 saat süreyle hava ortamında sinterlenmiştir. Yapı ve özelliklerin karakterizasyonundan önce numunelerin yoğunluk ölçümleri Arşimet yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile mikroyapı incelemesi ve elektriksel ölçümler için numuneler altın (Au) kaplanmıştır. Bu çalışmada üretilen numunelerin dielektrik (ϵ_r , $\tan\delta$), piezoelektrik (d_{33}) ve ferroelektrik (P-E histeresiz döngüsü) özellik ölçümlerinden elde edilen sonuçlar literatürde yer alan katkısız ve ticari B₂O₃ katkılı BNT-6BT seramikler üzerine yapılmış olan çalışmalarla karşılaştırılmıştır. Sonuçlar yerli borun piezoelektrik malzemelerin üretiminde özellikleri geliştirici katkı olarak kullanılabilirliğini göstermektedir.

Synthesis and properties of domestic boron doped BNT-BT lead-free piezoelectric ceramics

ARTICLE INFO

Article History:

Received July 28, 2022

Accepted September 12, 2022

Available online September 30, 2022

Research Article

DOI: 10.30728/boron.1150379

Keywords:

B₂O₃

BNT-BT

Dielectric material

Lead-free piezoelectric

Domestic boron

ABSTRACT

In this study, 1 mole% B³⁺ doped 0.94(Bi_{0,5}Na_{0,5})TiO₃-0.06BaTiO₃ (BNT-6BT) ceramics were synthesized by using domestic boron (B₂O₃) raw material via solid-state reaction. Disc shaped samples were prepared by hydraulic pressing (pre-shaping) and cold isostatic pressing (CIP) after determining the phase formation by using X-ray diffraction (XRD) following a calcination process. Samples were sintered at 1100, 1150 and 1200°C temperatures for 12 hours in air atmosphere after binder burn out process. Prior to structure and property characterization, density measurements of samples were performed by the Archimedes method. Samples were coated with gold (Au) for microstructure investigation via scanning electron microscope (SEM) and electrical measurements. Dielectric (ϵ_r , $\tan\delta$), piezoelectric (d_{33}) and ferroelectric (P-E hysteresis loop) properties of all domestic boron doped samples prepared in this study were measured and the results were compared with the studies on undoped and commercial B₂O₃ doped BNT-6BT ceramics in the literature. Overall, the results show that the domestic boron can be used as a property improving dopant in the synthesis of piezoelectric materials.

1. Giriş (Introduction)

Piezoelektrik malzemeler, bir mekanik gerilmeye maruz kaldıklarında bünyelerindeki elektriksel polarizasyon sonucu elektrik üretebilen veya uygulanan elektriksel alana tepki olarak mekanik gerinim (titreşim) oluşturma kabiliyetine sahip malzemeler olmalarından dolayı, sensör ve aktüatör gibi endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Benzer diğer elektromekanik dönüştürücülere kıyasla piezoelektrik malzeme temelli cihazlar, üstün çevresel ve kimyasal

kararlılığın yanı sıra yüksek sıcaklık ve frekanslarda çalışma imkânı sunmaktadırlar [1-4].

Kurşun içerikli Pb(Zr_(1-x)Ti_x)O₃ (PZT) ve türevi perovskit bileşikler, piezoelektrik ve ferroelektrik malzeme pazarını domine etmiş durumdadır. Kurşunun toksik olması, çevreye ve insan sağlığına olumsuz etkileri nedeniyle son yıllarda alternatifi aranan bir malzeme olmuştur. Bu yüzden, uzun yıllardır (Bi_{0,5}Na_{0,5})TiO₃ (BNT) ve (K_{0,5}Na_{0,5})NbO₃ (KNN) bazlı çok sayıda kurşunsuz piezoelektrik (aynı zamanda ferroelektrik) malzeme

*Corresponding author: metinozgul@aku.edu.tr

bileşimleri geliştirilmiştir [5,6]. Bu malzemeler arasında, morfolitik faz sınırına sahip $0,94(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3-0,06\text{BaTiO}_3$ (BNT-6BT) katı çözeltilisinin piezoelektrik uygulamalar için umut vadeden bir potansiyele sahip olduğu düşünülmektedir [4,7-9].

Perovskit kristal yapılı BNT ailesi, dielektrik malzemeler içerisinde en geniş yelpazeye sahip olan seramiktir. Kurşunsuz oluşunun yanı sıra, BNT bileşimi, yüksek bir kalıntı polarizasyon ($P_r=38 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) ve yüksek Curie sıcaklığı ($T_c=320^\circ\text{C}$) olan güçlü bir ferroelektrik özellik sergilediğinden, yaygın olarak kullanılan kurşun esaslı piezoelektrik malzemelerin alternatifi olarak kurşunsuz piezoelektrik seramikler için düşünülmüştür [4,9,10]. Fakat piezoelektrik transdüser, aktüatör, sensör gibi cihaz uygulamalarında kullanışlı olabilmeleri için bu malzemelerin, yeterli bir süre güçlü bir DC doğru akım kaynağı elektriksel alana maruz bırakılarak kutuplanmaları (poling işlemi) gereklidir. Kutuplama işlemi ile bu polar malzemeler bünyelerindeki rastgele yönelmiş dipollerin elektrik alan yönünde yönlendirilmesi sayesinde en üstün piezoelektrik özelliklerini kazanırlar [11,12]. Ancak toksik özellikli kurşun içeren PZT seramiklere alternatif olarak geliştirilen çevreye dost BNT esaslı kurşunsuz piezoelektrik malzemelerde yüksek koersif alan ($E_c=73 \text{ kV}/\text{cm}$), yüksek dielektrik kayıp ($\tan\delta$) ve yüksek iletkenlik özelliklerinden kaynaklı kutuplama zorluğu uygulamalar açısından sorun oluşturmaktadır [4,8,9].

Bu problemlerin nedenlerinden biri olarak alkali metallerin (Bi^{+3} , Na^{+1} , K^{+1} gibi) yüksek sıcaklıktaki uçuculuğunun stokiometriyi bozması gösterilebilir. Bu elementlerin uçuculuk göstermeyeceği bir sıcaklıkta yapılan sinterleme ise tanelerin birbirine kaynayıp yoğunlaşması için yeterli gelmemektedir. Bu nedenle sinterlemeyi düşük ancak verimli bir sıcaklıkta yapmak gerekmektedir. Sinterleme sıcaklığını düşürmek için yapılan katkıları bakır (II) oksit (CuO), çinko oksit (ZnO), kalay (IV) oksit (SnO_2) ve bor oksit (B_2O_3) olarak örneklendirilebilir [13,14]. Literatürde ticari B_2O_3 katkısının perovskit seramiklerde sinterlenmeyi kolaylaştırdığı, dielektrik ve piezoelektrik özellikleri de geliştirdiğine ilişkin çalışmalar mevcuttur [14-18].

BNT sisteminde karşılaşılan yüksek E_c nedeniyle malzemenin zor kutuplanması problemini çözmek için çeşitli katı çözeltiler geliştirilmiştir. Bu katı çözeltilerden biri, oda sıcaklığında rombohedral simetrideki ($R3m$) BNT ile tetragonal simetrideki ($P4mm$) BT bileşenlerinden oluşan $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ (BNT-BT) sistemidir. Bu iki bileşenin katı çözeltilisinde BaTiO_3 oranının molce yaklaşık %6 olduğu bileşim (BNT-6BT) rombohedral-tetragonal morfolitik faz sınırı (MFS) olarak adlandırılmaktadır [3,19].

Bu çalışmada, ülkemizde üretilen yerli B_2O_3 'ün de benzer şekilde geliştirici etkisinin olabirliği incelenmiştir. MFS kompozisyonuna sahip BNT-6BT seramiklere yerli B_2O_3 kaynağı kullanılarak molce %1 oranında B^{+3} ilavesi yapılmış, farklı sıcaklıklarda sinterleme işlemi uygulanarak piezoelektrik, dielektrik ve ferroelektrik

özellikleri incelenmiştir. Literatürde yer alan katkısız ve ticari B_2O_3 katkılı BNT-6BT seramiklerden elde edilen sonuçlarla karşılaştırmalar yapılmıştır.

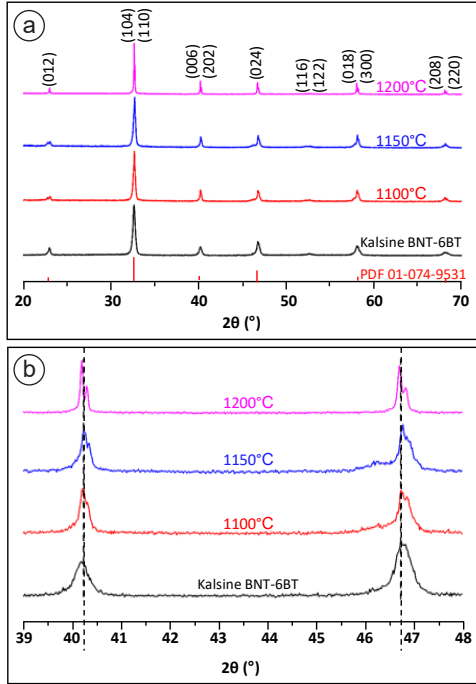
2. Malzemeler ve Yöntemler (Materials and Methods)

Geleneksel katı-hal yöntemiyle molce %1 B^{+3} katkılı BNT-6BT seramiklerin sentezinde başlangıç tozları olarak Bi_2O_3 (%99,9, Sigma-Aldrich), Na_2CO_3 (%99,9 Merck), BaCO_3 (%99,9, Sigma-Aldrich), TiO_2 (%99,8, Sigma-Aldrich) ve B_2O_3 (%98+, Eti Maden, CAS Numarası: 1303-86-2) kullanılmıştır. Katkı oranının belirlenmesinde, daha önce ticari B_2O_3 kullanılarak yapılan bir çalışmada en üstün piezoelektrik özelliklerin %1 mol B^{+3} ilavesiyle elde edilmesi belirleyici olmuş; üretim ve karakterizasyon aşamaları söz konusu çalışmadaki süreçlerle uyumlu bir şekilde yürütülmüştür [15]. Başlangıç hammaddeleri stokiometriye uygun olarak tartılıp, 3 mm çapındaki stabilize zirkonya bilyeler ve etanol ortamında bilyeli değirmende 24 saat öğütme-karıştırma işlemine tabi tutulmuştur. Etüvde 105°C sıcaklıkta 3 saat süreyle kurutulan tozlar kalsinasyon işlemi için 950°C 'ye ayarlanan fırında 4 saat bekletilmiştir. Kalsinasyon sonrasında X-ışınları kırınımı (XRD) analizi yapılmıştır ve istenilen perovskit yapının elde edildiği belirlenmiştir. Bu aşamadan sonra toza B_2O_3 katkısı yapılarak aynı koşullarda ikinci kez öğütülmüştür. Şekillendirme aşamasından önce bağlayıcı olarak %5 oranında polivinil alkol (PVA) ilave edilmiş ve havanda 90 μm altına öğütülmüştür. Tek eksenli hidrolik pres yardımıyla 100 MPa basınçta 12 mm çapında peletler şekillendirilmiştir. Ön şekillendirme yapılan diskler 150 MPa basınç altında soğuk izostatik preste (CIP) preslenmiştir. Numunelere 600°C 'de 3 saat süreyle, $1^\circ\text{C}/\text{dak}$. ısıtma hızıyla bağlayıcı giderme işlemi uygulanmıştır. Sonrasında 1100°C , 1150°C ve 1200°C 'de 12 saat süreyle sinterleme işlemleri uygulanmıştır. Farklı sıcaklıklarda sinterlenen tüm numunelerin faz oluşumu ve kristal yapısı sinterleme işlemlerini takiben XRD ile analiz edilmiştir. Yoğunluk ölçümü için Arşimet yöntemi (ASTM C373) uygulanmıştır. Sinterlenmiş numunelerin mikroyapıları Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (AKÜ TUAM) bünyesindeki LEO 1430VP marka-model taramalı elektron mikroskopu (SEM) cihazında analiz edilmiştir. Elektriksel ölçümler için numunelerin paralel yüzeyleri silisyum karbür (SiC) zımpara ile parlatılmış ve 350°C sıcaklıkta 3 saat süreyle tavlama işlemi uygulanmıştır. Ardından numunelerin paralel yüzeyleri çöktürme (sputtering) yöntemi kullanılarak altın (Au) elektrotla kaplanmıştır. P-E ölçümleri, 50 kV/cm AC elektrik alanı uygulanarak 1 Hz frekansta Precision LC cihazı kullanılarak alınmıştır. Numuneler 5 dakika boyunca oda sıcaklığında, silikon yağı ortamında, Trek 610E yüksek voltaj kaynağı cihazı kullanılarak 3-5 kV/mm DC elektrik alan kuvveti altında kutuplanmıştır. Kutuplama sonrasında dielektrik özellik (ϵ_r ve $\tan\delta$) ve piezoelektrik katsayısı (d_{33}) ölçümleri APC YE2730A d_{33} metre ile gerçekleştirilmiştir. Oda sıcaklığında dielektrik (kapasitans, C ve dielektrik kayıp, $\tan\delta$) özellikleri, 1 kHz frekansta LCR

metre (Instek LCR-816) cihazı ile ölçülmüştür.

3. Sonuçlar ve Tartışma (Results and Discussion)

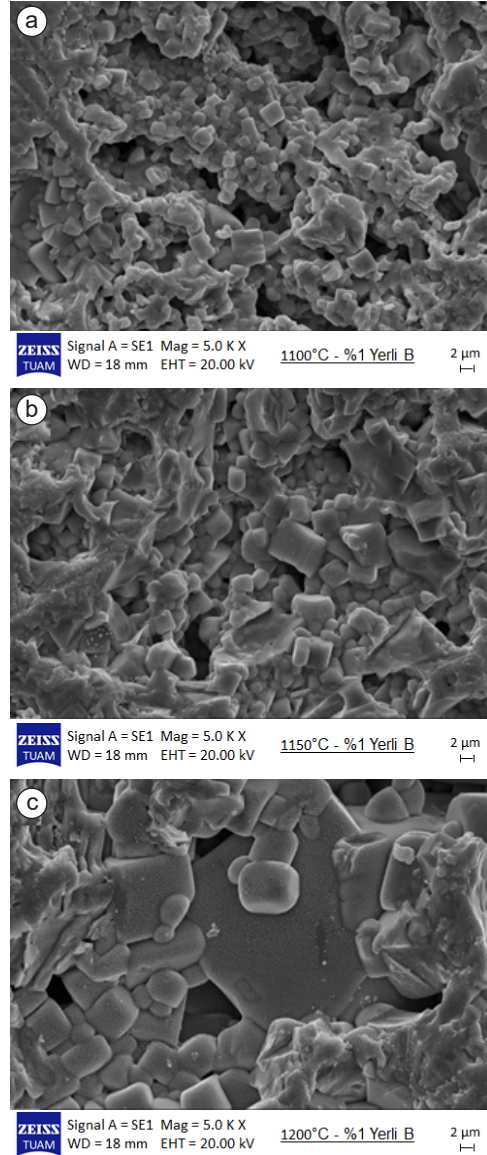
Şekil 1'de, kalsinasyon ve farklı sıcaklıklarda sinterleme sonrası yerli B_2O_3 katkılı BNT-6BT seramiklerin $2\theta=20-70^\circ$ ve $39-48^\circ$ aralıklarındaki XRD sonuçları verilmiştir. Elde edilen kristal yapının PDF 01-074-9531 nolu referans patern ile uyumlu olduğu görülmüştür. Ayrıca, $2\theta\sim 40^\circ$ ve 47° açılarındaki piklerde oluşan ayrışmalar tüm seramiklerin MFS kompozisyonunda oluşunu göstermektedir [15]. Artan sinterleme sıcaklığıyla birlikte pik ayrışmalarının daha da belirginleştiği Şekil 1.a'da dikkati çekmektedir. Şekil 1.b'de detaylı görüldüğü gibi pik pozisyonlarında bir değişim olmaması XRD ölçümlerine göre farklı sinterleme sıcaklıklarına bağlı olarak herhangi bir kristal yapı değişiminin tespit edilmemiş olduğunu ortaya koymuştur. Ancak daha önce yapılan çalışmalarda katkısız ve B_2O_3 katkılı BNT-6BT seramiklerde katkılamanın kristal yapıya etkilerinin olduğunu ortaya koymuştur [10].



Şekil 1. Kalsine BNT-6BT ve farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş yerli B_2O_3 (%1 mol B^{3+}) katkılı BNT-6BT seramiklerin (a) $20-70^\circ$ ve (b) $39-48^\circ$ 2θ aralığındaki XRD desenleri (Comparison of ALT levels between groups (XRD patterns of domestic B_2O_3 (1 mole % B^{3+}) doped BNT-6BT ceramics sintered at different temperatures in the 2θ range of (a) $20-70^\circ$ and (b) $39-48^\circ$).

Şekil 2'de, farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş %1 mol B^{3+} katkılı seramiklerin SEM görüntüleri yer almaktadır. Sinterleme sıcaklığındaki artışla gözenekliliğin azaldığı ve tanelerin irileştiği, $1200^\circ C$ sıcaklıkta sinterleme ile aşırı tane büyümesi (abnormal grain growth) görülmüştür. Bu bulgular Tablo 2'de verilen yoğunluk değerlerindeki artış ile de uyumludur.

Yüzeyleri parlatıldıktan sonra elektrot ile kaplanan numunelerin kutuplama öncesi dielektrik özellikleri (ϵ_r ve



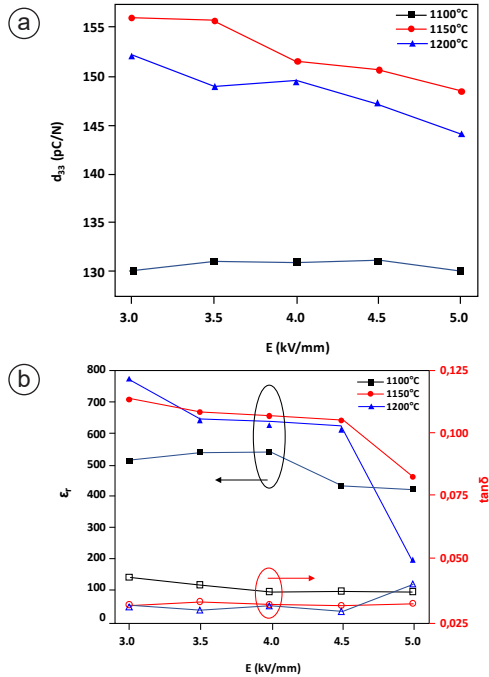
Şekil 2. Farklı sıcaklıklarda (a) $1100^\circ C$, (b) $1150^\circ C$ ve (c) $1200^\circ C$ sinterlenmiş yerli B_2O_3 (%1 mol B^{3+}) katkılı BNT-6BT seramiklerin $5000X$ büyütmedeki SEM mikroyapı görüntüleri (SEM microstructure images in $5000X$ magnification of domestic B_2O_3 (1 mole % B^{3+}) doped BNT-6BT ceramics sintered at different temperatures (a) $1100^\circ C$, (b) $1150^\circ C$ and (c) $1200^\circ C$).

$\tan\delta$) ölçülmüştür (Tablo 1). Kutuplama öncesi dielektrik sabiti değerlerinin sinterleme sıcaklığının artmasıyla yükseldiği görülürken, dielektrik kaybın $1150^\circ C$ 'de sinterleme ile düştüğü gözlemlenmiştir.

Tablo 1. Farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş yerli B_2O_3 (%1 mol B^{3+}) katkılı BNT-6BT seramiklerin kutuplama işlemi öncesi ölçülen dielektrik özellikleri (Dielectric properties (ϵ_r and $\tan\delta$) of domestic B_2O_3 (1 mole % B^{3+}) doped BNT-6BT ceramics sintered at different temperatures measured before poling process).

Sinterlenme Sıcaklığı	ϵ_r	Tan δ (%)
1100	809	6,46
1150	1186	5,46
1200	1508	5,61

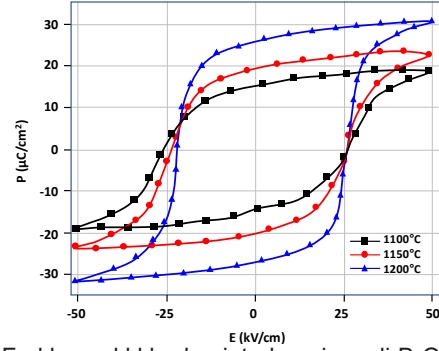
Ardından 3-5 kV/mm arasında değişen şiddetlerde elektrik alan altında silikon yağı içerisinde kutuplama işlemi uygulanmıştır. Kutuplama sonrası piezoelektrik sabiti (d_{33}) değerleri ve dielektrik özellikleri (ϵ_r ve $\tan\delta$) Şekil 3'te verilmiştir. Kutuplama verileri, farklı sinterleme sıcaklığında üretilen numunelerde elektrik alan artışının özelliklere kayda değer bir katkı sağlamadığını göstermektedir. En yüksek d_{33} değeri (156 pC/N) 3 kV/mm elektrik alan altında kutuplama ile 1150°C'de sinterlenmiş seramiklerde elde edilirken, 1200°C'de sinterlenen seramiklerde en yüksek ϵ_r değerine (769) ulaşılmıştır. Elde edilen bu değerlerin, referans alınan çalışmadaki [15] katkısız BNT-6BT seramiklerden alınan d_{33} (145 pC/N) ve ϵ_r (756) sonuçlarından daha yüksek olduğu görülmektedir.



Şekil 3. Farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş yerli B_2O_3 (%1 mol B^{3+}) katkılı BNT-6BT seramiklerin kutuplama işlemi sonrası ölçülen a) piezoelektrik sabiti (d_{33}) değerleri ve b) dielektrik özellikleri (ϵ_r ve $\tan\delta$) (a) piezoelectric coefficient (d_{33}) values and b) dielectric properties (ϵ_r and $\tan\delta$) of domestic B_2O_3 (1 mole % B^{3+}) doped BNT-6BT ceramics sintered at different temperatures measured after poling process as a function of applied electric field).

Farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş %1 mol B^{3+} katkılı ve önceden bir kutuplama işlemi yapılmamış BNT-6BT

seramiklerden alınan 50 kV/cm elektrik alan 1 Hz frekans koşullarında gerçekleştirilen ferroelektrik histeresiz ölçüm sonuçları Şekil 4'te verilmiştir. Histeresiz ölçüm sonuçlarına göre en yüksek polarizasyon değerleri 1200°C sıcaklıkta sinterlenmiş seramiklerden elde edilirken, E_c değerlerinde ciddi bir değişim olmadığı görülmektedir.



Şekil 4. Farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş yerli B_2O_3 (%1 mol B^{3+}) katkılı BNT-6BT seramiklerin polarizasyon (P)-elektrik alan (E) histeresiz eğrileri (Polarization (P)-electric field (E) hysteresis loops of domestic B_2O_3 (1 mole % B^{3+}) doped BNT-6BT ceramics sintered at different temperatures).

Tablo 2'de, çalışma boyunca üretilen seramiklerin Arşimet testi ile elde edilen bulk yoğunlukları (ρ_b) ve farklı elektriksel özellikleri katkısız ve ticari bor katkılı BNT-6BT seramiklerle karşılaştırılmıştır. Sinterleme sıcaklığının artmasıyla bulk yoğunluk, dielektrik sabiti ve maksimum polarizasyon değerlerinin yükseldiği görülmektedir. Ticari bor ilaveli bileşime kıyasla yerli bor katkılı seramiklerde daha düşük sonuçlar elde edilse de 1150 ve 1200°C sıcaklıklarda sinterleme ile katkısız BNT-6BT'ye göre piezoelektrik sabitin ve yoğunluğun iyileştiği görülmektedir. Ayrıca, yerli bor ilavesi ile ticari bor katkılı seramiklerden daha düşük E_c değerleri elde edilmiştir. Koersif alanın (E_c) düşük olması hem piezoelektrik malzemelerin kutuplanması hem de ferroelektrik uygulamaları bakımından önemli bir avantajdır.

Tablo 2'de sunulan sonuçlar bu çalışmanın amacına uygunluk bakımından değerlendirildiğinde yerli hammadde kaynaklı bor (B^{3+}) katkısının da dielektrik, piezoelektrik ve ferroelektrik özellikleri geliştirdiğini ortaya koymaktadır. Ancak ölçülen özelliklerdeki artış

Tablo 2. Farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş yerli B_2O_3 (%1 mol B^{3+}) katkılı BNT-6BT seramiklerin bulk yoğunluk, dielektrik, piezoelektrik ve ferroelektrik özelliklerinin karşılaştırılması (Comparison of bulk density, dielectric, piezoelectric and ferroelectric properties of domestic B_2O_3 (1 mole % B^{3+}) doped BNT-6BT ceramics sintered at different temperatures).

Bileşim	ρ_b (g/cm ³)	d_{33} (pC/N)	ϵ_r	$\tan\delta$ (%)	E_c (kV/cm)	P_{maks} ($\mu C/cm^2$)	P_r ($\mu C/cm^2$)
Katkısız BNT-6BT [15,20]	5,57	145	756	2,16	26,80	38,50	33,80
Ticari Bor Katkılı BNT-6BT [15,20]	5,71	173	946	3,26	26,30	37,40	31,80
Yerli Bor Katkılı BNT-6BT ^{a)}	4,81	130	561	4,25	25,54	18,77	15,26
Yerli Bor Katkılı BNT-6BT ^{b)}	5,35	156	710	3,16	24,75	23,33	19,54
Yerli Bor Katkılı BNT-6BT ^{c)}	5,70	152	769	3,24	24,35	31,17	26,61

(Bu çalışmada sinterleme sıcaklığı: a)1100°C, b)1150°C, c)1200°C)

ticari B_2O_3 katkılı BNT-6BT'deki kadar yüksek değildir. Bu durumun ticari B_2O_3 'in (Alfa Aesar) saflığı %99,98 iken, çalışmada kullanılan yerli B_2O_3 'in saflığının nispeten daha düşük ($> \%98$, CAS Numarası: 1303-86-2, Eti Maden) olmasından kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Safsızlıkların diğer pek çok fiziksel özelliklerin yanı sıra elektronik özellikler üzerine olan çarpıcı etkisi bilinmektedir. Saflığı daha yüksek yerli bor hammaddeleri ile gerçekleştirilebilecek sonraki çalışmalarla bu durum teyit edilebilir.

4. Sonuçlar (Conclusions)

Bu çalışmada, yerli B_2O_3 kaynağı kullanılarak üretilen %1 mol B^{+3} katkılı BNT-6BT seramikler 1100, 1150 ve 1200°C olmak üzere farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen sinterleme işleminin elektriksel özelliklere etkisi incelenmiştir. Üretilen tüm seramiklerin MFS kompozisyonuna sahip olduğu XRD desenlerindeki pik ayrışmaları ile doğrulanmıştır. Sinterleme sıcaklığının artmasıyla yoğunluk değerlerinde artışla birlikte 1200°C'de sinterlenmiş seramiklerin mikroyapı görüntülerinde aşırı tane büyümesine rastlanmaktadır. Elektriksel ölçüm sonuçlarına göre; en yüksek d_{33} ve en düşük $\tan\delta$ değerleri 1150°C'de sinterleme ile sırasıyla 156 pC/N ve %3,16 olarak elde edilirken, 1200°C'de sinterleme sonrası ϵ_r , P_{maks} ve P_r değerlerinde yükselme görülmektedir. Bu sonuçlar, ülkemiz zenginliklerinden olan farklı bor madenlerinin piezoelektrik malzemelerde katkılandırma kaynağı olarak kullanılması konusunda umut vadetmektedir.

Teşekkür (Acknowledgement)

Bu çalışma, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından 2209-A programı kapsamında 1919B011901467 başvuru nolu proje ile desteklenmiştir. Ayrıca, yerli B_2O_3 hammaddesi teminindeki yardımından dolayı Süleyman AKPINAR'a teşekkür ederiz.

Kaynaklar (References)

- [1] Ullah, M., Ullah, A., Khan, H., U., Ahmad, I., & Kim, I., W. (2020). Dielectric, ferroelectric and strain properties of $(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.935}Ba_{0.065}Ti_{1-x}(Al_{0.5}Nb_{0.5})_xO_3$ Lead-free piezoelectric ceramics. *Journal of the Korean Physical Society*, 76(2), 145–149.
- [2] Ullah, A., Ullah, A., Iqbal, M. J., Khalid, M. N., Ali, A., Zeb, A., ... & Kim, I., W. (2017). Dielectric and piezoelectric properties of $0.99Bi_{0.5}(Na_{0.82}K_{0.18})_{0.5}Ti_{1-x}NbxO_3-0.01NaSbO_3$ ceramics. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28(12), 8397–8404.
- [3] Obilor, U., Pascual-Gonzalez, C., Murakami, S., Reaney, I., M., & Feteira, A. (2018). Study of the temperature dependence of the giant electric field-induced strain in Nb-doped BNT-BT-BKT piezoceramics. *Materials Research Bulletin*, 97, 385–392.
- [4] Mohanty, H., S. (2019). Structural transformations and physical properties of $(1-x)Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-xBaTiO_3$ solid solutions near a morphotropic phase boundary. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 31(7), 075401.
- [5] Gul, M., Gurbuz, M., Gokceyrek, A. B., Toktaş, A., Kavas, T., & Dogan, A. (2020). Influence of particle size and sintering temperatures on electrical properties of $0.94Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-0.06BaTiO_3$ lead free ceramics. *Archives of Metallurgy and Materials*, 65(2), 609–614.
- [6] Zhang, M. H., Liu, Y. X., Wang, K., Koruza, J., & Schultheiß, J. (2020). Origin of high electromechanical properties in (K, Na) NbO₃-based lead-free piezoelectrics modified with BaZrO₃. *Physical Review Materials*, 4(6), 064407.
- [7] Dul'kin, E., Tiagunova, J., Mojaev, E., & Roth, M. (2018). Effect of some dopants on piezomodulus d₃₃ of $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-0.06BaTiO_3$ lead-free relaxor ferroelectrics ceramics. *Functional Materials Letters*, 11(3), 1850056.
- [8] Lian, H., Li Shao, X., jing & Chen, X., ming. (2018). Structure and electrical properties of Ca²⁺-doped $(Na_{0.47}Bi_{0.47}Ba_{0.06})TiO_3$ lead-free piezoelectric ceramics. *Ceramics International*, 44(10), 11320–11330.
- [9] Verma, A., Yadav, A., K., Kumar, S., Srihari, V., Rajput, P., Reddy, V. R., ... & Sen, S. (2018). Increase in depolarization temperature and improvement in ferroelectric properties by V⁵⁺ doping in lead-free $0.94(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3-0.06BaTiO_3$ ceramics. *Journal of Applied Physics*, 123(22), 0–12.
- [10] Smolenski, G. A., Isupov, V. A., Agranovskaya, A. I., & Krainik, N. N. (1961). New ferroelectrics of complex composition IV. *Physics of the Solid State*, (2), 2651–2654.
- [11] Jaffe, H. (1958). Piezoelectric Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 41(11), 494-498.
- [12] Okazaki, K. (1993). Normal poling and high poling of ferroelectric ceramics and space-charge effects. *Japanese Journal of Applied Physics*, 32(9S), 4241.
- [13] Chen, K., Zhou, J., Zhang, F., Zhang, X., Li, C., & An, L. (2015). Screening sintering aids for $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 98(6), 1698-1701.
- [14] Bharathi, P., & Varma, K. B. R. (2014). Effect of the addition of B₂O₃ on the density, microstructure, dielectric, piezoelectric and ferroelectric properties of $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ ceramics. *Journal of Electronic Materials*, 43(2), 493–505.
- [15] Ozgul, M., & Kucuk, A. (2016). B₂O₃ doping in $0.94(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3-0.06BaTiO_3$ lead-free piezoelectric ceramics. *Ceramics International*, 42(16), 19119–19123.
- [16] Jarupoom, P., Pengpat, K., & Rujijanagul, G. (2010). Enhanced piezoelectric properties and lowered sintering temperature of $Ba(Zr_{0.07}Ti_{0.93})O_3$ by B₂O₃ addition. *Current Applied Physics*, 10(2), 557–560.
- [17] Tawichai, N., Sutjarittangtham, K., Tunkasiri, T., Pengpat, K., Rujijanagul, G., & Wang, J. (2013). Dielectric dispersion and impedance spectroscopy of B³⁺-doped $Ba(Ti_{0.9}Sn_{0.1})O_3$ ceramics. *Ceramics International*, 39(1), 145–148.
- [18] Manotham, S., Jaita, P., Butnoi, P., Lertcumfu, N., &

- Rujjanagul, G. (2022). Improvements of depolarization temperature, piezoelectric and energy harvesting properties of BNT-based ceramics by doping an interstitial dopant. *Journal of Alloys and Compounds*, 897, 163021.
- [19] Shi, T. Li, G., & Zhu, J. (2017). Compositional design strategy for high performance ferroelectric oxides with perovskite structure. *Ceramics International*, 43(3), 2910–2917.
- [20] Yalçın, M. C. (2017). *Optimization of sintering conditions depending on doping in BiNaTiO₃ and KNaNbO₃ based piezoelectric ceramics* [M. sc. thesis, Afyon Kocatepe Üniversitesi]. Council of Higher Education Thesis Center (Thesis Number 472943).