

STOKİYOMETRİK OLMAYAN NBT-ST SERAMİKLERİNİN ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİNE SİNERLEME YARDIMCISI CuO KATKISI ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Gülbeniz YALDIZ İNCE¹, Mustafa Yunus KAYA^{2*}

¹ Bursa Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, 16310 Bursa, TÜRKİYE
ORCID No: <https://orcid.org/0000-0003-2161-8283>

² Bursa Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, 16310 Bursa, TÜRKİYE
ORCID No: <https://orcid.org/0000-0002-4518-3184>

Anahtar Kelimeler	Öz
Kurşunsuz Seramik Sodyum Bizmut Titanat Ferroelektrik Özellikler CuO Katkısı Dielektrik Özellikler	Son yirmi yıllık süreçte, elektromekanik cihazlarda, enerji hasadı ve enerji depolama uygulamalarında yaygın kullanıma sahip kurşun zirkonat titanat ve türevi seramiklere alternatif olarak kurşun içermeyen piezoseramiklerin araştırılması ve geliştirilmesi üzerine çok sayıda çalışma yapılmıştır. Bu araştırmalar içerisinde sodyum bizmut titanat ($Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ -NBT) esaslı seramikler ve morfolitik faz sınırı (MFS) kompozisyonları sergiledikleri elektriksel özellikler ile öne çıkmaktadır. Bu çalışmada, NBT seramik bileşimi stronsiyum titanat ($SrTiO_3$ -ST) ile modifiye edilmiştir. $[Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3]_{0.75}[Sr_{1-x}TiO_{3-x}]_{0.25}$ -NBT- S_nT ($x=0,25$) kimyasal formülünce stokiometrik olmayan seramik kompozisyonu katı hal kalsinasyon yöntemiyle sentezlenmiş ve CuO katkısının sinterleme performansı ve özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. Sentezleme işlemi sonrasında psedokübik simetride NBT- S_nT fazının yüksek oranda olduğu görülmüştür. Sinterleme yardımcısı CuO katkısı miktarına bağlı olarak sinterleme işleminde ikincil faz oluşumu gözlenmiştir. En yüksek yoğunlaşma oranı %0,5 CuO katkılı seramiklerde 1200 °C'de 3 saat sinterleme ile elde edilmiştir. Bu seramikler için 10 kHz frekansında dielektrik sabiti (K) 570 ila 1300 arasında, dielektrik kayıp ($\tan \delta$) değerleri 0,04 ila 0,11 arasında, relaksör ferroelektrik davranışa işaret eden yayınımsallık derecesi (γ) ise 1, 84 ila 1,99 arasında değişmektedir.

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF CuO SINTERING AID ON THE ELECTRICAL PROPERTIES OF NON-STOICHIOMETRIC NBT-ST CERAMICS

Keywords	Abstract
Lead-free Ceramic Sodium Bismuth Titanate Ferroelectric Properties CuO Addition Dielectric Properties	In the last two decades, extensive research has been conducted on lead-free piezoceramics to find alternatives to lead-zirconate-titanate (PZT) and its derivatives, which are widely utilized in electromechanical devices, including actuators, transducers, sensors, energy harvesting, and energy storage applications. Among these studies, sodium bismuth titanate ($Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ -NBT) based ceramics and compositions near the morphotropic phase boundary (MPB) are notable for their electrical properties. A recent study modified the NBT ceramic composition with strontium titanate ($SrTiO_3$ -ST). The non-stoichiometric ceramic composition $[Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3]_{0.75}[Sr_{1-y}TiO_{3-x}]_{0.25}$ -NBT- S_nT (where $x=0.25$) was synthesized via solid-state calcination, and the effect of CuO additives on sintering performance and properties was investigated. The synthesis process achieved a significant proportion of the NBT- S_nT phase in pseudo cubic symmetry. Secondary phase formation during sintering was observed to increase with CuO sintering aid. The highest density was achieved with ceramics containing 0.5% CuO sintered at 1200°C for 3 hours. For these ceramics, the dielectric constant (K) ranged from 570 to 1300 at a frequency of 10 kHz, with dielectric loss ($\tan \delta$) values ranging from 0.04 to 0.11, indicative of relaxor ferroelectric behavior with a degree of diffuse phase transition (γ) ranging from 1.84 to 1.99.

Araştırma Makalesi

Başvuru Tarihi : 03.09.2024

Kabul Tarihi : 14.11.2024

Research Article

Submission Date : 03.09.2024

Accepted Date : 14.11.2024

* Sorumlu yazar: mustafayunus.kaya@btu.edu.tr

<https://doi.org/10.31796/ogummf.1542806>



Bu eser, Creative Commons Attribution License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>) hükümlerine göre açık erişimli bir makaledir.

This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Giriş

Çok uzun yıllardan bu yana çeşitli uygulama alanlarında ticari kullanıma sahip olmalarına rağmen elektroseramik malzemelerin kullanım sahalarının çeşitliliği ve endüstrideki önemleri teknolojik gelişmeler ile paralel olarak artmaktadır. (Liu, ve diğ., 2017a; Rödel ve diğ., 2009) Yüksek dielektrik sabiti, yüksek elektromekanik özellikler, yeniden yönlendirilebilir polarizasyon durumu gibi fiziksel olguların gözlendiği elektroseramikler ailesi içerisinde yer alan ferroelektrik ve piezoelektrik seramikler oldukça geniş bir uygulama sahasına sahiptirler (Weyland ve diğ., 2016). Yarım asırdan daha uzun bir süredir kurşun zirkonat titanat ($Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ -PZT) ve türevi kurşun içerikli elektroseramikler sergiledikleri üstün elektriksel özellikleri nedeniyle pek çok uygulamada oldukça yaygın kullanılan yegâne perovskit malzeme sınıfıdır (Gao ve diğ., 2020; Rahman ve diğ., 2014; Rödel ve diğ., 2009). Kurşunun toksik etkisi ve insan sağlığı üzerindeki olumsuz etkileri nedeniyle kurşunsuz sistemler üzerindeki araştırmalar son elli yıldan bu yana devam etmektedir (Acosta ve diğ., 2017). 2002 yılını takiben çeşitli dönemlerde Pb ve benzeri toksik etkiye sahip elementlerin ticari uygulamalarda kullanımını kısıtlayıcı yasal düzenlemelerin Avrupa Birliği içerisinde devreye alınması (EU-Directive, 2003, 2011); kurşun içermeyen alternatif malzeme arayışını yeniden canlandırmıştır (Acosta ve diğ., 2017). Alkali niyobat esaslı kurşunsuz seramiklerin (Saito ve diğ., 2004), PZT'in sergilediği özellikler ile kıyaslanabilecek derecede performans sergilediklerinin ortaya konmasını takiben bu yöndeki araştırmalar ivmelenmiştir (Acosta ve diğ., 2017). Kurşunsuz seramik sistemleri içerisinde ($K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ (KNN), $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ (NBT), $(Ba,Ca)(Zr,Ti)O_3$ (BCZT), $K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ (KBT) gibi kompozisyonlar üzerine araştırmalar sürdürülmektedir (Fan ve diğ., 2021). Bu kompozisyonlar arasında NBT seramikleri, yüksek yapısal çarpılmaya katkı sağlayan Bi^{3+} iyonunun $6s^2$ tekil elektron çiftinden kaynaklanan yüksek kutuplanabilirlik kabiliyeti (Hill, 2000) ve elektrik alan etkili faz geçişleri sırasında sergilediği yüksek birim 4değişimi davranışı nedeniyle ilgi çekici piezoseramiklerdir (Weyland ve diğ., 2016).

2. Literatür Özeti

NBT seramikleri ve NBT esaslı ikili ve üçlü katı çözeltileri sahip oldukları yüksek faz dönüşüm sıcaklıkları (ferroelektrik \rightarrow relaksör ferroelektrik \rightarrow paraelektrik) ve sergiledikleri benzersiz elektriksel özellikleri ile alternatif potansiyel kurşunsuz adaylar arasından çıkmaktadır (Liu, ve diğ., 2017b; Rödel ve diğ., 2009; Rödel ve diğ., 2015). NBT esaslı seramik ailesi içinde stronsiyum titanat ($SrTiO_3$ -ST) ile oluşturulan $[Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3]_{1-x}[SrTiO_3]_x$ (NBT-ST) katı çözeltisi alan etkili birim şekil değişimi ve polarizasyon davranışı yüksekliği sayesinde son dönemlerde yaygın olarak

araştırılmaktadır (Ang ve Yu, 2006; Berksoy-Yavuz, Kaya, Yalcin, Gozuacik ve Menşur, 2024; Hiruma, Imai, Watanabe, Nagata ve Takenaka, 2008; Kraus, Schütz, Mautner, Feteira, Reichmann, 2010; Sakata ve Masuda, 1974). NBT seramiği; O^{2-} iyonlarının hacim yüzeylerine, Ti^{4+} iyonunun kristal kafesin hacim merkezine, Bi^{3+} ve Na^+ iyonlarının ise kristal kafesin A konumunda karmaşık yerleşimde olduğu ABO_3 perovskit yapısında kristalleşen bir ferroelektrik seramik olup ilk defa Smolenskii, Isupov, Agranovskaya ve Krainik (1961) tarafından sentezlenmiştir (Berksoy-Yavuz, Kaya, Avcı, Çakırbaş ve Menşur, 2022; Reichmann, Feteira, Li, 2015; Rödel ve Li, 2018). NBT seramikleri oda sıcaklığında rombohedral ($R3c$) simetrisinde, depolarizasyon sıcaklığını (T_d) takiben faz geçişiyle birlikte tetragonal simetri ($P4mm$) dönüşümünün olduğu ve bu simetrinin Curie sıcaklığına kadar varlığını sürdürdüğü araştırmalar çerçevesinde tespit edilmiştir (Krauss, Schütz, Mautner, Feteira ve Reichmann, 2010; Yang ve diğ., 2019). Yüksek kalıntı polarizasyon ($P_r \sim 38 \mu C/cm^2$), yüksek zorlayıcı elektrik alan ($E_c \sim 73 kV/cm$) ve yüksek Curie sıcaklığı ($T_c \sim 320^\circ C$) gibi özelliklere sahip NBT seramikleri relaksör ferroelektrik (RF) karakter sergilemektedir. Üstün alan etkili birim şekil değişimi ve elektrostriktif davranış, enerji depolama kabiliyeti gibi özellikleri ile NBT seramikler ön plana çıkmaktadır (Berksoy-Yavuz ve diğ., 2022; Yang ve diğ., 2019). Ancak PZT ve türevi seramiklere alternatif olabilecek derecede yüksek özellikler sergilemesine rağmen kutuplama işlemi için uygulanması gereken elektrik alan miktarının yüksekliği ile birlikte kutuplama sürecinde meydana gelen sızıntı akımları ticari açıdan NBT seramikleri için dezavantaj oluşturmaktadır (Berksoy-Yavuz ve diğ., 2024). Bu problemleri aşmak ve NBT özelliklerini stabilize etmek için çeşitli katkılar yanında $SrTiO_3$ -ST, $BaTiO_3$ -BT gibi seramik kompozisyonlarıyla oluşturulan katı çözeltiler ve bunların morfortropik faz sınırı (MFS) kompozisyonları üzerinde çalışılmaktadır (Krauss ve diğ., 2010; Su ve diğ., 2022; Wang ve diğ., 2021; Yang ve diğ., 2019). ST veya BT ile oluşturulan katı çözeltilerinde Sr^{2+} ve Ba^{2+} kristal kafesin A konumunda Bi^{3+} veya Na^+ iyon konumlarına yerleşmektedir (Berksoy-Yavuz ve diğ., 2024). NBT sisteminin ST ile alaşımlandırılması ilk defa Sakata ve Masuda (1974) tarafından yapılmış ve alaşımlandırma işleminin NBT sisteminin Curie sıcaklığını (T_c) düşürdüğü tespit edilmiştir (Acosta, Jo, Rödel, 2014). ST, oda sıcaklığında kübik perovskit yapıda lineer dielektrik olmakla birlikte oldukça düşük P_r ve çok yüksek dielektrik bozunma direnci (E_b) gibi özelliklere sahiptir. Literatürde gerçekleştirilen birçok çalışma ST seramiğinin NBT seramik matrisi için uygun bir katkı olduğunu göstermektedir. Bu alaşımlandırma işlemi uzun mesafeli ferroelektrik domain oluşumları engelleyerek, polar nano bölgeler (PNRs) meydana getirmektedir. Böylelikle etkili bir şekilde P_r azaltılırken oldukça yüksek doyum polarizasyonu (P_m) değerleri korunmaktadır (Hiruma ve diğ., 2008; Krauss ve diğ.,

2010; Wang ve diğ., 2021). Bununla birlikte, $NBT_{(1-x)}-ST_x$ kompozisyonlarında ST miktarına göre piezoelektrik gerinim davranışında iyileşme meydana gelmekte ve buna ek olarak elektriksel özellikler (dielektrik, piezoelektrik, ferroelektrik) de faz dönüşümlerinden etkilenmektedir (Liu, ve diğ., 2017c). Cao ve diğ. (2016) MFS sınırı civarı bir kompozisyon olan $0,75NBT-0,25ST$ için rombohedral $R3c$ ve psedokübik (Pc) simetrisinin oda sıcaklığında birlikte bulunduğunu saptamıştır.

NBT-ST bileşiminin stronsiyum (Sr) eksikliğine bağlı $[Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3]_{0,75}-[Sr_{1-x}TiO_{3-x}]_{0,25}-NBT-S_nT$ ($x=0,25$) reaksiyon denklemi uyarınca stokiyometrik olmayan NBT- S_nT kompozisyonun sentezlenmesi ve sentezlenen kompozisyona sinterleme yardımcısı CuO katkısı eklenmesiyle sinterleme sıcaklıklarına bağlı olarak özelliklerinin incelenmesi literatürde daha önce ele alınmamıştır. Bu çalışmada, stokiyometrik olmayan NBT- S_nT seramiğine katılan CuO sinterleme yardımcısının seramik kompozisyonunun faz, mikroyapı, yoğunluk ve elektriksel özellikleri üzerine etkileri incelenmiş ve bulgulara yer verilerek tartışılmıştır.

3. Yöntem

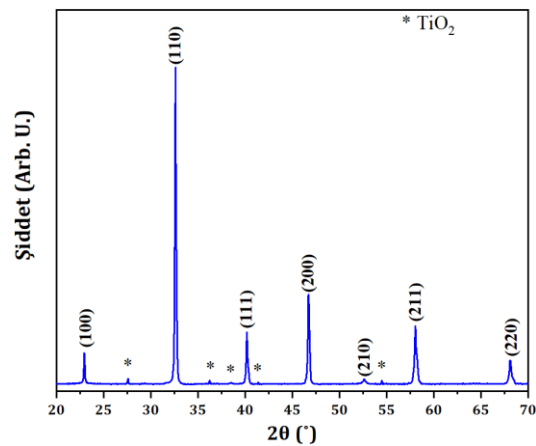
Seramik tozlarının üretiminde Na_2CO_3 (Across Organics, >%98), Bi_2O_3 (Alfa Aesar, %98,5), $SrCO_3$ (Sigma Aldrich >%98), TiO_2 (Alfa Aesar, Rutil %99,5) başlangıç tozları kullanılmıştır. Başlangıç tozları $[Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3]_{0,75}[Sr_{0,75}TiO_{2,75}]_{0,25}-NBT-S_nT$ formülüne göre tartılarak gezegensel değirmende 300rpm hızında 4 saat öğütülmüştür. Takiben tozlar kurutulurak katı hal kalsinasyon yöntemi ile 950 °C'de 4 saat süre ile sentezlenmiştir. Kalsine edilen tozlar, eşit ağırlıklara ayrılmış ve %0-1,5 aralığında değişen mol oranlarında sinterleme yardımcısı CuO (Sigma Aldrich, >%99,0) ile katılandırılmıştır. Polimerik bağlayıcı eklenmesi ve granülasyon işlemi takiben NBT- $S_nT+yCuO$ seramik tozlarından tek eksenli pres yardımıyla 100 MPa basınç altında 16 mm çaplı peletler üretilmiştir. Seramiklerin sinterleme işlemi 5°C/dakika ısıtma hızıyla ulaşılan 1175°C- 1250°C sıcaklıkları arasında 3 saat olmak üzere alümina pota içerisinde normal atmosferik koşullarda ve kamara tipi fırında gerçekleştirilmiştir. NBT- S_nT stok tozuna ve sinterlenmiş NBT- $S_nT+yCuO$ seramiklerine X-ışını kırınım (XRD) yöntemiyle faz analizleri, Bruker D8 Advance difraktometre cihazında (Bruker AXS GmbH) $Cu-K_{\alpha}$ radyasyonu kullanılarak $2\theta=20^{\circ}-70^{\circ}$ arasında uygulanmıştır. Parlatılan ve termal olarak dağlanan (900°C'de 30 dakika süreyle) seramiklerin kesit yüzeylerinin mikroyapı analizleri taramalı elektron mikroskobuyla (SEM, Philips XL30 FEI Co., USA) gerçekleştirilmiştir. Farklı sinterleme sıcaklıkları için NBT- $S_nT+yCuO$ seramiklerinin yoğunlukları Arşimet yöntemi ile belirlenmiştir. Dielektrik özelliklerin tespiti öncesinde sinterlenmiş seramikler yüzeyleri parlatılarak paralel hale getirilmiş ve gümüş elektrot pasta (ESL, 9910-C) uygulanarak 600 °C'de 30 dakika

süreyle fırınlanmıştır. Numunelerin oda sıcaklığındaki kapasitans ve dielektrik kayıp ($\tan \delta$) ölçümleri LCR-metre cihazında (Hi-Tester 3532-50, Hioki) farklı frekanslarda ($f=1, 10$ ve 100 kHz) alınmış ve 10 kHz frekansı için oda sıcaklığında dielektrik sabitleri (K) hesaplanmıştır. Sıcaklığa bağlı C ve $\tan \delta$ ölçümleri farklı frekanslarda ($f=1, 10$ ve 100 kHz) $25^{\circ}C$ ile $500^{\circ}C$ arasında, $2^{\circ}C/dakika$ ısıtma hızıyla LCR metre kullanılarak yapılmıştır. Elde edilen veriler kullanılarak her bir sıcaklık için K sabiti hesaplanmış ve dielektrik davranış karakterize edilmiştir. NBT- $S_nT+yCuO$ seramiklerine ait elektrik alan etkili polarizasyon ($P-E$) ve birim şekil değişimi ölçümleri ($S-E$), Precision LC (Radiant-ABD) cihazında 1 Hz frekansında 50 kV/cm elektrik alan (E) altında gerçekleştirilmiştir. Doyum polarizasyonu (P_m), kalıcı polarizasyon (P_r), zorlayıcı elektrik alan (E_c) ve doyum birim şekil değişimi (%S) bu ölçüm verilerinden elde edilmiştir. Akım-voltaj ($I-V$) davranışı ise Precision LC (Radiant-ABD) cihazı kullanılarak yine 1 Hz frekansında saptanmıştır. Bu çalışmada, araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

4. Bulgular ve Tartışma

4.1. Faz Analizi ve Yapısal Karakterizasyon

NBT- S_nT tozunun $950^{\circ}C$ 'de 4 saat kalsinasyon işlemi sonrası XRD analizi ile belirlenen faz bileşimi Şekil 1'de verilmiştir. NBT saf halde $R3c$ rombohedral simetrisinde, ST ise kübik perovskit yapıdadır (Cui ve diğ., 2017; Malathi, Devi, Kumar, Vithal ve Prasad, 2013). NBT seramiklerinin ST ile alaşımlandırılması kristal simetrisini etkilemekte ve buna bağlı olarak molce $0,24$ ST oranı itibariyle rombohedral simetri baskılanarak psedokübik yapı meydana gelmektedir (Park ve Hong, 1997).

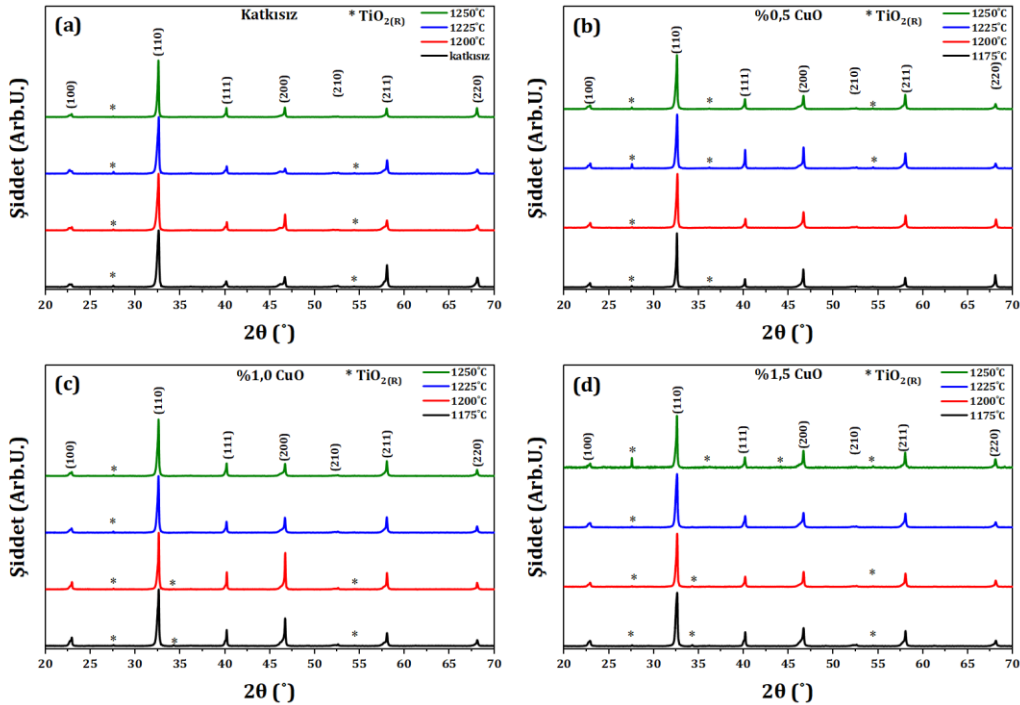


Şekil 1. 950 °C'de 4 saat kalsine edilmiş NBT- S_nT tozunun kırınım deseni.

Gerek (111) gerekse de (200) düzlemlerine ait kırınım pikleri incelendiğinde rombohedral ve tetragonal fazlardan kaynaklı bir ayrışma bulgusunun saptanmaması, sentez işlemi sonrası yapının psedokübik faza ait olduğuna işaret etmekte ve

psedokübik NBT (JCPDS 01-089-3109 pdf) katı eriyiği ile kırınım desenleri benzeşmektedir. Bu durum perovskit yapının A konumunda meydana gelen katyon ve yüzey merkezlerdeki oksijen alt kafesinde ortaya çıkan oksijen boşlukları oluşumundan kaynaklanmaktadır (Lou, Yin, Duan, Cao ve Yin, 2018). Sr^{2+} iyonu ana NBT birim hücrelerinde tamamen çözünerek NBT- Sr_nT fazının oluşumunu sağlamış ancak stokiometrik olmayan kompozisyon nedeniyle oldukça düşük oranda TiO_2 (rutil) ikincil faz varlığı tespit edilmiştir. Molce değişen miktarlarda CuO ilavesinin ardından farklı sıcaklıklarda (1175 °C, 1200 °C, 1225 °C, 1250 °C) sinterlenen numunelere ait kırınım sonuçları her bir katkı oranı için Şekil 2’de verilmiştir. Tüm sinterleme sıcaklıklarında, stokiometrik olmayan kompozisyon nedeniyle TiO_2 varlığı gözlenmekle

birlikte, $2\theta \approx 27^\circ$ civarındaki ana pik şiddeti oldukça düşüktür ve perovskit yapı oluşumunu etkilememektedir. Şekil 1’de verilen kalsinasyon sonucu ile benzer şekilde tüm kompozisyonlar ve sinterleme sıcaklıkları için (111) düzlemlerinde $R3c$ simetrisine işaret eden bir pik ayrışması mevcut değildir. Öte yandan tetragonal simetriyi ($P4mm$) işaret eden $(001)_T/(100)_T$ ve $(002)_T/(200)_T$ pik ayrışmaları $22,5-23^\circ$ ile $46-47^\circ$ kırınım açısı aralıklarında gözlenmektedir. $(200)_T$ düzleminin kırınım piki daha şiddetli kırınım oluşturan $(200)_{pc}$ piki ile çakışma durumundadır. Ancak $(110)_T/(101)_T$ ve $(220)_T/(202)_T$ düzlemlerinde tetragonal simetriyi işaret eden belirgin bir ayrışma saptanmamıştır. Böylece, kristal fazın tetragonal simetriyi de barındıran psedokübik yapıca zengin olduğu anlaşılmaktadır (He ve diğ., 2020).



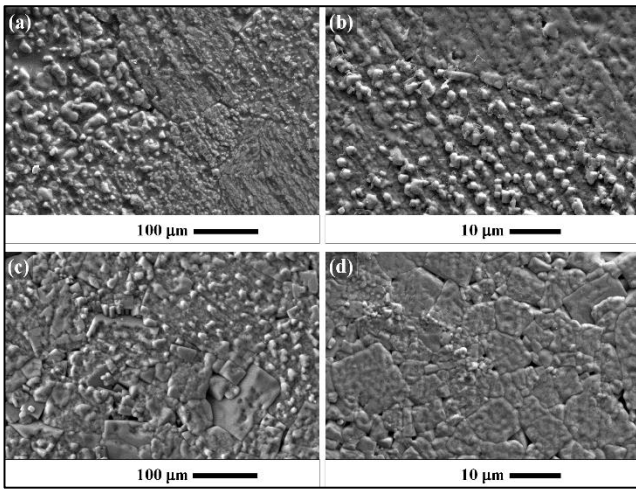
Şekil 2. Farklı sıcaklıklarda sinterlenen NBT- $\text{Sr}_n\text{T}+y\text{CuO}$ seramiklerinin kıyaslamalı XRD kırınım desenleri, (a) $y=0$, (b) $y=0,5$, (c) $y=1,0$, (d) $y=1,5$.

Bununla birlikte artan CuO katkı oranına bağlı olarak sinterleme sonrası herhangi bir CuO kalıntı faz varlığı bulgusuna rastlanmamaktadır. Sinterleme yardımcısı CuO katkısı perovskit fazının oluşumunu etkilememiş fakat JCPDS kırınımına göre pik pozisyonları yüksek açı değerlerine doğru $\approx 0,02^\circ$ mertebesinde kaymıştır. Bu durumun Cu^{2+} iyonunun perovskit birim hücrelerinin B konuma girmesi sonucu düzlemler arası mesafeyi değiştirmesinden kaynaklanması muhtemeldir.

Farklı oranlarda CuO katkısı içeren seramiklerin yoğunluklarının sinterleme sıcaklıklarına göre değişimi Arşimet yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Artan sinterleme sıcaklığı ile ölçülen yoğunluk değerlerinde tüm CuO katkı oranlarında gözenekliliğin artmasına

bağlı olarak azalma söz konusudur. Bununla birlikte, molce %0,5 CuO katkılı seramiklere uygulanan tüm sinterleme sıcaklıkları için diğer katkı oranlarına göre daha yüksek yoğunluklar elde edilmiştir. 1175°C, 1200°C, 1225°C ve 1250 C’de 3 saat sinterlenmiş %0,5 CuO katkılı seramiklerin yoğunlukları sırasıyla, 5,60, 5,65, 5,42 ve 5,39 g/cm³ olarak hesaplanmıştır. Bağlı yoğunluk dereceleri ise sırasıyla yaklaşık %97, %98, %94,2 ve %93,8 olmaktadır. CuO katkılmasının tane büyümesine yol açarak yoğunlaşma davranışını etkilemektedir. Bu durumun yoğunlaşma üzerindeki etkisi artan sinterleme sıcaklıkları ile daha belirginleşmekte ve artan sinterleme sıcaklığına bağlı olarak yoğunluk giderek düşmektedir. Şekil 3’te 1200 °C’de 3 saat sinterlenen %0-1,5 CuO katkılı seramiklerin

parlatılmış kırık kesit yüzeylerinin SEM mikrografları görülmektedir. Mikroyapı görüntülerinden, artan CuO oranıyla birlikte gözeneklilik daha belirginleşmeye başlamaktadır. Bu bulgunun artan CuO oranıyla azalan yoğunluk ölçümleri ile örtüştüğü görülmektedir. Sinterleme esnasında oluşan Na^+ ile Bi^{3+} boşlukları, Sr^{2+} iyon eksikliğinden kaynaklanan katyon boşlukları ve Cu^{2+} iyonlarının B konumuna yerleşmesi boşluk konsantrasyonuna ve benzer şekilde mikroyapı oluşumuna etki etmekte ve literatürde NBT-ST seramiklerine yapılan Fe_2O_3 katkısı sonucu Fe^{2+} iyonlarının etkileşimine benzerlik göstermektedir (Shi ve diğ., 2019). Bununla birlikte hata kimyası, mikroyapı özellikleri ve yoğunlaşma derecesi seramiklerin elektriksel özelliklerini belirlemektedir.

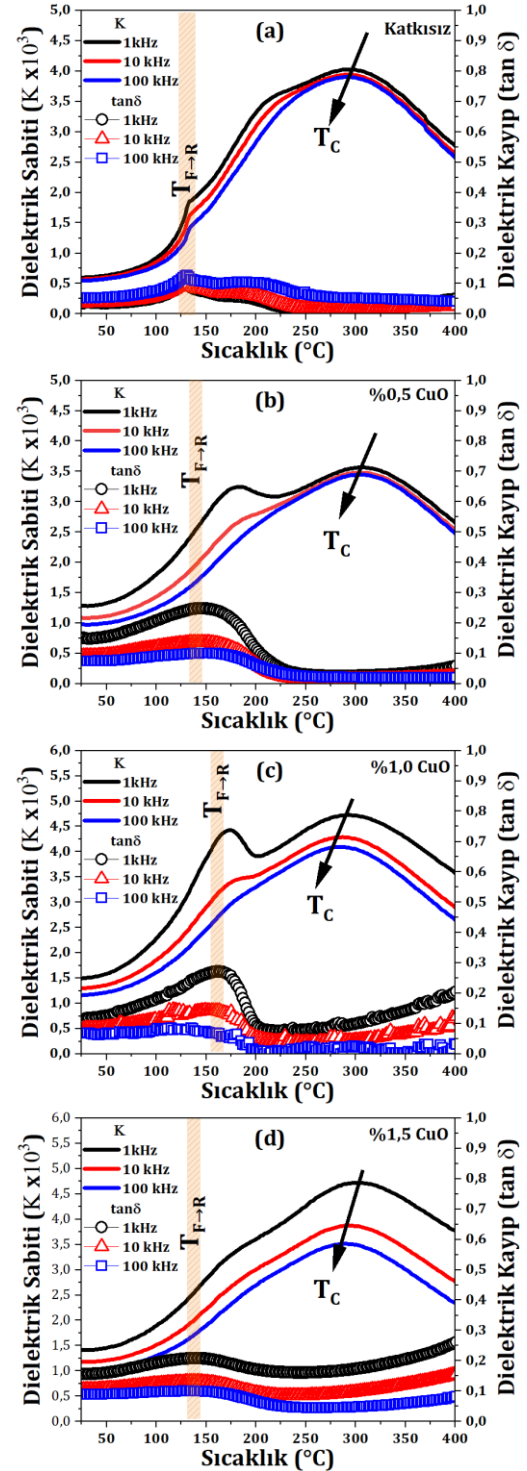


Şekil 3. 1200°C'de sinterlenen NBT- $\text{S}_n\text{T}+\text{yCuO}$ seramiklerinin parlatılmış ve termal dağılmış kesit görüntüleri, (a) $y=0$, (b) $y=0,5$, (c) $y=1,0$ ve (d) $y=1,5$.

4.2. Elektriksel Karakterizasyon

En yüksek yoğunlaşma miktarına 1200°C'de gerçekleştirilen sinterleme ile ulaşıldığından elektriksel özelliklerin karakterizasyonu bu numuneler üzerinde gerçekleştirilmiştir. Şekil 4, farklı CuO katkı oranlarında kutupsuz seramikler için LCR metre yardımıyla ısıtma sırasında değişen frekanslarda ($f = 1, 10$ ve 100 kHz) sıcaklığa (T) bağlı kapasitans ölçüm sonuçlarından hesaplanan dielektrik sabiti (K) ve dielektrik kayıp ($\tan \delta$) eğrilerini göstermektedir. Şekil 4(a-d)'de görülen K - T eğrilerinde, düşük ve yüksek sıcaklıkta olmak üzere iki farklı dielektrik anomali davranışı dikkat çekmektedir. Bu anomali davranışlarından düşük sıcaklıkta olan normal ferroelektrik (F)-relaksör ferroelektrik (RF) faz geçiş sıcaklığına ($T_{F \rightarrow R}$), yüksek sıcaklıktaki anomali ise paraelektrik faz geçişinin başladığı T_C sıcaklığına denk gelmektedir (Cross, 1987; Liu, ve diğ., 2017c; Weyland ve diğ., 2016). Bu türdeki bir davranış NBT esaslı katı çözeltilerinde çoğunlukla gözlemlenen bir durumdur ve polar nano bölgelerin varlığıyla (PNR) ilişkilidir. Tüm kompozisyonlarda K sabiti eğrisinin pik bölgesinde

genişleme ile birlikte artan frekanslarda T_C sıcaklığının değişimi; NBT- $\text{S}_n\text{T}+\text{yCuO}$ seramik kompozisyonun RF doğasına işaret etmektedir (Acosta ve diğ., 2014; Cao ve diğ., 2016; Cross, 1987; Liu, G. ve diğ., 2020a).

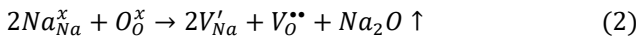
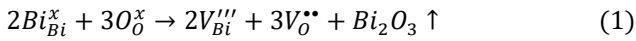


Şekil 4. Kutupsuz NBT- $\text{S}_n\text{T}+\text{yCuO}$ seramiklerinin farklı frekanslarda sıcaklığa bağlı K ve $\tan \delta$ davranışları, (a) $y=0$, (b) $y=0,5$, (c) $y=1,0$ ve (d) $y=1,5$.

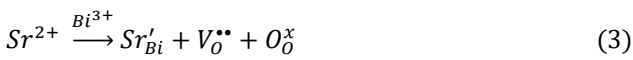
$T > T_{F \rightarrow R}$ sıcaklığından itibaren uzun mesafeli ferroelektrik düzenin yerini polar rombohedral $R3c$ ve

nonpolar tetragonal $P4bm$ bölgelere bırakması sonucu ergodik RF davranışı açığa çıkarmaktadır. T_C sıcaklığını aşan sıcaklıklarda ise paraelektrik faz geçişinin tamamlandığı Burns sıcaklığı (T_B) olarak adlandırılan sıcaklığa değin RF davranış devam etmektedir. $T_{F \rightarrow R}$ sıcaklığından daha düşük sıcaklık değerlerinde ise ergodik olmayan ve uzun mesafeli ferroelektrik domain dizilimi nedeniyle normal ferroelektrik davranış gözlenmekte (He ve diğ., 2020; Jo ve diğ., 2011; Jo, Daniels, Damjanovic, Kleemann ve Rödel, 2013) ve CuO oranına bağlı olarak $T_{F \rightarrow R}$ artmaktadır. NBT- S_r T+yCuO kompozisyonları için $T_{F \rightarrow R}$, K_{maks} ve T_C , değerleri ile oda sıcaklığındaki (25 °C) K ve $\tan \delta$ değerleri Tablo 1'de topluca verilmiştir.

NBT esaslı seramik sistemlerinin yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilen sinterleme süreçlerinde, A konumunu işgal eden katyonları içeren oksit bileşenlerin buharlaşması nedeniyle katyon (V_M'') ve oksijen boşlukları (V_O'') birlikte oluşmaktadır. NBT birim hücresinde A konumunda rasgele dizilime sahip Na^+ ve Bi^{3+} buharlaşmasına karşılık V_O'' kusur oluşumunu gösteren hata denklemleri Kröger-Vink notasyonuna göre Eşitlik 1 ve 2 ile ifade edilir (Gozuacik & Alkoy, 2024; Yang ve diğ., 2018):

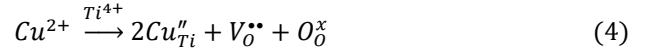


Hata reaksiyonları uyarınca sinterleme işlemi sırasında belirli bir oranda anyon ve katyon boşluklarının oluşması muhtemeldir. Katyon boşlukları genel itibariyle elektriksel iletim sürecinde potansiyel bir bariyer oluştururken oksijen boşlukları ise aksine iletkenliği kolaylaştırıcı bir etki yaratır (Gozuacik ve Alkoy, 2024). Bununla birlikte NBT kompozisyonuna perovskit hücre A konumuna yönelik alıcı katkı (Sr^{2+} , Ba^{2+} ve Ca^{2+} gibi) ile katı çözeltilerin oluşturulması sonucu meydana gelen V_O'' kusurunu gösteren Kröger-Vink notasyonlu hata denklemi ise Eşitlik 3 ile ifade edilir (Yang ve diğ., 2018):



Bununla birlikte bu çalışmada olduğu gibi A konumu stokiyometrik olmayan NBT-ST seramiklerinde oluşan katyon eksikliği yüksek hareketliliğe sahip oksijen boşluklarının oluşumunu tetiklemektedir (Frömling ve diğ., 2018). Öte yandan Sr^{2+} iyonlarının Bi^{3+} konumlarına yerleşmesi artık katyon yükü oluştururken aynı zamanda sinterleme esansında meydana gelen oksijen kayıpları neticesinde açığa çıkan V_O' ve V_O'' iyonize oksijen kusurları dielektrik davranışını etkilemektedir. (Malathi ve diğ., 2013). Ayrıca, CuO katkı miktarına paralel olarak Cu^{2+} iyonunun yapıya girerek B

konumuna yerleşmesi Eşitlik 4'te verilen hata denkleminde göre kusur oluşturabilmektedir:



Tüm bu mekanizmalar eşliğinde açığa çıkan karmaşık kusur kimyası ve meydana gelen oksijen boşlukları iletimi kolaylaştırarak özellikle %1,0 CuO katkısı itibariyle $\tan \delta$ değerlerini gerek oda sıcaklığında gerekse de yüksek sıcaklık bölgelerinde oldukça arttırmaktadır.

Normal ferroelektriklerde K - T ilişkisi T_C sıcaklığı üzerinde Curie-Weiss yasasına uygunluk sergilerken RF durumunda Curie-Weiss yasasından kuvvetli bir sapma söz konusudur (Bobrek ve diğ., 2021; Gupta, McQuade, Gibbons, Mardilovich, ve Cann, 2020). Bu sapma Eşitlik 5'te verilen Curie-Weiss yasasının bir formu olan Uchino-Nomura fonksiyonu (Uchino ve Nomura, 1982) ile tanımlanabilir:

$$\frac{1}{\epsilon_r} - \frac{1}{\epsilon_m} = \frac{(T-T_m)^\gamma}{C} \quad (5)$$

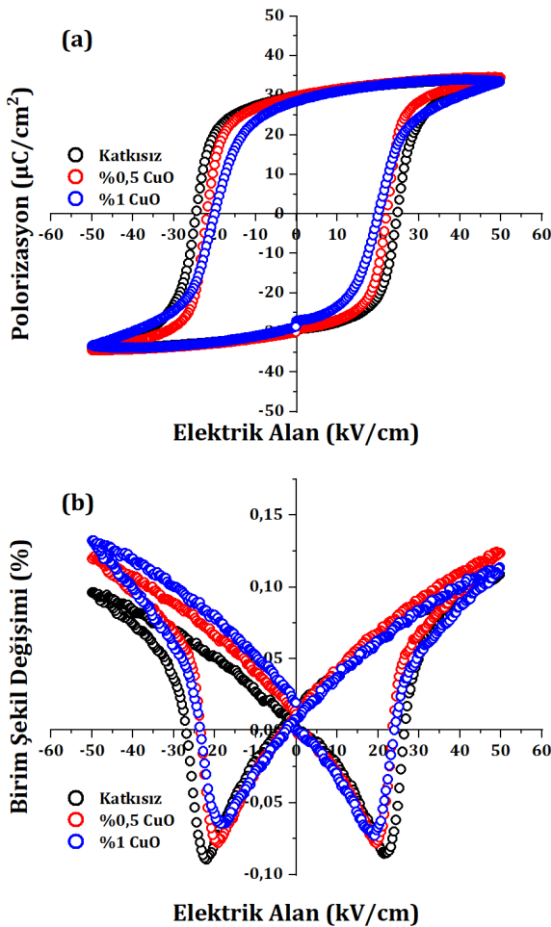
Burada ϵ_r ; $T > T_C$ sıcaklığındaki dielektrik sabitini, ϵ_m en yüksek dielektrik sabitini, T_m en yüksek dielektrik sabitinin (K_{maks}) gözlemlendiği sıcaklığı, γ yayınımsallık sabitini, C ise malzemeye özgü Curie sabitini ifade etmektedir. Normal ferroelektrik malzemeler için $\gamma=1$, relaksör ferroelektriklerde ise yayınımsal faz geçiş davranışından dolayı $\gamma=2$ kabul edilmektedir (Kaya, Menşur-Alkoy, Gürbüz, Öner, Alkoy, 2018). Eşitlik 5 yardımıyla 10 kHz frekans değeri için $\ln(1/\epsilon_r - 1/\epsilon_m)$ değerlerine karşın $\ln(T-T_m)$ değerleri grafiğinde görülen doğrusal eğrinin eğiminden faydalanarak her katkı oranı için γ sabiti hesaplanarak Tablo 1'de verilmiştir. Ayrıca C sabitleri ise ϵ_m/ϵ_r karşın $(T-T_m)^\gamma$ grafiği üzerinde çizilen doğrusal eğrinin eğiminden hesaplanarak Tablo 1'de tüm katkı oranları için verilmiştir. γ sabitinin tüm kompozisyonlarda $\gamma > 1,84$ olması kompozisyonun $T_{F \rightarrow R}$ itibariyle RF davranış sergilediği kanısını pekiştirmektedir.

Tablo 1. Farklı CuO katkı oranları ile 1200°C'de 3 saat sinterlenmiş seramiklerin dielektrik özellikleri.

Özellikler (10 kHz)	Molce CuO Katkısı			
	Katkısız	%0,5	%1,0	%1,5
$K(25^\circ C)$	571	1088	1301	1028
$\tan \delta(25^\circ C)$	0,04	0,09	0,09	0,11
$K_{maks}(T_C)$	3943	3481	4290	3873
$T_{F \rightarrow R}(^\circ C)$	131	137	149	139
$T_C(^\circ C)$	293	303	287	293
γ	1,92	1,99	1,85	1,84
$C(x10^7)$	6,54	9,57	5,87	5,84

Alan etkili polarizasyon (P) ölçümleri 50 kV/cm elektrik alan (E) altında 1 Hz frekansında ferroelektrik test cihazında alınmıştır. Ölçüm sonucu elde edilen P - E

eğrileri ile alan etkili birim şekil değişimi ($S-E$) grafikleri 1200 °C'de 3 saat sinterlenen NBT- S_n T+yCuO kompozisyonları için Şekil 5a ve b'de, verilmiştir. Kendinden kutuplu seramiklerde histerezis davranışı ferroelektrik domainlerin ve domain duvarlarının hareketiyle gerçekleşmektedir (Verma ve diğ., 2018). Tüm katkı oranları için seramiklere 10-50 kV/cm arasında A.C. alan uygulanarak ölçümler alınmış ve $y=0, 0,5$ ve $1,0$ mol oranlarında normal ferroelektrik davranışa işaret eden histerezis döngüleri elde edilmiş ve 50 kV/cm'e ait sonuçlar Şekil 5a'da görselleştirilmiştir.



Şekil 5. NBT- S_n T+yCuO seramiklerinin alan etkili, (a) $P-E$ ve (b) $S-E$ döngüleri.

Ferroelektrik bir malzemede polarizasyon doğrultusunun dönüşümü domainlerin varlığıyla ilişkilidir. Rombohedral simetrikli domainlerde 109° , 71° ve 180° domain duvar sınırları mevcut olmasına karşın tetragonal simetri yalnızca 90° ve 180° domain duvarlarına sahiptir. 90° domain dönüşümü, diğer açılar ile kıyaslandığında çok daha yüksek elektrik alanları gerektirmektedir (Kaya ve diğ., 2018). Bu nedenle sinterlenmiş seramiklerde bulunan tetragonal simetri E_c değerlerinin yükseltmiş olması muhtemeldir. Ayrıca, katyon ve oksijen boşluklarını içeren karmaşık noktasal kusurların varlığı katkısız seramiklerde domain duvar

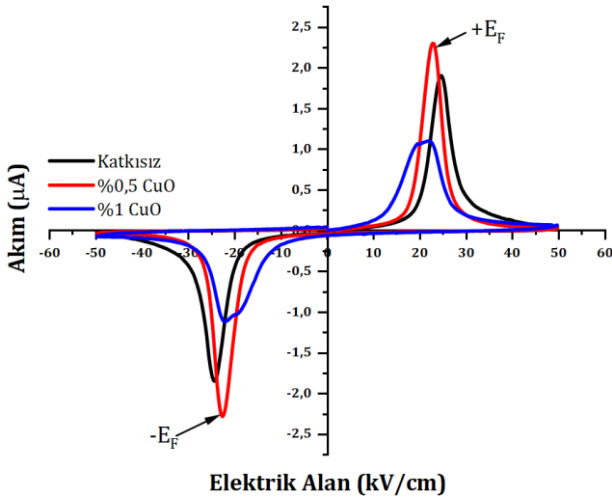
hareketini sınırlamış ve daha yüksek E_c 'ye sahip olmasına katkıda bulunmuştur. Artan katkı oranıyla birlikte, Eşitlik 4'te verilen hata denklemi uyarınca oksijen boşluk konsantrasyonu yükselmektedir. Artan $V_O^{\bullet\bullet}$ konsantrasyonu domain ve domain duvar hareketini kolaylaştırırken (Verma ve diğ., 2018) E_c değerlerini düşürmeye başlamıştır. Ancak %1,5 CuO katkı oranında histerezis eğrisi, artan kusur seviyelerinin yük taşınım mekanizmalarına katkıda bulunması nedeniyle yüksek iletkenlik davranışı sergilemiş ve $P_r > P_m$ durumu elde edilmiştir. Bu yüzden $P-E$ ve $S-E$ histerisiz eğrileri elde edilemediği için %1,5 CuO katkı oranı için Şekil 5'te gösterilmemiştir. Ölçümler sonucunda elde edilen P_m , P_r ve E_c değerleri ise Tablo 2'de ayrıca verilmiştir. Bununla birlikte NBT- S_n T+yCuO seramiklerinin yüksek P_m , P_r ve E_c değerleri ile sergilediği ferroelektrik karakter literatürde yapılmış diğer çalışmalarda bildirilen NBT esaslı seramiklerle benzeşmektedir (Berksoy-Yavuz ve diğ., 2022; Cao ve diğ., 2016; He ve diğ., 2020; Li ve diğ., 2016; Liu, G, ve diğ., 2020b; Malathi ve diğ., 2013). Piezoelektrik karakteri gösteren bipolar alan etkili birim şekil değişimi yüzdeleri 50 kV/cm alan değeri için Şekil 5b'de görülmektedir. Katkısız NBT- S_n T seramiklerinde büyük bir negatif %S değerine sahip kelebek şeklinde bir bipolar $S-E$ eğrisi meydana gelmiş olmakla birlikte bu durum ferroelektrik karakterdeki bir piezoelektrik özelliğe işaret etmektedir (Kim ve diğ., 2017; Liu ve diğ., 2017c; Liu, Shen, Zhai, 2019d). Artan CuO katkısına bağlı olarak negatif %S değeri azalırken, pozitif bölgedeki %S değerleri artmakta ve asimetri olmaktadır.

Tablo 2. NBT- S_n T+yCuO seramiklerinin 50 kV/cm alan etkisinde polarizasyon (P), % şekil değişimi (%S) ve depolarizasyon alanı (E_c) değerleri.

Özellikler	% Mol CuO Katkı			
	Katkısız	%0,5	%1,0	%1,5
P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	29,81	29,63	28,55	-
P_m ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	34,08	34,48	33,42	-
E_{+c} (kV/cm)	+24,98	+22,38	+20,41	29,48
E_{-c} (kV/cm)	-24,81	-22,08	-20,14	31,15
S(%)	0,109	0,124	0,132	0,087

Şekil 6 farklı CuO katkı oranları için alan etkili $I-V$ davranışı grafiğini göstermektedir. Şekil 6'ya göre, yüksek iletkenliğe sahip %1,5 CuO katkılı seramikler haricinde diğer NBT- S_n T+yCuO seramik kompozisyonları, elektrik alan etkisinde $+E_F$ ve $-E_F$ eşdeğer elektrik alan değerlerinde birbirine benzer iki akım piki oluşturmaktadır. Bu akım pik noktaları davranışsal olarak tipik ferroelektrik seramiklerde gözlemlenmekle birlikte $+E_F$ ile $-E_F$ noktaları ferroelektrik domainlerin elektrik alan etkisinde kutup yönlerini değiştirmekte olduğu göstermektedir. (Liu, ve diğ., 2017b; Liu, ve diğ., 2017c; Zou ve diğ., 2019). Bununla birlikte en keskin pik davranışı %0,5 CuO katkılı seramiklerde tespit edilmiştir. Ayrıca, hem $P-E$ ve $S-E$ eğrileri hem de $I-V$ davranışı birbiriyle uyumludur ve

tüm NBT-S_nT+yCuO kompozisyonlarının ferroelektrik karakterde olduğu sonucunu açıkça ortaya koymaktadır.



Şekil 6. NBT-SnT+yCuO seramiklerinin alan etkili I-V davranışı.

5. Sonuçlar

Stokiyometrik olmayan NBT-S_nT seramik kompozisyonu katı hal kalsinasyonu yöntemiyle ikincil faz olarak eser miktarda rutil (TiO₂) varlığında sentezlenmiştir. NBT-S_nT tozu psedokübik perovskit yapıdadır. Elde edilen stok tozuna farklı mol oranlarında CuO katkısı yapılarak 1175°-1250°C'de 3 saat süreyle gerçekleştirilen ısı işlemi ile NBT-S_nT+yCuO seramikleri elde edilmiştir. Sinterlenen seramiklerde ana faz psedokübik yapıya ait olmakla birlikte P4mm simetrisi varlığına dair pik ayrışmaları bulunmakta ve (200)_T düzlemi (200)_{pc} ile çakışmaktadır. Bununla birlikte (110)_T/(101)_T ve (220)_T/(202)_T düzlemlerine ait ayrışma bulgusu gözlenmediğinden tüm seramik kompozisyonlarının tetragonal fazı içeren psedokübik yapıca zengin olduğu belirlenmiştir.

Tüm kompozisyonlar için sıcaklığa bağlı dielektrik ölçüm sonuçlarında iki farklı anomali davranışı tespit edilmiştir. T_{F→R} ile gösterilen düşük sıcaklık anomalisi PNR'lerin ısı uyarımı neticesinde meydana gelmekte ve relaksör davranışın başladığı sıcaklığı göstermektedir. T_{F→R} sıcaklığı CuO oranına bağlı olarak yükselmektedir. Öte yandan, T_c ile gösterilen yüksek sıcaklık anomalisi paraelektrik faza geçişin başladığı sıcaklığı işaret etmektedir. Katyon (V_M'') ve oksijen boşlukları (V_O'') birbirini dengeleyecek şekilde yüksek sıcaklıkta sinterleme esnasında oluşmaktadır. Stokiyometrik olmayan kimi NBT-ST seramiklerinde, A konumunun katyon eksikliği yüksek hareketliliğe sahip ek oksijen boşlukları yaratması ve Sr²⁺ ile Cu²⁺ iyonlarının A konumuna yerleşmesi sonucu iyonize oksijen boşluklarının meydana gelmesi ile iletkenlik arttırmaktadır. Bu nedenle tan δ değerleri CuO oranıyla yükselmektedir. T_{F→R} sıcaklığı itibarıyla başlayan

ergodik relaksör davranışın derecesi ise yayınımsallık sabiti γ ile belirlenmiş ve en yüksek değer %0,5CuO katkısında elde edilmiştir.

Alan etkili P-E ve S-E eğrileri normal ferroelektrik davranışa işaret eden döngüler oluşturmaktadır. Tetragonal yapının varlığı 180° haricinde 90°'lik domain hareketini de gerektirmektedir. Diğer domain açılarına kıyasla 90°'lik domain dönüşümünün daha yüksek enerji gereksinimi ve karmaşık hata kimyası da fazladan domain hareketliliğine etkiye bulunduğundan tüm kompozisyonlarda yüksek E_c değerleri elde edilmektedir. %1,5 CuO katkılı seramiklerde kusur seviyelerinin yük taşıma mekanizmalarına katkıda bulunması yüksek iletkenlik davranışı ve kayıplı bir histeresis döngüsü oluşturmuştur. Katkısız, %0,5 ve %1 CuO katkılı seramiklerinde S-E eğrileri negatif (-) %S ve pozitif (+) %S pik konumlarına sahip standart ferroelektrik kelebek eğrisi oluşturmaktadır. Diğer taraftan, CuO katkı miktarına bağlı olarak negatif %S azalmakta ancak asimetri oluşumu açığa çıkmaktadır. I-V davranışı göz önüne alındığında NBT-S_nT+yCuO seramik kompozisyonlarının +E_F ve -E_F olmak üzere iki eşdeğer akım piki oluşturduğu saptanmıştır. Bu pik konumları S-E ve P-E eğrilerinde olduğu gibi ferroelektrik domain hareketliliğini kanıtlar niteliktedir.

Teşekkür

Bu çalışmadaki yapısal ve elektriksel karakterizasyonlara destek sağlayan Gebze Teknik Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümüne ve Piezoaygıtlar araştırma grubuna teşekkür ederiz.

Araştırmacıların Katkısı

Gülbeniz YALDIZ İNCE, deneylerin gerçekleştirilmesi, literatür araştırması, deney sonuçlarının analizi ve makale taslak yazımı; Mustafa Yunus KAYA, kavramsallaştırma, metodoloji, literatür araştırması, deney sonuçlarının analizi, yorumlanması, tartışılması, makalenin yazımı ve yazımın gözden geçirilmesi konularında katkı sağlamışlardır.

Çıkar Çatışması

Yazarlar tarafından herhangi bir çıkar çatışması beyan edilmemiştir.

Kaynaklar

Acosta, M., Jo, W., & Rödel, J. (2014). Temperature- and Frequency-Dependent Properties of the 0.75Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO₃-0.25SrTiO₃ Lead-Free Incipient Piezoceramic. *Journal of the American Ceramic Society*, 97(6), 1937-1943. doi: <https://doi.org/10.1111/jace.12884>

- Acosta, M., Novak, N., Rojas, V., Patel, S., Vaish, R., Koruza, J., Rossetti, G. A., Jr., & Rödel, J. (2017). BaTiO₃-based piezoelectrics: Fundamentals, current status, and perspectives. *Applied Physics Reviews*, 4(4). doi: <https://doi.org/10.1063/1.4990046>
- Ang, C., & Yu, Z. (2006). High, Purely Electrostrictive Strain in Lead-Free Dielectrics. *Advanced Materials*, 18(1), 103-106. doi: <https://doi.org/10.1002/adma.200500951>
- Berksoy-Yavuz, A., Kaya, M. Y., Avci, T., Cakirbas, G., & Menşur, E. (2022). Fabrication of 0.94NBT-0.06BT textured ceramics using plate-like NBT templates and their electrical properties. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 33(5), 2336-2349. doi: <https://doi.org/10.1007/s10854-021-07433-w>
- Berksoy-Yavuz, A., Kaya, M. Y., Yalcin, E., Gozuacik, N. K., & Mensur, E. (2024). Effect of texture on ultra-high strain behavior in eco-friendly NBT-0.25ST ceramics using NBT template. *Journal of the American Ceramic Society*, 107(8), 5502-5511. doi: <https://doi.org/10.1111/jace.19834>
- Bobrek, I., Berksoy-Yavuz, A., Kaya, M. Y., Alkoy, S., Okatan, M. B., Misirlioglu, I. B., & Mensur-Alkoy, E. (2021). Temperature Dependent Electrical and Electrocaloric Properties of Textured 0.72PMN-0.28PT Ceramics*. *Integrated Ferroelectrics*, 223(1), 214-227. doi: <https://doi.org/10.1080/10584587.2021.1964300>
- Cao, W. P., Li, W. L., Dai, X. F., Zhang, T. D., Sheng, J., Hou, Y. F., & Fei, W. D. (2016). Large electrocaloric response and high energy-storage properties over a broad temperature range in lead-free NBT-ST ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 36(3), 593-600. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.10.019>
- Cross, L. E. (1987). Relaxor ferroelectrics. *Ferroelectrics*, 76(1), 241-267. doi: <https://doi.org/10.1080/00150198708016945>
- Cui, C., Pu, Y., Gao, Z., Wan, J., Guo, Y., Hui, C., Wang, Y., & Cui, Y. (2017). Structure, dielectric and relaxor properties in lead-free ST-NBT ceramics for high energy storage applications. *Journal of Alloys and Compounds*, 711, 319-326. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.04.023>
- EU-Directive. (2003). 2002/96/EC Waste electrical and electronic equipment (WEEE). *Official Journal of the European Union L*, 37, 24-38.
- EU-Directive. (2011). Restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment (RoHS). *Official Journal of the European Union*, 2011/65/EU(88).
- Fan, P., Liu, K., Ma, W., Tan, H., Zhang, Q., Zhang, L., Zhou, C., Salamon, D., Zhang, S.-T., Zhang, Y., Nan, B., & Zhang, H. (2021). Progress and perspective of high strain NBT-based lead-free piezoceramics and multilayer actuators. *Journal of Materiomics*, 7(3), 508-544. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2020.11.009>
- Frömling, T., Steiner, S., Ayrikyan, A., Bremecker, D., Dürrschnabel, M., Molina-Luna, L., Kleebe, H.-J., Hutter, H., Webber, K. G., & Acosta, M. (2018). Designing properties of (Na_{1/2}Bi_x)TiO₃-based materials through A-site non-stoichiometry. *Journal of Materials Chemistry C*, 6(4), 738-744. doi: <https://doi.org/10.1039/C7TC03975A>
- Gao, X., Yang, J., Wu, J., Xin, X., Li, Z., Yuan, X., Shen, X., & Dong, S. (2020). Piezoelectric Actuators and Motors: Materials, Designs, and Applications. *Advanced Materials Technologies*, 5(1), 1900716. doi: <https://doi.org/10.1002/admt.201900716>
- Gozuacik, N. K., & Alkoy, S. (2024). Origin of ultrahigh field-induced strain in the Gd-doped 0.854Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃-0.12Bi_{0.5}K_{0.5}TiO₃-0.026BaTiO₃ ternary ceramic system. *Japanese Journal of Applied Physics*. doi: <https://doi.org/10.35848/1347-4065/ad7147>
- Gupta, S. K., McQuade, R., Gibbons, B., Mardilovich, P., & Cann, D. P. (2020). Electric field-induced strain in Sr(Hf_{0.5}Zr_{0.5})O₃-modified Bi_{0.5}(Na_{0.8}K_{0.2})_{0.5}TiO₃ piezoelectric ceramics. *Journal of Applied Physics*, 127(7). doi: <https://doi.org/10.1063/1.5132536>
- He, H., Lu, X., Li, M., Wang, Y., Li, Z., Lu, Z., & Lu, L. (2020). Thermal and compositional driven relaxor ferroelectric behaviours of lead-free Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃-SrTiO₃ ceramics. *Journal of Materials Chemistry C*, 8(7), 2411-2418. doi: <https://doi.org/10.1039/C9TC04864B>
- Hill, N. A. (2000). Why Are There so Few Magnetic Ferroelectrics? *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(29), 6694-6709. doi: <https://doi.org/10.1021/jp000114x>
- Hiruma, Y., Imai, Y., Watanabe, Y., Nagata, H., & Takenaka, T. (2008). Large electrostrain near the phase transition temperature of (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃-SrTiO₃ ferroelectric ceramics. *Applied Physics Letters*, 92(26). doi: <https://doi.org/10.1063/1.2955533>

- Jo, W., Daniels, J., Damjanovic, D., Kleemann, W., & Rödel, J. (2013). Two-stage processes of electrically induced-ferroelectric to relaxor transition in $0.94(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-}0.06\text{BaTiO}_3$. *Applied Physics Letters*, 102(19). doi: <https://doi.org/10.1063/1.4805360>
- Jo, W., Schaab, S., Sapper, E., Schmitt, L. A., Kleebe, H.-J., Bell, A. J., & Rödel, J. (2011). On the phase identity and its thermal evolution of lead free $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-}6\text{ mol}\%$ BaTiO_3 . *Journal of Applied Physics*, 110(7), 074106. doi: <https://doi.org/10.1063/1.3645054>
- Kaya, M. Y., Menşur-Alkoy, E., Gürbüz, A., Öner, M., & Alkoy, S. (2018). Influence of Compositional Variation on the Electrical Properties of $[\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3]\text{-}[\text{Pb}(\text{Zr, Ti})\text{O}_3]$ Ceramics and Their Transducer Application. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, 65(7), 1268-1277. doi: <https://doi.org/10.1109/TUFFC.2018.2829800>
- Kim, S., Choi, H., Han, S., Park, J. S., Lee, M. H., Song, T. K., Kim, M.-H., Do, D., & Kim, W.-J. (2017). A correlation between piezoelectric response and crystallographic structural parameter observed in lead-free $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-}x\text{SrTiO}_3$ piezoelectrics. *Journal of the European Ceramic Society*, 37(4), 1379-1386. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.11.023>
- Krauss, W., Schütz, D., Mautner, F. A., Feteira, A., & Reichmann, K. (2010). Piezoelectric properties and phase transition temperatures of the solid solution of $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-}x\text{SrTiO}_3$. *Journal of the European Ceramic Society*, 30(8), 1827-1832. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.02.001>
- Li, Q., Wang, J., Ma, Y., Ma, L., Dong, G., & Fan, H. (2016). Enhanced energy-storage performance and dielectric characterization of $0.94\text{ Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-}0.06\text{BaTiO}_3$ modified by CaZrO_3 . *Journal of Alloys and Compounds*, 663, 701-707. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.12.194>
- Liu^b, G., Dong, J., Zhang, L., Yan, Y., Jing, R., & Jin, L. (2020). Phase evolution in $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-}x\text{SrTiO}_3$ solid solutions: A study focusing on dielectric and ferroelectric characteristics. *Journal of Materiomics*, 6(4), 677-691. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jimat.2020.05.005>
- Liu^a, G., Dong, J., Zhang, L., Yu, L., Wei, F., Li, Y., Gao, J., Hu, J., Yan, Y., Li, Q., Yu, K., & Jin, L. (2020). $\text{Na}_{0.25}\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_{0.25}\text{TiO}_3$ relaxor ferroelectric ceramic with greatly enhanced electric storage property by a B-site ion doping. *Ceramics International*, 46(8, Part B), 11680-11688. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.01.199>
- Liu^b, X., Li, F., Li, P., Zhai, J., Shen, B., & Liu, B. (2017). Tuning the ferroelectric-relaxor transition temperature in NBT-based lead-free ceramics by Bi nonstoichiometry. *Journal of the European Ceramic Society*, 37(15), 4585-4595. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.05.042>
- Liu^a, X., Li, F., Zhai, J., Shen, B., Li, P., & Liu, B. (2017). Composition-induced structural transitions and enhanced strain response in nonstoichiometric NBT-based ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 100(8), 3636-3645. doi: <https://doi.org/10.1111/jace.14918>
- Liu^d, X., Shen, B., & Zhai, J. (2019). Designing novel sodium bismuth titanate lead-free incipient perovskite for piezoactuator applications. *Journal of the American Ceramic Society*, 102(11), 6751-6759. doi: <https://doi.org/10.1111/jace.16533>
- Liu^c, X., Zhai, J., Shen, B., Li, F., Zhang, Y., Li, P., & Liu, B. (2017). Electric-field-temperature phase diagram and electromechanical properties in lead-free $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ -based incipient piezoelectric ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 37(4), 1437-1447. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.12.020>
- Lou, G., Yin, Q., Duan, A., Cao, D., & Yin, X. (2018). Structure, dielectric properties and impedance analysis of lead-free $(1-x)\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-}x\text{SrTiO}_3$ ceramics. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29(8), 6283-6288. doi: <https://doi.org/10.1007/s10854-018-8607-1>
- Malathi, A. R., Devi, C. S., Kumar, G. S., Vithal, M., & Prasad, G. (2013). Dielectric relaxation in NBT-ST ceramic composite materials. *Ionics*, 19(12), 1751-1760. doi: <https://doi.org/10.1007/s11581-013-0921-2>
- Park, S.-E., & Hong, K. S. (1997). Variations of Structure and Dielectric Properties on Substituting A-site Cations for Sr^{2+} in $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$. *Journal of Materials Research*, 12(8), 2152-2157. doi: <https://doi.org/10.1557/JMR.1997.0288>
- Rahman, J. U., Hussain, A., Maqbool, A., Ryu, G. H., Song, T. K., Kim, W.-J., & Kim, M. H. (2014). Field induced strain response of lead-free BaZrO_3 -modified $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, 593, 97-102. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.01.031>

- Reichmann, K., Feteira, A., & Li, M. (2015). Bismuth Sodium Titanate Based Materials for Piezoelectric Actuators. *Materials*, 8(12), 8467-8495. doi: <https://doi.org/10.3390/ma8125469>
- Rödel, J., Jo, W., Seifert, K. T. P., Anton, E. M., Granzow, T., & Damjanovic, D. (2009). Perspective on the Development of Lead-free Piezoceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 92-6, 1153-1177. Doi: <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03061.x>
- Rödel, J., & Li, J.-F. (2018). Lead-free piezoceramics: Status and perspectives. *MRS Bulletin*, 43(8), 576-580. doi: <https://doi.org/10.1557/mrs.2018.181>
- Rödel, J., Webber, K. G., Dittmer, R., Jo, W., Kimura, M., & Damjanovic, D. (2015). Transferring lead-free piezoelectric ceramics into application. *Journal of the European Ceramic Society*, 35(6), 1659-1681. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.12.013>
- Saito, Y., Takao, H., Tani, T., Nonoyama, T., Takatori, K., Homma, T., Nagaya, T., & Nakamura, M. (2004). Lead-free piezoceramics. *Nature*, 432(7013), 84-87. doi: <https://doi.org/10.1038/nature03028>
- Sakata, K., & Masuda, Y. (1974). Ferroelectric and antiferroelectric properties of $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-SrTiO}_3$ solid solution ceramics. *Ferroelectrics*, 7(1), 347-349. doi: <https://doi.org/10.1080/00150197408238042>
- Shi, W., Zhang, L., Chen, P., Li, Y., Wang, Y., Liu, G., Yu, K., & Yan, Y. (2019). The ferroelectric, dielectric and energy storage properties of Pb-free $0.6\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-}0.4\text{SrTiO}_3$ bulk ceramics modified by Fe₂O₃. *Materials Research Express*, 6(8), 086329. doi: <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab25c7>
- Smolenskii, G., Isupov, V., Agranovskaya, A., & Krainik, N. (1961). New Ferroelectrics of Complex Composition IV. *Soviet Physics. Solid State*, 2, 2651-2654.
- Su, Q., Zhu, J., Ma, Z., Meng, X., Zhao, Y., Li, Y., & Hao, X. (2022). Enhanced energy-storage properties and charge-discharge performances in Sm^{3+} modified $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-SrTiO}_3$ lead-free relaxor ferroelectric ceramics. *Materials Research Bulletin*, 148, 111675. doi: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2021.111675>
- Uchino, K., & Nomura, S. (1982). Critical exponents of the dielectric constants in diffused-phase-transition crystals. *Ferroelectrics*, 44(1), 55-61. doi: <https://doi.org/10.1080/00150198208260644>
- Verma, A., Yadav, A. K., Kumar, S., Srihari, V., Rajput, P., Reddy, V. R., Jangir, R., Poshwal, H. K., Liu, S. W., Biring, S., & Sen, S. (2018). Increase in depolarization temperature and improvement in ferroelectric properties by V^{5+} doping in lead-free $0.94(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-}0.06\text{BaTiO}_3$ ceramics. *Journal of Applied Physics*, 123(22). doi: <https://doi.org/10.1063/1.5036927>
- Wang, M., Feng, Q., Wei, Y., Luo, N., Yuan, C., Zhou, C., Fujita, T., Xu, J., & Chen, G. (2021). Relaxor ferroelectric $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-Sr}0.7\text{Nd}_{0.2}\text{TiO}_3$ ceramics with high energy storage density and excellent stability under a low electric field. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 157, 110209. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2021.110209>
- Weyland, F., Acosta, M., Koruza, J., Breckner, P., Rödel, J., & Novak, N. (2016). Criticality: Concept to Enhance the Piezoelectric and Electrocaloric Properties of Ferroelectrics. *Advanced Functional Materials*, 26(40), 7326-7333. doi: <https://doi.org/10.1002/adfm.201602368>
- Yang, F., Li, M., Li, L., Wu, P., Pradal-Velázquez, E., & Sinclair, D. C. (2018). Defect chemistry and electrical properties of sodium bismuth titanate perovskite. *Journal of Materials Chemistry A*, 6(13), 5243-5254. doi: <https://doi.org/10.1039/C7TA09245H>
- Yang, Y., Wang, H., Bi, L., Zheng, Q., Fan, G., Jie, W., & Lin, D. (2019). High energy storage density and discharging efficiency in $\text{La}^{3+}/\text{Nb}^{5+}$ -co-substituted $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 39(10), 3051-3056. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.04.031>
- Zou, K., Dan, Y., Xu, H., Zhang, Q., Lu, Y., Huang, H., & He, Y. (2019). Recent advances in lead-free dielectric materials for energy storage. *Materials Research Bulletin*, 113, 190-201. doi: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2019.02.002>