

BNT-BKT-BT Kurşunsuz Piezoelektriklerde B₂O₃ ve Nb₂O₅ İlavesinin Elektriksel Özelliklere Etkisi

Metin ÖZGÜL^{1,*}, Samet ABBAK²

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

²Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Afyonkarahisar, Türkiye

*İletişimden sorumlu yazar

E-mail:¹ metinozgul@aku.edu.tr ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-4273-5868>

E-mail:² sabbak@aku.edu.tr ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-6140-7934>

Geliş Tarihi: 27.08.2019; Kabul Tarihi: 15.09.2019

Öz

Anahtar kelimeler
Kurşunsuz
Piezoelektrik; BNT-BKT-
BT; Bor; Niyobyum;
Dielektrik Sabiti;
Ferroelektrik
Histeresiz; Donör

Bu çalışmada, molce %1 Nb ve %1 B katkılı 0.854(Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃)-0.12(Bi_{0.5}K_{0.5}TiO₃)-0.026(BaTiO₃) (BNKBT) piezoelektrik seramikler yüksek saflıkta oksit tozların katı-hal reaksiyonu ile üretilmiştir. Tozların faz oluşumu X-ışını kırınımı (XRD) ile belirlenmiştir. Belirlenen kompozisyonlara sahip tozlardan hidrolik pres (ön şekillendirme) ve soğuk izostatik presleme (CIP) ile disk şeklinde numuneler hazırlanmıştır. Numuneler bağlayıcı giderme işleminin ardından 1150°C sıcaklıkta 12 saat süreyle hava ortamında sinterlenmiştir. Seramiklerin sinterleme işlemi sonrası yoğunlukları Arşimet yöntemiyle ölçülmüştür. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile mikroyapı incelemesi ve elektriksel ölçümler için numuneler altın (Au) kaplanmıştır. Tüm numunelerin dielektrik (ϵ_r , $\tan\delta$), piezoelektrik (d_{33}) ve ferroelektrik (P-E histeresiz döngüsü) özellikleri ölçülmüş ve karşılaştırılmıştır.

Influence of B₂O₃ and Nb₂O₅ Addition on Electrical Properties in BNT-BKT-BT Lead-free Piezoelectrics

Abstract

Keywords
Lead-free Piezoelectric;
BNT-BKT-BT; Boron;
Niobium; Dielectric
Constant; Ferroelectric
Hysteresis; Donor

In this study, 1 mol % Nb and 1 mol % B doped 0.854(Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃)-0.12(Bi_{0.5}K_{0.5}TiO₃)-0.026(BaTiO₃) (BNKBT) piezoelectric ceramics were produced by solid-state reaction of high purity oxide powders. Phase formation of the powders was determined by X-ray diffraction (XRD). Disc shaped samples were prepared from powders with proper composition by hydraulic press (pre-forming) and cold isostatic press (CIP). Following the binder burn out process, shaped samples were sintered for 12 hours at 1150°C in air. Density values of the sintered ceramics were measured by the Archimedes method. All samples were coated with gold (Au) for SEM microstructure investigation and electrical measurements. Dielectric (ϵ_r , $\tan\delta$), piezoelectric (d_{33}) and ferroelectric (P-E hysteresis loop) properties of all samples were measured and compared.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Giriş

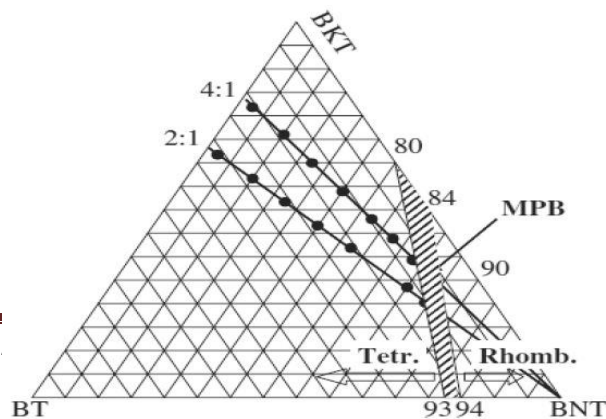
Piezoseramik pazarında baskın olan kurşun esaslı bileşiklerin yerini alması için kurşunsuz malzemeler üzerine yoğun bir araştırma yapılmaktadır. Kurşunsuz piezoseramiklerin birtakım ticari uygulamalarda kullanımı mümkün olsa da henüz endüstride tercih edilen malzemeler olamamıştır.

Buna karşın, uzun yıllardır yapılan çalışmalar piezoseramiklerin daha iyi anlaşılmasını ve gelecek vadede pek çok kurşunsuz piezoelektrik malzemenin keşfedilmesini sağlamıştır (Hong et al. 2016). Bu malzemeler arasında Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃ (BNT) esaslı bileşikler önemli bir yer tutmaktadır ve 1961 yılında Smolenskii ve arkadaşları tarafından keşfedilmiştir (Xu et al. 2011).

BNT seramikler, yüksek koersif alan (E_c) ve elektriksel iletkenlikleri nedeniyle kutuplanması zor malzemelerdir. Bu nedenle özellikle morfortropik faz sınırı (MFS) kompozisyonlarına sahip $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ – $BaTiO_3$ (BNT–BT), $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ – $Bi_{0.5}K_{0.5}TiO_3$ (BNT–BKT), $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ – $SrTiO_3$ (BNT–ST) gibi BNT esaslı sistemler geliştirilmiş ve elektriksel dirençle birlikte piezoelektrik özellikler de büyük ölçüde iyileştirilmiştir (Xu *et al.* 2011).

Bu sistemlerin yanında $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ – $Bi_{0.5}Li_{0.5}TiO_3$ – $Bi_{0.5}K_{0.5}TiO_3$ (BNT–BLT–BKT), $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ – $Bi_{0.5}K_{0.5}TiO_3$ – $BaTiO_3$ (BNT–BKT–BT) gibi bazı üçlü katı çözeltilerde daha üstün özellikler elde edildiği görülmüştür. Bu üçlü sistemler arasında BNT–BKT–BT katı çözeltisi, BNT esaslı ikili sistemlere kıyasla daha yüksek piezoelektrik etki ve çalışma sıcaklığı gibi avantajları nedeniyle dikkat çekmektedir (Xu *et al.* 2011). Nagata *et al.* (2003) çalışmasında yüksek Curie sıcaklığı (T_c) ve piezoelektrik sabitine (d_{33}) sahip BNT-BKT-BT seramikler rapor edilmiştir. Bu üçlü sistemin bir diğer avantajı da MFS kompozisyonunun faz diyagramında bir bölgeyi kapsamaması ve farklı MFS kompozisyonları ile özelliklerin hedeflenen uygulamalara göre ayarlanabilmesidir. Örneğin, MFS'nin rombohedral bölgeye yakın tarafında daha yüksek E_c ve P_r ; tetragonal bölgeye yakın kompozisyonlarda ise daha yüksek dielektrik sabiti (ϵ_r) elde edilebilmektedir (Shieh *et al.* 2010). Şekil 1'de BNT–BKT–BT katı çözeltisinin MFS kompozisyonunun da gösterildiği faz diyagramı yer almaktadır.

BNT–BKT–BT katı çözeltisi üzerine yapılan çalışmalarda, 0,854 ($Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$) – 0,12 ($Bi_{0.5}K_{0.5}TiO_3$) – 0,026 ($BaTiO_3$) (BNKBT) seramiklerin diğer MFS kompozisyonlarına sahip seramiklerden



Şekil 1. BNT-BKT-BT üçlü sistemine ait faz diyagramı (Makiuchi *et al.* 2005).

daha üstün özellikler gösterdiği görülmüştür (Shieh *et al.* 2007). Obilor *et al.* (2018)'e göre aynı kompozisyona yapılan Nb katkısı elektromekanik özelliklerin termal kararlılığını ve ünipolar (tek kutuplu) polarizasyon kabiliyetini iyileştirmiştir. Ge *et al.* (2017) çalışmasında ise La ve Nb donör katkılarıyla E_c değerinde önemli düşüş sağlandığı görülmüştür. MFS kompozisyonuna sahip BNT-BT ikili sisteminde yapılan bir çalışmayla bor (B) katkısının piezoelektrik ve dielektrik özellikleri önemli ölçüde artırdığı rapor edilmiştir (Ozgul and Kucuk 2016). Bu çalışmada BNKBT seramiklere molce %1 B ve %1 Nb katılarak dielektrik, piezoelektrik ve ferroelektrik özelliklere etkileri incelenmiştir.

2. Materyal ve Metot

Morfortropik faz sınırı (MFS) kompozisyonuna sahip 0.854 ($Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$) – 0.12 ($Bi_{0.5}K_{0.5}TiO_3$) – 0.026 ($BaTiO_3$) (BNKBT) seramikler yüksek saflıkta oksit ve karbonat başlangıç hammaddeleri kullanılarak hazırlanmıştır. Stokiyometriye uygun olarak tartılan Bi_2O_3 (% 99.9, Sigma-Aldrich), Na_2CO_3 (% 99.9 Merck), K_2CO_3 (% 99+, Sigma-Aldrich) $BaCO_3$ (% 99, Sigma-Aldrich), TiO_2 (% 99.8, Sigma-Aldrich), B_2O_3 (% 99.98, Alfa Aesar) ve Nb_2O_5 (% 99.9, Sigma-Aldrich) başlangıç hammaddeleri 3 mm çapındaki stabilize zirkonya bilyeler ve etanol ortamında bilyeli değirmende 24 saat öğütme-karıştırma işlemine tabi tutulmuştur. Etüvde $105^\circ C$ sıcaklıkta 3 saat süreyle kurutulan tozlar kalsinasyon işlemi için $950^\circ C$ 'ye ayarlanan fırında 4 saat bekletilmiştir. X-ışınları kırınımı (XRD) analizi ile tek fazlı yapıya sahip olduğu tespit edilen kalsine BNKBT ve %1 mol Nb katkılı BNKBT (BNKBT-Nb) tozları, %1 mol B ilave edildikten sonra aynı koşullarda ikinci kez öğütülmüştür. Üretilen tozlara ait kompozisyonlar Çizelge 1'de verilmiştir. Şekillendirme aşamasından önce bağlayıcı olarak %5 oranında polivinil alkol (PVA) ilave edilmiştir. Tek eksenli ve soğuk izostatik presleme (CIP) işlemleriyle üretilen numuneler bağlayıcı giderme ($600^\circ C$ -3 saat) işleminden sonra $1150^\circ C$ sıcaklıkta 12 saat sinterlenmiştir (Ozgul and Kucuk 2016). Arşimet tekniği (ASTM C373) kullanılarak yoğunluk ölçümleri gerçekleştirilmiş,

XRD analizi (BRUKER D8 ADVANCED) ile sinterleme sonrası faz oluşumları tespit edilmiştir. Elektriksel ölçümler için parlatılan numune yüzeyleri buhar çöktürme (sputtering) tekniği ile altın (Au) ile kaplanmıştır. Kırık yüzeyden mikroyapı incelemesi LEO 1430vp marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile gerçekleştirilmiştir. Oda sıcaklığında kapasitans (C) ve dielektrik kayıp ($\tan \delta$) ölçümleri 1 kHz frekansta LCR-metre (INSTEK LCR-816) ile alınmış, ardından piezoelektrik özelliklerin belirlenmesi için tüm numuneler silikon yağ banyosu içerisinde oda sıcaklığında kutuplanmıştır. Yüksek voltaj kaynağı cihazı (TREK MODEL 610 E, LOCKPORT, NY) kullanılarak 5 dakika süresince 45 kV/cm DC elektrik alan altında kutuplanan numunelerin piezo test cihazı (APC YE2730A d_{33} METER) ile piezoelektrik katsayıları (d_{33}) ölçülmüştür. Ferroelektrik özellik ölçümleri numunelere düşükten yükseğe artırılan miktarlarda bipolar (çift kutuplu) elektrik alan 1 Hz frekansta Radiant Technologies Precision LC cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

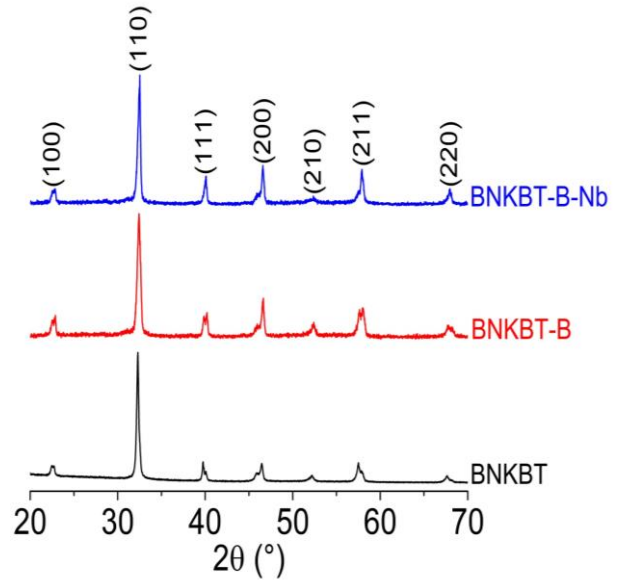
Çizelge 1. Katkısız ve katkılı BNKBT numune bileşimleri.

Kısaltma	Bileşim
BNKBT	$0.854(Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3) - 0.12(Bi_{0.5}K_{0.5}TiO_3) - 0.026(BaTiO_3)$
BNKBT-B	$0.854(Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3) - 0.12(Bi_{0.5}K_{0.5}TiO_3) - 0.026(BaTiO_3) + \%1 \text{ mol B}$
BNKBT-Nb-B	$0.854(Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3) - 0.12(Bi_{0.5}K_{0.5}TiO_3) - 0.026(BaTiO_3) + \%1 \text{ mol B} + \%1 \text{ mol Nb}$

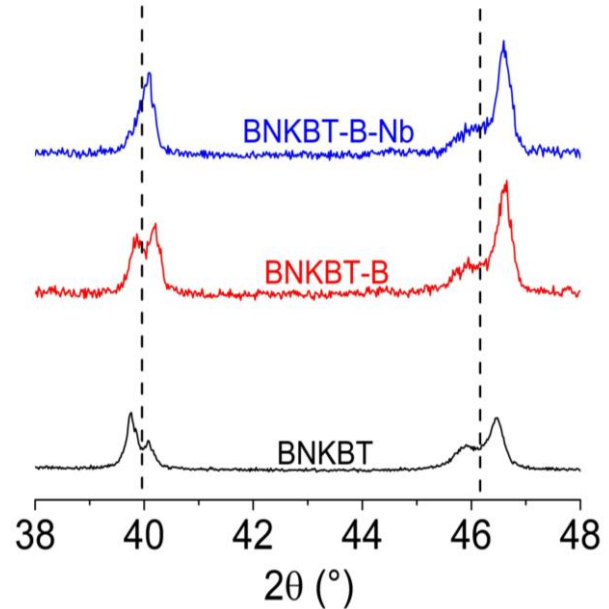
3. Bulgular

Şekil 1 (a) ve (b)'de katkısız ve katkılı $0.854(Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3) - 0.12(Bi_{0.5}K_{0.5}TiO_3) - 0.026(BaTiO_3)$ (BNKBT) seramiklerin oda sıcaklığındaki sırasıyla $2\theta=20-70^\circ$ ve $38-48^\circ$ aralığında genişletilmiş XRD paternleri verilmiştir. Tüm örnekler perovskit yapı ile uyumlu ve herhangi bir ikincil faz görülmemektedir. Ayrıca 2θ değerinin yaklaşık 40° ve 46° olduğu piklerdeki ayrışmalar üretilen örneklerin MFS bileşimine sahip olduğunu göstermektedir (Xu *et al.* 2016). Katkısız ve yalnız B katkılı seramiklerde belirgin olarak her iki pik pozisyonlarında da pik ayrışması görülmektedir. B ve Nb birlikte katıldığında ise (111) pikinin birleşmesiyle MFS kompozisyonundan tetragonale doğru bir değişim görülmektedir.

Şekil 2'de katkısız ve katkılı BNKBT seramiklerin kırık yüzeylerinden alınan taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri verilmiştir. Tüm örneklerin tane şekli bakımından benzer ve ortalama tane boyutu yakın bir mikroyapıya sahip olmalarının yanında herhangi bir ikincil faz bulunmadığı görülmektedir.



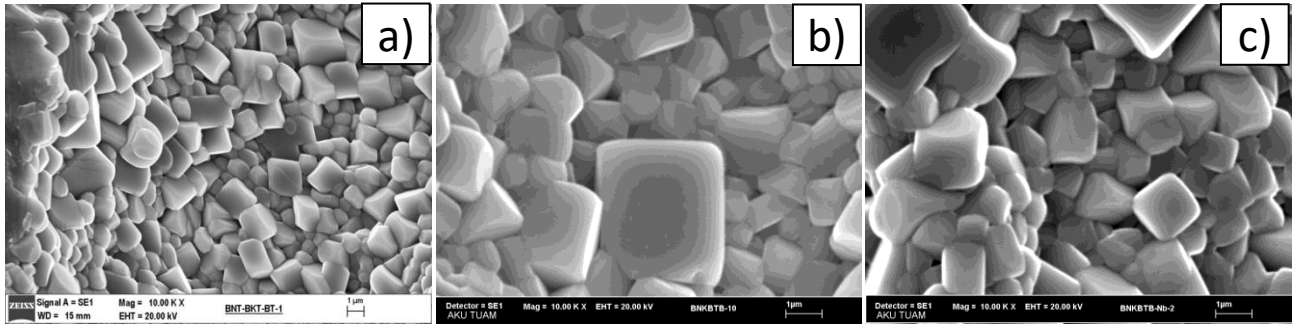
(a)



(b)

Şekil 1. BNKBT, BNKBT-B ve BNKBT-B-Nb seramiklerin XRD analizi sonuçları; a) $2\theta=20-70^\circ$ b) $2\theta=38-48^\circ$.

Katkısız BNKBT seramiklerde en yüksek bulk yoğunluk değerine (ρ) ulaşıldığı, BNKBT-B-Nb bileşimine sahip seramiklerin BNKBT-B seramiklere



Şekil 2. (a) BNKBT, (b) BNKBT-B ve (c) BNKBT-B-Nb seramiklerin 10kx büyütmede mikroyapı görüntüleri (Ölçü çubuğu 1µm).

göre daha yüksek yoğunluğa sahip olduğu görülmektedir (Çizelge 2). Kutuplama öncesi oda sıcaklığında alınan dielektrik ölçümler çizelge 2’de verilmiştir. Donör davranışı sergileyen Nb katkısının dielektrik sabiti (ϵ_r) ve dielektrik kayıp ($\tan\delta$) değerinde önemli derecede artışa neden olduğu görülmektedir.

Çizelge 2. Katkısız ve katkılı BNKBT seramiklerin yoğunluk ve kutuplama öncesi dielektrik özellik değerleri.

Kompozisyon	ρ (g/cm ³)	ϵ_r (1 kHz)	$\tan\delta$
BNKBT	5,78	836	0,0391
BNKBT-B	5,52	749	0,0367
BNKBT-B-Nb	5,59	1628	0,0506

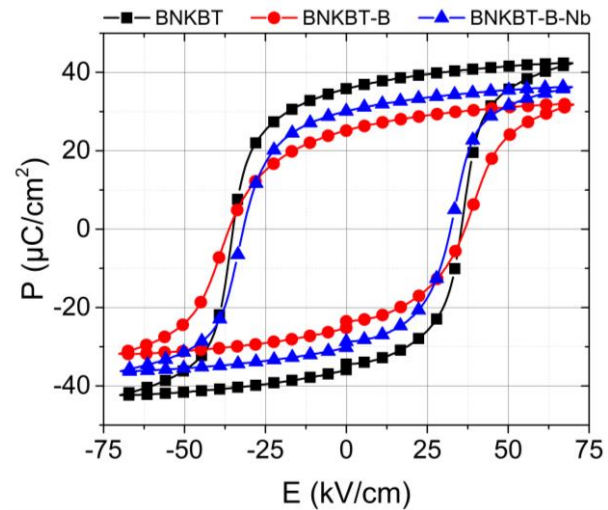
Çizelge 3’te katkısız ve katkılı BNKBT seramiklerin kutuplama sonrası piezoelektrik sabiti (d_{33}) ve dielektrik özellikleri verilmiştir. Katkısız bileşime göre B katkısıyla düşen d_{33} değeri, Nb katkısıyla birlikte ciddi bir artış göstermiştir. Donör davranışın bir etkisi olarak kutuplama öncesinde olduğu gibi kutuplama sonrasında da katkılı kompozisyonlarda $\tan\delta$ değerinin arttığı görülmektedir.

Çizelge 3. Katkısız ve katkılı BNKBT seramiklerin 45 kV/cm elektrik alan ile oda sıcaklığında kutuplama sonrası piezoelektrik ve dielektrik özellikleri.

Kompozisyon	d_{33} (pC/N)	ϵ_r (1 kHz)	$\tan\delta$
BNKBT	128	612	0,0244
BNKBT-B	116	634	0,0335
BNKBT-B-Nb	180	928	0,0452

Şekil 3’te katkısız ve katkılı BNKBT seramiklerin 70 kV/cm elektrik alanda 1 Hz frekansta bipolar polarizasyon-elektrik alan (P-E) ölçümlerine ait histeresiz eğrileri yer almaktadır. Çizelge 4’te, histeresiz eğrisindeki maksimum polarizasyon

(P_{max}), koersif alan (E_c) ve kalıntı polarizasyon (P_r) değerleri verilmiştir. En yüksek ve en düşük polarizasyon değerleri sırasıyla BNKBT ve BNKBT-B bileşimlerinde elde edilmiştir. Bu iki bileşime ait E_c değerlerinin birbirine çok yakın olduğu, BNKBT-B-Nb kompozisyonunda ise bir miktar düştüğü görülmektedir.



Şekil 3. Katkısız ve katkılı BNKBT seramiklerin oda sıcaklığındaki histeresiz eğrileri.

Çizelge 4. 70 kV/cm elektrik alan altında alınan katkısız ve katkılı BNKBT seramiklerin histeresiz sonuçları.

Kompozisyon	P_{maks} (µC/cm ²)	P_r (µC/cm ²)	E_c (kV/cm)
BNKBT	42,4	35,8	35,8
BNKBT-B	31,8	25,2	36,5
BNKBT-B-Nb	36,3	30,1	32,4

4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada, morfortropik faz sınırı (MFS) kompozisyonuna sahip 0.854 ($Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$) – 0.12 ($Bi_{0.5}K_{0.5}TiO_3$) – 0.026 ($BaTiO_3$) seramikler katkısız

(BNKBT), B katkılı (BNKBT-B) ve B-Nb (BNKBT-B-Nb) katkılı olarak geleneksel katı hal yöntemi ile üretilmiştir. Kutuplama işlemi sonrası en yüksek d_{33} ve ϵ_r değerleri sırasıyla 180 pC/N ve 928 olarak BNKBT-B-Nb bileşiminde elde edilmiştir. En yüksek polarizasyon değerleri BNKBT seramiklerden elde edilirken, E_c değerinin B katkısıyla etkilenmediği ancak Nb ilavesiyle birlikte düştüğü görülmüştür.

Teşekkür

Bu çalışma 18.KARİYER.116 nolu Afyon Kocatepe Üniversitesi BAPK tarafından desteklenmiştir.

5. Kaynaklar

- Ge, R., Zhao, Z., Duan, S., Kang, X., Lv, Y., and Yin, D., 2017. Large electro-strain response of La^{3+} and Nb^{5+} co-doped ternary ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, **724**, 1000–1006.
- Hong, C.-H., Kim, H.-P., Choi, B.-Y., Han, H.-S., Son, J.S., Won Ahn, C., and Jo, W., 2016. Lead-free piezoceramics - Where to move on? *J Materiomics*, **2**, 1–24.
- Makiuchi, Y., Aoyagi, R., Hiruma, Y., Nagata, H., and Takenaka, T., 2005. $(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3-(Bi_{1/2}K_{1/2})TiO_3-BaTiO_3$ -Based Lead-Free Piezoelectric Ceramics. *Japanese Journal of Applied Physics*, **44**, 4350–4353.
- Nagata, H., Masaki, Y., Makiuchi, Y., and Takenaka, T., 2003. Large Piezoelectric Constant and High Curie Temperature of Lead-Free Piezoelectric Ceramic Ternary System Based on Bismuth Sodium Titanate-Bismuth Potassium Titanate-Barium Titanate near

the Morphotropic Phase Boundary. *Japanese Journal of Applied Physics*, **7401**, 40–43.

- Obilor, U., Pascual-gonzalez, C., Murakami, S., Reaney, I.M., and 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.
- Ozgul, M., and Kucuk, A., 2016. B_2O_3 doping in $0.94(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3-0.06BaTiO_3$ lead-free piezoelectric ceramics. *Ceramics International*, **42**, 19119–19123.
- Shieh, J., Lin, Y.C., and Chen, C.S., 2010. Influence of phase composition on electrostrains of doped $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3-BaTiO_3-(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO_3$ lead-free ferroelectric ceramics. *Smart Materials and Structures*, **19**, 1–8.
- Shieh, J., Wu, K.C., and Chen, C.S., 2007. Switching characteristics of MPB compositions of $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3-BaTiO_3-(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO_3$ lead-free ferroelectric ceramics. *Acta Materialia*, **55**, 3081–3087.
- Xu, M., Wang, F., Wang, T., Chen, X., Tang, Y., and Shi, W., 2011. Phase diagram and electric properties of the (Mn, K)-modified $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3-BaTiO_3$ lead-free ceramics. *Journal of Materials Science*, **46**, 4675–4682.
- Xu, Y., Liu, X., Wang, G., Liu, X., and Feng, Y., 2016. Antiferroelectricity in tantalum doped $(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.94}Ba_{0.06}TiO_3$ lead-free ceramics. *Ceramics International*, **42**, 4313–4322.