



Ferroelektrik $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Bi}(\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{2/3})\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.2$)
sisteminin elektrokalorik özelliklerinin belirlenmesi

Program Kodu: 3501

Proje No: 315M241

Proje Yürütücüsü:
Dr. Öğr. Üyesi Umut Adem

Bursiyer(ler):

Yüksek Lisans Bursiyeri Tuğçe Demirtay

Yüksek Lisans Bursiyeri Keriman Şanlı

Eylül 2018
İZMİR



ÖNSÖZ

Ferroelektrik ve piezoelektrik seramiklerin birçok uygulama alanı bulunmaktadır. Ferroelektrik özellikleri ferroelektrik rastgele erişim belleklerinde (FERAM), piezoelektrik özellikleri ise eyleyici, sensör, transformatör ve mikroelektromekanik sistemler gibi birçok alanda farklı aygıtlarda kullanılmaktadır. Ferroelektrik malzemelerin -uzun yıllardır bilinmesine rağmen son yıllarda çevre dostu yeni soğutucularda kullanılma potansiyeli nedeniyle- daha derin şekilde araştırılmaya başlanan Elektrokalorik etki uygulamaları da bulunmaktadır. Kısaca adiyabatik ortamda elektrik alan altında malzemenin sıcaklığının değiştirilmesi olarak özetlenebilecek elektrokalorik etki, bu projenin konusunu oluşturmaktadır. Proje, 315M241 kodu ile Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından Mayıs 2015-Ağustos 2018 arasında 27 ay süreyle ve 364500 TL bütçeyle desteklenmiştir.

Öncelikle yüksek lisans öğrencisi bursiyerleri Tuğçe Demirtay ve Keriman Şanlı'ya projenin gerçekleştirilmesindeki emeklerinden dolayı teşekkür ederim. Ayrıca, proje danışmanı Prof. Dr. Tahir Çağın'a katkılarından dolayı teşekkür ederim. Proje ekibi olarak öncelikle TÜBİTAK'a ve projenin gerçekleştirildiği altyapıyı sağlayan İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü'ne (İYTE) teşekkür ederiz. Ayrıca, projedeki x-ışını kırınımı ve Taramalı Elektron Mikroskopu deneylerinin yapıldığı İYTE Malzeme Araştırma Merkezi ve değerli uzmanlarına, diferansiyel tarama kalorimetresi deneyleri için İYTE Jeotermal Enerji Araştırma ve Uygulama Merkezi (Jeomer) ve değerli uzmanına, Geçirimli Elektron Mikroskopu Ölçümleri için Dr. Öğr. Üyesi Aziz Genç'e, elektrik alan altında gerinim ölçümleri ve genel yardımları için Dr. Murat Avcı ve Prof. Dr. Ender Suvacı'ya, yine yardımları için Prof. Dr. Muhsin Çiftçioğlu'na teşekkürü bir borç biliriz. Ayrıca yüksek sıcaklık x-ışını kırınımı deneyleri için de Dr. Gwilherm Nenert'e teşekkür ederiz.

Bu projenin çıktılarıyla iki farklı makale gönderilmek üzere hazırlanmaktadır.

Eylül 2018

İzmir

Dr. Öğr. Üyesi Umut Adem



İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	1
İÇİNDEKİLER.....	2
ŞEKİL DİZİNİ.....	4
TABLO DİZİNİ.....	6
ÖZET.....	7
ABSTRACT.....	8
1. GİRİŞ.....	9
1.1. Çalışmanın Konusu.....	9
1.2. Çalışmanın Kapsamı.....	12
1.3. Çalışmanın Amacı.....	14
2. Literatür Özeti.....	15
3. Gereç ve Yöntemler.....	21
3.1. (1-x)BaTiO ₃ -xBi(Li _{1/3} Ti _{2/3} O ₃) (0.02≤x≤0.08) sisteminin Katı Hal Yöntemi ile Sentezi.....	21
3.2. Ba _{0.80} Sr _{0.20} Ti _{1-x} Zr _x O ₃ (0≤x≤0.10) sisteminin Katı Hal Yöntemi ile Sentezi.....	23
3.3. Yapısal Karakterizasyon: XRD, Yoğunluk, SEM, DSC, TEM.....	24
3.4. Elektriksel Karakterizasyon: Dielektrik Ölçümler, Ferroelektrik Polarizasyon Ölçümleri, Elektrokalorik Etkinin Dolaylı Yöntemle Hesaplanması, Gerinim Ölçümleri.....	25
4. Deneysel Bulgular ve Tartışma	29
4.1.1. (1-x)BaTiO ₃ -xBi(Li _{1/3} Ti _{2/3} O ₃) (0.02≤x≤0.08) sisteminin kristal yapı analizi.....	29
4.1.2. (1-x)BaTiO ₃ -xBi(Li _{1/3} Ti _{2/3} O ₃) (0.02≤x≤0.08) sisteminin Arşimet yöntemiyle ölçülen yoğunluk değerleri.....	30
4.1.3. (1-x)BaTiO ₃ -xBi(Li _{1/3} Ti _{2/3} O ₃) (0.02≤x≤0.08) sisteminin mikroyapısı.....	30
4.1.4. (1-x)BaTiO ₃ -xBi(Li _{1/3} Ti _{2/3} O ₃) (0.02≤x≤0.08) sisteminin dielektrik özellikleri.....	33
4.1.5. (1-x)BaTiO ₃ -xBi(Li _{1/3} Ti _{2/3} O ₃) (0.02≤x≤0.08) sisteminin elektriksel polarizasyon ölçümleri.....	37
4.1.6. (1-x)BaTiO ₃ -xBi(Li _{1/3} Ti _{2/3} O ₃) (0.02≤x≤0.08) sisteminin elektrokalorik özellikleri.....	39
4.1.7. (1-x)BaTiO ₃ -xBi(Li _{1/3} Ti _{2/3} O ₃) (0.02≤x≤0.08) sistemindeki Sonuçlar ve Tartışma.....	42



TÜBİTAK

4.2. $Ba_{0.80}Sr_{0.20}Ti_{1-x}Zr_xO_3$ ($0 \leq x \leq 0.10$) sistemi.....	49
4.2.1. $Ba_{0.80}Sr_{0.20}Ti_{1-x}Zr_xO_3$ ($0 \leq x \leq 0.10$) sisteminin kristal yapı analizi.....	49
4.2.2. $Ba_{0.80}Sr_{0.20}Ti_{1-x}Zr_xO_3$ ($0 \leq x \leq 0.10$) sisteminin yoğunluk değerleri.....	50
4.2.3. $Ba_{0.80}Sr_{0.20}Ti_{1-x}Zr_xO_3$ ($0 \leq x \leq 0.10$) sisteminin mikroyapısı.....	51
4.2.4. $Ba_{0.80}Sr_{0.20}Ti_{1-x}Zr_xO_3$ ($0 \leq x \leq 0.10$) sisteminin dielektrik özellikleri.....	52
4.2.5. $Ba_{0.80}Sr_{0.20}Ti_{1-x}Zr_xO_3$ ($0 \leq x \leq 0.10$) sisteminin ferroelektrik özellikleri...	54
4.2.6. $Ba_{0.80}Sr_{0.20}Ti_{1-x}Zr_xO_3$ ($0 \leq x \leq 0.10$) sisteminin elektrokalorik özellikleri.	56
4.2.7. $Ba_{0.80}Sr_{0.20}Ti_{1-x}Zr_xO_3$ ($0 \leq x \leq 0.10$) sistemindeki sonuçların tartışılması.....	59
KAYNAKÇA.....	63

ŞEKİL DİZİNİ

Şekil 1: Elektrokalorik etki soğutma döngüsü.....	11
Şekil 2: Hava atmosferinde sinterlenmiş seramik BaTiO ₃ 'ün sıcaklığı bağlı elektrokalorik sıcaklık değişimi.....	15
Şekil 3: (a) [100] yönelimli baryum titanat tek kristalinin dielektrik sabitinin sıcaklığa göre ölçümü. (b) Farklı iyonların BaTiO ₃ 'in faz geçiş sıcaklıklarına etkisi.....	18
Şekil 4: Ba _{0.80} Sr _{0.20} Ti _{1-x} Zr _x O ₃ (0≤x≤0.10) sisteminin sıcaklığa bağlı dielektrik ölçümlerle belirlenmiş faz diyagramı.....	19
Şekil 5: (1-x)BaTiO ₃ -xBi(Li _{1/3} Ti _{2/3} O ₃) (0.02≤x≤0.08) sisteminin sentez akış şeması.....	22
Şekil 6: Ba _{0.80} Sr _{0.20} Ti _{1-x} Zr _x O ₃ (0≤x≤0.10) sisteminin sentez akış şeması.....	24
Şekil 7: (Üst panel) Proje kapsamında satın alınan Aixact TF1000 cihazının görüntüsü. (Alt panel): TF1000'in örnek tutucusu.....	26
Şekil 8: (1-x)BaTiO ₃ -xBi(Li _{1/3} Ti _{2/3} O ₃) (0.02≤x≤0.08) örneklerinin x-ışını kırınım desenleri.....	29
Şekil 9: (1-x)BaTiO ₃ -xBi(Li _{1/3} Ti _{2/3} O ₃) (0.02≤x≤0.08) için 20 ve 30 bin büyütmede elde edilen ikincil electron yüzey görüntüleri.....	31
Şekil 10: x=0.04 kompozisyonu için 50 bin büyütmede elde edilen ikincil electron yüzey görüntüsü.....	32
Şekil 11: x=0.05 kompozisyonu için elde edilen TEM görüntüleri. (e) ve (f)'de Hızlı Fourier Dönüşümü grafikleri gösterilmektedir.....	33
Şekil 12: (1-x)BaTiO ₃ -xBi(Li _{1/3} Ti _{2/3} O ₃) (0.02≤x≤0.08) örneklerinin 4 farklı frekans değerinde kaydedilen sıcaklığa bağlı dielektrik sabiti değerleri.....	34
Şekil 13: (1-x)BaTiO ₃ -xBi(Li _{1/3} Ti _{2/3} O ₃) (0.02≤x≤0.08) örneklerinin 1 kHz'da kaydedilen sıcaklığa bağlı dielektrik sabitinin tersi eğrileri.....	35
Şekil 14: (1-x)BaTiO ₃ -xBi(Li _{1/3} Ti _{2/3} O ₃) (0.02≤x≤0.08) örneklerinin 1 kHz'deki sıcaklığa bağlı dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp grafikleri.....	36
Şekil 15: (1-x)BaTiO ₃ -xBi(Li _{1/3} Ti _{2/3} O ₃) (0.02≤x≤0.08) örneklerinin 1 Hz'deki sıcaklığa bağlı ferroelektrik histerisis ölçümleri.....	38
Şekil 16: (1-x)BaTiO ₃ -xBi(Li _{1/3} Ti _{2/3} O ₃) (0.02≤x≤0.08) örneklerinin 1 Hz'de ve farklı sıcaklıklardaki akım yoğunluğu-elektrik alan ölçümleri.....	39
Şekil 17: (1-x)BaTiO ₃ -xBi(Li _{1/3} Ti _{2/3} O ₃) (x=0.03 ve 0.04) örneklerinin farklı elektrik alan değerlerinde çizdirilen P(T) ve ΔT grafikleri.....	40

Şekil 18: $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Bi}(\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_3)$ ($x=0.05$ ve 0.07) örneklerinin farklı elektrik alan değerlerinde çizdirilen $P(T)$ ve ΔT grafikleri.....	41
Şekil 19: $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Bi}(\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_3)$ ($x=0.07$ ve 0.08) örneklerinin farklı elektrik alan değerlerinde çizdirilen $P(T)$ ve ΔT grafikleri.....	41
Şekil 20: $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Bi}(\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_3)$ ($0.02 \leq x \leq 0.08$) örneklerinin ΔT grafikleri..	41
Şekil 21: $x=0.07$ ve $x=0.10$ kompozisyonları için 4 farklı frekansta sıcaklığa bağlı dielektrik sabiti ölçümleri.....	43
Şekil 22: $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Bi}(\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_3)$ ($x=0.03$, $x=0.05$ ve $x=0.06$) örneklerinin sinterleme öncesi parçacık boyutu dağılımı.....	43
Şekil 23: $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Bi}(\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_3)$ ($x=0.05$) örneğinin dielektrik sabitinin tersinin sıcaklığa bağlı davranışı ve farklı elektrik alanlarda elde edilen $P(T)$ eğrileri.....	45
Şekil 24: $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Bi}(\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_3)$ ($0.02 \leq x \leq 0.08$) sisteminin faz diyagramı..	45
Şekil 25: $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Bi}(\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_3)$ ($x=0.05$) kompozisyonu için sıcaklığa bağlı maksimum yarı tam genişlik değerleri.....	47
Şekil 26: $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Bi}(\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_3)$ ($x=0.07$ ve $x=0.03$) örnekleri için gerinim-elektrik alan grafikleri.....	47
Şekil 27: $\text{Ba}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.10$) örneklerinin x-ışını kırınım desenleri...50	
Şekil 28: $\text{Ba}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.10$) örneklerinin ikincil elektron yüzey görüntüleri.....	52
Şekil 29: $\text{Ba}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.10$) örneklerinin 4 farklı frekans değerinde kaydedilen sıcaklığa bağlı dielektrik sabiti değerleri.....	53
Şekil 30: $\text{Ba}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.10$) örneklerinin 1 kHz sabit frekansındaki sıcaklığa bağlı dielektrik sabiti ve $\tan \delta$ ölçümlerinin beraber gösterimi.	54
Şekil 31: $\text{Ba}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.10$) örneklerinin 1 Hz'deki ferroelektrik histerisis eğrileri.....	55
Şekil 32: $\text{Ba}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.10$) örneklerinin 1 Hz'deki ve oda sıcaklığındaki ferroelektrik histerisis eğrileri.....	56
Şekil 33: $\text{Ba}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ($x=0$ ve $x=0.03$) örneklerinin farklı elektrik alan değerlerinde çizdirilen $P(T)$ ve ΔT grafikleri.....	57
Şekil 34: $\text{Ba}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ($x=0.05$ ve $x=0.07$) örneklerinin farklı elektrik alan değerlerinde çizdirilen $P(T)$ ve ΔT grafikleri.....	57
Şekil 35: $\text{Ba}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ($x=0.10$) örneğinin farklı elektrik alan değerlerinde çizdirilen $P(T)$ ve ΔT grafikleri.....	58
Şekil 36: $\text{Ba}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.10$) örneğinin farklı elektrik alan değerlerinde çizdirilen $P(T)$ ve ΔT grafikleri.....	59
Şekil 37: $\text{Ba}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.10$) faz diyagramı.....	59

TABLO DİZİNİ

Tablo 1: Güncellenmiş A planı kapsamında üretilen örnek kompozisyonları.....	13
Tablo 2: Güncellenmiş B planı kapsamında çalışılan örnek kompozisyonları.....	14
Tablo 3: Bazı kurşun içeren ve kurşunsuz elektrokalik malzemelerin elektrokalik soğutmayla ilgili parametreleri.....	20
Tablo 4: $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Bi}(\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_3)$ ($0.02 \leq x \leq 0.08$) örneklerinin yoğunluk değerleri.....	30
Tablo 5: $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Bi}(\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_3)$ sisteminde bu çalışmada elde edilen ΔT ve $\Delta T/\Delta E$ değerlerinin literatürdeki ferroelektrik seramiklerde elde edilen değerlerle karşılaştırılması.....	49
Tablo 6: $\text{Ba}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.10$) örneklerinin yoğunluk değerleri.....	51
Tablo 7: Katkısız ve katkılı BaTiO_3 bazlı seramiklerin ΔT ve birim elektrik alan için elde edilen $\Delta T/\Delta E$ değerleri.	62

ÖZET

Bu projede BaTiO₃ bazlı iki farklı malzeme sisteminin sentezi, yapısal, dielektrik, ferroelektrik, elektrokalorik karakterizasyonları yapılarak, farklı mekanizmaların elektrokalorik etkiye etkisi ayrıntılı biçimde incelenmiştir. İlk olarak (1-x)BaTiO₃-xBi(Li_{1/3}Ti_{2/3}O₃) (0.02≤x≤0.08) sistemi çalışılmıştır. Bu sistemde literatürde gözlenen kabuk-çekirdek yapısının elektrokalorik etkinin mekanizmalarının anlaşılmasını engelleyeceği fikrinden hareketle, sinterleme öncesi parçacık boyutu yüksek enerjili bilyalı öğütücü yardımıyla düşürülerek difüzyonun daha hızlı gerçekleşmesi sağlanmış ve kabuk-çekirdek yapısı gözlenmemiştir. Sıcaklığa bağlı dielektrik ve ferroelektrik polarizasyon ölçümleri, bu sistemde kompozisyona göre değişen sıcaklıklarda ferroelektrik-antiferroelektrik ve antiferroelektrik-paraelektrik olmak üzere iki farklı faz geçişi olduğuna işaret etmektedir. Bu ilginç ve değişik faz geçişlerini doğrulamak için akım yoğunluğu-elektrik alan grafikleri çizdirilmiş ve gerinme elektrik alan ölçümleri yapılmıştır. Ferroelektrik antiferroelektrik faz geçiş sıcaklıklarında göreceli olarak yüksek elektrokalorik sıcaklık değişimleri gözlenmiştir (22 kV/cm elektrik alan altında yaklaşık 0.66 Kelvin). İkinci olarak ise faz diyagramı literatürdeki bir çalışmadan alınan Ba_{0.80}Sr_{0.20}Ti_{1-x}Zr_xO₃ (0≤x≤0.10) sistemi çalışılmıştır. Bu sistemde de faz diyagramındaki farklı bölgelerde çalışan farklı mekanizmaların elektrokalorik etkiyi nasıl etkilediği ortaya çıkarılmıştır. Elektrokalorik etki, faz geçişinin keskinliği (1. dereceden faz geçişi olup olmadığı), farklı ferroelektrik fazların bir arada olduğu noktalara yakınlık ve tane boyutu ile kontrol edilebilir. Bu projede en yüksek elektrokalorik etki perovskit yapının B pozisyonunda Zr içermeyen Ba_{0.80}Sr_{0.20}TiO₃ örneğinde görülmüştür. Bunun nedeni bu kompozisyonunda faz geçişinin keskinliğidir. Zr katkısıyla faz geçişi yayvanlaşmış, fakat aynı zamanda farklı ferroelektrik fazların bir arada ya da yakın olduğu kompozisyonlar için elektrokalorik etki göreceli olarak yüksek çıkmıştır.

Anahtar Kelimeler: Elektrokalorik etki, ferroelektrik malzemeler, kurşun içermeyen piezoelektrikler.

ABSTRACT

In this Project, by doing synthesis, structural, dielectric, ferroelectric and electrocaloric characterization of two different BaTiO₃ based material systems, the effect of different mechanisms on electrocaloric effect is studied in detail. First (1-x)BaTiO₃-xBi(Li_{1/3}Ti_{2/3}O₃) (0.02≤x≤0.08) system was studied. In this system since it is thought that the previously observed core shell structure will impede the understanding of the mechanisms of the electrocaloric effect, particle size of the material before sintering was decreased using high energy ball milling in order to facilitate faster diffusion and as a result core-shell structure is eliminated. Temperature dependent dielectric and ferroelectric polarization measurements point out to the presence of two different phase transitions (these transitions being ferroelectric-antiferroelectric and antiferroelectric-paraelectric) depending on the composition. In order to confirm these interesting and different phase transitions, current density electric field graphs were generated and strain electric field measurements have been done. Around the ferroelectric-antiferroelectric phase transition temperatures relatively large electrocaloric temperatures changes were observed (0.66 K under 22 kV/cm electric field). Secondly, Ba_{0.80}Sr_{0.20}Ti_{1-x}Zr_xO₃ (0≤x≤0.10) was studied. The phase diagram of this system was used from the literature. In this system, the effect of the different mechanisms operating at different regions of the phase diagram was revealed. Electrocaloric effect can be controlled by the sharpness of the phase transition (whether it's a 1st order phase transition or not), the proximity to the points where different ferroelectric phases coexist or by the grain size. As expected, we observed the largest electrocaloric effect in Ba_{0.80}Sr_{0.20}TiO₃ sample, which does not contain any Zr in B site of the perovskite structure. The reason is the sharpness of the phase transition of this composition. With Zr substitution, the phase transition becomes diffuse however for compositions which are at or close to the coexistence of different ferroelectric phases, electrocaloric effect was found to be relatively large.

Keywords: Electrocaloric effect, ferroelectric materials, lead free piezoelectrics.

1. GİRİŞ

1.1. Çalışmanın Konusu

Elektrokalorik etki (EKE), adiyabatik ortamda dielektrik (yalıtkan) bir malzemeye elektrik alan uygulandığında malzemede meydana gelen sıcaklık değişimidir. Bu etki, elektrik alan altında elektriksel dipollerin rastgele durumdan elektrik alan yönünde yönlendirilmesiyle meydana gelen entropi azalmasının adiyabatik ortamda toplam entropinin sabit olması gerektiğinden örgü entropisinde meydana gelmesi gereken artışla dengelenmesinden doğar. Bu artış malzemenin sıcaklığının artmasıyla mümkündür. Benzer şekilde, uygulanan elektrik alan kaldırıldığında elektrisel dipoller yine rastgele yönelimlenir (ferroelektrik malzemelerde belli bir kalıcı(remnant) kutuplanma vardır, ve tam bir rastgelelik olmaz) ve bu kez malzemenin sıcaklığı azalarak toplam entropiyi dengeler. Elektrokalorik etki, ferroelektrik malzemelerde ferroelektrik özelliğın kaybolduğı (dolayısıyla dipolleri aynı yönde yönlendiren etkileşmelerin yok olduğı) Curie sıcaklığı civarında dipolar entropi değişimi elektrik alanla kolay olduğundan yüksektir(Valant 2012). 2006'da ince film formundaki $PbZr_{0.95}Ti_{0.05}O_3$ (Mischenko, Zhang et al. 2006) malzemesinde gözlenen yüksek elektrokalorik sıcaklık değişimi (0.48 Kelvin / Volt), elektrokalorik malzemelerin soğutucu uygulamalarında kullanılma potansiyelini ve dolayısıyla bu malzemelerdeki araştırmaları artırmıştır.

Elektrokalorik malzemelerde bu etkinin büyüklüğünün doğru bir şekilde karşılaştırılması için, bu etkinin doğru bir şekilde ölçülmesi gerekmektedir. Bu ölçümler, etkinin sıcaklığa bağlı olarak nasıl değiştiğini gözlemlemek için sıcaklığa bağlı yapılmaktadır. Elektrokalorik etki yani adiyabatik ortamda elektrik alan altında malzemenin sıcaklığının değişimi, **doğrudan veya dolaylı** olarak ölçülebilmektedir. **Bu iki farklı ölçüm yöntemi, birbirine yakın sonuçlar verebilmektedir.** Doğrudan ölçümlerde, uygulanan veya kaldırılan elektrik alan altında malzemenin sıcaklık değişikliğı ya da açığa çıkan ısı direkt olarak ölçülmektedir. Bu ölçüm adiyabatik bir kalorimetre ya da bir diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC) kullanılarak yapılabildiğı gibi, bir sıcaklık sensörü (ısılıçift ya da kızılötesi sensörü) yardımıyla malzemenin yüzey sıcaklığının değişimini ölçerek de yapılabilir(Valant 2012). Dolaylı ölçümde ise elektrokalorik sıcaklık değişimi, elektriksel kutuplanmanın sıcaklığa bağlı değişiminden hesaplanmaktadır. Bu hesap için aşağıdaki Maxwell bağıntılarından faydalanılmaktadır. Burada, P makroskopik elektriksel kutuplanmayı, E elektrik

alanı, C_p ısı sığasını, V hacmi, p basıncı, T ise mutlak sıcaklığı göstermektedir (Scott 2011).

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_E \dots\dots\dots(1)$$

Buradan yola çıkılarak sıcaklık değişimi yazılabilir. Görüldüğü üzere elektrokalorik etki yani elektrik alan altındaki sıcaklık değişimi, ΔT , elektriksel kutuplanmanın(P) sıcaklığa bağlı bir fonksiyonudur:

$$\Delta T = -\frac{1}{\rho C_p} \int_{E_1}^{E_2} T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right) dE \dots\dots\dots(2)$$

Elektrokalorik soğutma, gaz sıkıştırmasına dayalı geleneksel soğutma sistemlerine çevre dostu alternatifler olan katı hal soğutucular arasında, termoelektrik soğutucu aygıtlara göre daha düşük Joule ısınması gösterdiğinden (elektrokalorik malzemeler yalıtkan olduğu için), manyetoelektrik soğutuculara göre de küçüklük, düşük maliyet ve nadir toprak elementi içermeme gibi özelliklerinden dolayı avantajlı olabilir(Plaznik, Vrabelj et al. 2015). Elektrokalorik soğutmanın çalışma prensibi gaz sıkıştırmaları sistemlere benzerdir. Bu etkinin çalışma döngüsü Şekil 1’de gösterilmektedir.

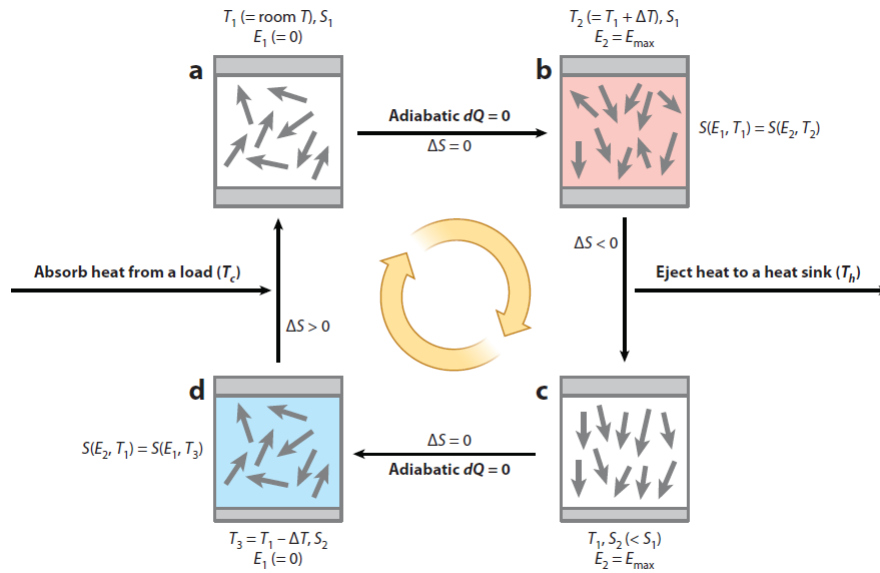
Yüksek elektrokalorik etki için

- (a) İki farklı ferroelektrik fazın kesiştiği bölge olan ‘morfotropik faz sınırı’nda olmak avantajlıdır. Morfotropik faz sınırında, elektrik alan altında malzemenin kutuplanması, her iki ferroelektrik fazdaki farklı polarizasyon yönlerinde de mümkün olduğundan, daha az elektrik alanla daha fazla elektrokalorik sıcaklık değişimi ($\Delta T/\Delta E$) elde etmek mümkündür. Birçok yüksek elektrokalorik etki gözlenen kompozisyon morfotropik faz sınırındadır(Chukka, Cheah et al. 2011, Le Goupil, Bennett et al. 2015).
- (b) Malzeme kompozisyona bağlı olarak rastgelileşmenin gözleendiği relaksör ferroelektrik bölgede olmak da avantajlı olabilir. Bu rastgelileşme, depolarizasyon sıcaklığı olarak tanımlanan bir sıcaklığın üzerinde uzun atımlı ferroelektrik etkileşmelerin kaybolup kısa atımlı etkileşmelerin başlamasına neden olur. Bu sıcaklık civarında bu nanopolar ferroelektrik bölgeler arasındaki etkileşmeler zayıf olduğundan, elektrik alan ile

dipollerin yönlendirilmesi kolay olabilir. Ayrıca rastgeleleşmekten kaynaklanan bir entropi artışı doğar. Bundan dolayı hem morfortropik faz sınırında olan, hem de relaksör ferroelektrik özellik gösteren kompozisyonlarda elektrokalorik etki yüksektir: Örneğin (Chukka, Cheah et al. 2011).

(c) İki fazla ferroelektrik fazın birarada olduğu 'kritik noktalarda' olan malzemelerde yüksek elektrokalorik etki gözlenmiştir. Bunun nedeni, 'morfortropik faz sınırı'nda olduğu gibi bu kompozisyondaki malzemenin farklı ferroelektrik fazlardaki yönlerde de polarize edilebilmesi, bu sayede düşük elektrik alan altında yüksek elektrokalorik etki ($\Delta T/\Delta E$) gözlenebilmesidir(Liu, Scott et al. 2016).

(d) Elektrokalorik soğutucu uygulamaları için yüksek elektrokalorik etkinin gözlemlendiği ferroelektrik-paraelektrik faz geçiş sıcaklığı (T_c) ya da relaksör ferroelektrikler için uzun atımlı ferroelektrik etkileşmelerin kaybolup kısa atımlı etkileşmelerin başladığı sıcaklık olan depolarizasyon sıcaklığı oda sıcaklığına yakın olmalıdır.



Şekil 1: Elektrokalorik etki soğutma döngüsü(Mischenko, Zhang et al. 2006). **(a)** Başlangıç durumu, elektrik alan yok. **(b)** Elektrik alan uygulandıktan sonra, elektriksel dipoller düzenlendiği için entropi azalıyor, bu yüzden adiyabatik ortamda bulunduğu için malzemenin sıcaklığı artıyor. **(c)** Elektrik alan sabit tutulurken, malzemenin soğumasına izin verilirse, entropisi düşer. **(d)** Daha sonra, eğer elektrik alan kaldırılırsa, adiyabatik ortamda malzeme ısınır ve depolarizasyona uğrar. (d) durumunda malzemeye etraftan ısı verilirse malzeme tekrar (a) durumuna gelir ve döngü tamamlanır. Bu şekilde mavi renk soğuğu, pembe renk sıcaklığı göstermektedir (Scott 2011).



Elektrokalorik soğutmanın önemi ve bu konudaki artan çalışmalar, yakın geçmişte Amerika Birleşik Devletleri ve Almanya'da kalorik etkileri çalışmak ve soğutucu uygulamaları için kalorik malzemelerin özelliklerini geliştirmek için kurulan üniversitelerarası konsorsiyumlardan (<https://www.ferroiccooling.de>, <https://www.caloricool.org>) ve Amerikan Enerji Bakanlığı desteğiyle yürütülen ve Teknolojik Olgunluk Seviyesi 3 olan elektrokalorik etki temelli 'Yüksek Verimliliğe Sahip Katı Hal Isı Pompası' geliştirme projesinden anlaşılabilir. Bu proje Ağustos 2015-Eylül 2017 tarihleri arasında, \$1.090.000 bütçeyle gerçekleştirilmiştir (<https://energy.gov/eere/buildings/downloads/high-efficiency-solid-state-heat-pump-module>). Elektrokalorik soğutucular, potansiyel olarak buzdolabı ve klimaların yerini alabilecekleri gibi, bilgisayarlarda da mikrosoğutucu olarak kullanılabilirler. Elektrokalorik bileşenlerle elde edilebilecek sıcaklık farkının, farklı soğutucu tasarımları ve aktif elektrokalorik rejenaratörü isimli bir bileşen kullanılarak birkaç kat artırılabilirdiği gösterilmiştir(Plaznik, Kitanovski et al. 2015). Bu çalışmada, elektrokalorik malzeme olarak hacimsel $0.7\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.3\text{PbTiO}_3$ (0.7PMN-0.3PT) malzemesi plaka şeklinde kullanılmıştır. İnce film formundaki ferroelektrik malzemeler, daha yüksek elektrik alanlara dayanabildiklerinden, ince filmlerde daha yüksek elektrokalorik sıcaklık değişimi elde edilebilmektedir. Ama ince filmlerin hacmi küçük olduğundan, soğutucularda çoklu katmanlı olarak kullanılmaları gerekmektedir. Ayrıca ince filmlerde Joule ısınması hacimsel malzemelere göre daha fazladır, bu da ince film bileşenli soğutucu prototiplerinin dezavantajı olarak görülmektedir(Plaznik, Kitanovski et al. 2015). Bundan dolayı, elektrokalorik soğutucu için hacimsel malzemelerin elektrokalorik özelliklerinin çalışılması önemlidir.

1.2. Çalışmanın Kapsamı

Bu çalışmada, öncelikle proje kapsamında üretilecek olan ferroelektrik malzemelerin elektrokalorik etki değerlerinin, sıcaklığa bağlı olarak ölçülecek ferroelektrik histeresis eğrilerinden elde edilecek elektriksel kutuplanma değerleri ve Maxwell denklemleri kullanılarak hesaplanması hedeflenmekteydi.

Bu değerler literatürde benzer malzemeler için ölçülen değerlerle yakın ya da onlardan daha yüksek olması için, elektrik alan altında elektriksel dipollerin düzenlenmesi ya da rastgele hale gelmesiyle meydana gelen entropi değişiminin hangi fiziksel mekanizmalara bağlı olarak yüksek olduğunun anlaşılması gerekmektedir. Kapsam kısmında detaylandırıldığı üzere, elektrokalorik etki

'morfotropik faz sınırı'na sahip olan kompozisyonlarda ve relaksör ferroelektrik malzemelerde yüksektir. Bu proje kapsamında çalışılması önerilen $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Bi}(\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{2/3})\text{O}_3$ ($0.05 \leq x \leq 0.2$) sisteminde, x arttıkça malzeme önce bir morfotropik bir faz sınırından geçmekte, daha sonra relaksör ferroelektrik özellik göstermektedir (Ma and Tan 2010). Elektrokalorik etkinin ya da bir başka deyişle elektrokalorik sıcaklık değişiminin morfotropik faz sınırı bölgesindeki kompozisyonlardan relaksör ferroelektrik özellik gösteren kompozisyonlara değişimi belirlenerek, elektrokalorik etkinin hangi durumda daha yüksek olduğunun ve bunun fiziksel nedenlerinin anlaşılması amaçlanmaktaydı.

1. Proje Gelişme Raporu döneminde, $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Bi}(\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{2/3})\text{TiO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.2$) sisteminde, $x=0.10$ kompozisyonunda çok düşük bir EKE görüldüğü için ve hemen hemen tüm örneklerde gözlenen kabuk-çekirdek yapısının daha ayrıntılı incelenmesi için proje A planı kapsamındaki örnek kompozisyonları güncellenmiştir. Ayrıca, kabuk-çekirdek yapısı, proje kapsamında çalışılması istenen elektrokalorik etkiye etki eden farklı mekanizmaların çalışılmasını engellendiği için sentez yöntemi II. Gelişme Raporu'ndan itibaren değiştirilmiştir. Sonuç raporunda sadece yeni sentez reçetesiyle elde edilen sonuçlara yer verilmektedir. Bu raporda sonuçları gösterilen kompozisyonlar Tablo 1'de verilmektedir.

Tablo 1: Güncellenmiş A planı kapsamında üretilen örnek kompozisyonları.

Kompozisyon	Kısaltma
$0.97\text{BaTiO}_3-0.03\text{Bi}(\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{2/3})\text{TiO}_3$	$x=0.03$
$0.96\text{BaTiO}_3-0.04\text{Bi}(\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{2/3})\text{TiO}_3$	$x=0.04$
$0.95\text{BaTiO}_3-0.05\text{Bi}(\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{2/3})\text{TiO}_3$	$x=0.05$
$0.94\text{BaTiO}_3-0.06\text{Bi}(\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{2/3})\text{TiO}_3$	$x=0.06$
$0.93\text{BaTiO}_3-0.07\text{Bi}(\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{2/3})\text{TiO}_3$	$x=0.07$
$0.92\text{BaTiO}_3-0.08\text{Bi}(\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{2/3})\text{TiO}_3$	$x=0.08$

A planına paralel olarak 1. yıl sonunda projeye katılan 2. bursiyer B planını yürütmeye başlamıştır. B planı da proje önerisinde önerilmiş olan diğer bir katı çözelti sisteminin de A planındaki sistem gibi kabuk çekirdek yapısı gösterme ihtimalinden dolayı değiştirilmiştir. Literatür özetinde detaylandırıldığı üzere $\text{Ba}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.10$) olmuştur. B planında üretilen örnek kompozisyonları da **Tablo 2'**de verilmiştir. 2. Gelişme raporunda bu sistemde oldukça yüksek elektrokalorik etki elde edilmiş olmasına rağmen taramalı elektron mikroskobu ile yapılan mikroyapı analizlerinde mikroyapının istenen düzgünlükte olmaması nedeniyle (tane içlerinde büyük boşluklara rastlanmıştır),

örnek sentez süreçleri değiştirilmiştir. Bu raporda sadece yeni yöntemle sentezlenen örneklerin sonuçlarına yer verilmektedir. Ayrıca, tüm proje boyunca sağlıklı diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC) ölçümleri alınması için sadece İYTE'deki DSC cihazı değil farklı üniversitelerdeki DSC cihazları da kullanılmış ancak çalışılan malzemelerde ortaya çıkan ısı miktarının düşüklüğü ve kullanılan DSC cihazlarının bu küçük değişimleri ölçmek için yeterli olmamasından dolayı, sadece birkaç kompozisyon için faz geçiş sıcaklıklarında gözlenmesi gereken pikler gözlenmiş fakat ölçümler genel olarak sağlıklı kabul edilmiştir. Bu yüzden, faz geçiş sıcaklıkları proje önerisinde yer almasa da dielektrik ölçümler yapılarak belirlenmiş, dolaylı yoldan elektrokalorik etki hesabı için DSC ölçümleriyle hesaplanması planlanan özgül ısı değeri de literatürdeki benzer malzeme kompozisyonları için rapor edilen değerlerin ortalaması olarak alınmıştır.

Tablo 2: Güncellenmiş B planı kapsamında çalışılan örnek kompozisyonları

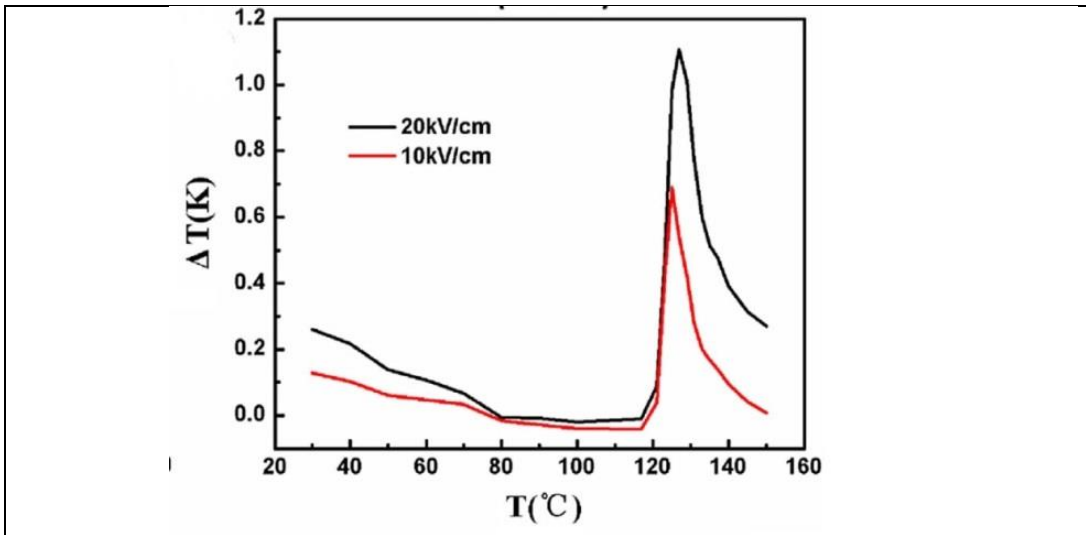
Kompozisyon	Kısaltma
$Ba_{0.80}Sr_{0.20}TiO_3$	x=0
$Ba_{0.80}Sr_{0.20}Ti_{0.97}Zr_{0.01}O_3$	x=0.03
$Ba_{0.80}Sr_{0.20}Ti_{0.95}Zr_{0.05}O_3$	x=0.05
$Ba_{0.80}Sr_{0.20}Ti_{0.93}Zr_{0.07}O_3$	x=0.07
$Ba_{0.80}Sr_{0.20}Ti_{0.90}Zr_{0.10}O_3$	x=0.10

1.3. Çalışmanın Amacı

Bu projenin amacı oda sıcaklığı civarında yeni ve üstün elektrokalorik etki gösteren ferroelektrik/piezoelektrik malzemeler üretmek ve bunların sıcaklığa bağlı ferroelektrik histerisis eğrilerini ölçerek, bu verilerden dolaylı olarak elektrokalorik etki yani elektrik alan altında sıcaklık değişimi değerlerini hesaplamak ve bu malzemelerin elektokalorik soğutma uygulamaları için potansiyellerini belirlemek ve geliştirmektir. Aynı zamanda, elektrokalorik sıcaklık değişimini kontrol eden farklı fiziksel mekanizmalarının etkilerini malzeme kompozisyonlarını değiştirerek karşılaştırmak ve hangi mekanizmanın daha etkili olduğunu belirlemektir.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

Son yıllarda elektrokalorik etki özelliği en çok çalışılan malzeme ailesi saf ve katkılı baryum titanattır (BaTiO_3). BaTiO_3 bilinen en eski ferroelektrik malzemelerden biri olmasına karşın en başta çok katmanlı kapasitörler olmak üzere halen bir çok uygulamada kullanılan önemli bir ferroelektrik malzemedir. Baryum titanat kurşunsuz elektrokalorik malzemeler arasında en önde gelen malzemelerdendir. Seramik(Ren, Nie et al. 2015, Han, Bai et al. 2016) ve tek kristal(Moya, Stern-Taulats et al. 2013) formunda saf ve katkılı baryum titanat örneklerin elektrokalorik sıcaklık değişim değerleri doğrudan ve dolaylı yöntemlerde ölçülmüştür. Şekil 2'de hava atmosferinde sinterlenen seramik baryum titanat örneğinin Curie sıcaklığının hemen üzerinde elektrokalorik sıcaklık değişiminde gözlenen pik gösterilmektedir. Şekilde de görüldüğü üzere, baryum titanatta gözlenen ferroelektrik(tetragonal)-paraelektrik(kübik) faz geçişi 1. dereceden olduğundan, buna karşılık gelen elektrokalorik sıcaklık değişimi piki oldukça keskindir. Seramik örnek için 1.11 K'lik bir elektrokalorik sıcaklık değişimi (ΔT) hesaplanmıştır; bu değişim 20 kV/cm'lik bir elektrik alan uygulanarak elde edilmiştir. Buna karşın tek kristal BaTiO_3 'da, 12 kV/cm elektrik alan altında 0.9 K'lik bir sıcaklık değişimi elde edilmiştir. Uygulanan elektrik alan başına elde edilen elektrokalorik sıcaklık değişimi ($\Delta T/\Delta E$) kıyaslandığında, tek kristal BaTiO_3 'ın ($0.075 \text{ K.cm.kV}^{-1}$) seramik örneğe (**Şekil 2**, $0.056 \text{ K.cm.kV}^{-1}$)(Ren, Nie et al. 2015) göre daha yüksek bir değere sahip olduğu görülmektedir. Bu farkın, tek kristal BaTiO_3 'in seramik örneğe göre daha keskin bir faz geçişi göstermesinden kaynaklandığı ileri sürülmüştür(Kar-Narayan and Mathur 2012).



Şekil 2: Hava atmosferinde sinterlenmiş seramik BaTiO_3 'ün sıcaklığı bağlı elektrokalorik sıcaklık değişimi (ΔT)(Ren, Nie et al. 2015).

Bununla beraber, BaTiO₃ seramik ve tek kristal örneklerde göreceli olarak yüksek elektrokalik sıcaklık değışimi değerleri elde edilmesine rağmen, saf BaTiO₃, elektrokalik soğutucu uygulamaları için uygun değildir. Bunun nedeni Curie sıcaklığındaki keskin birinci dereceden faz geçişine karşılık gelen elektrokalik sıcaklık değışiminin sadece dar bir sıcaklık aralığında yüksek olmasıdır (**Şekil 2**). Bu sebepten dolayı katkılama yoluyla daha geniş bir sıcaklık aralığında yüksek elektrokalik sıcaklık değışimleri elde edilmeye çalışılmıştır. ABO₃ perovskit yapısında hem A hem de B pozisyonlarında katkılama yapılmıştır. Katkılamalar sonunda BaTiO₃'daki birinci dereceden faz geçişi çok az miktarda katkılama sonunda yayvanlaşmakta ve buna bağlı olarak elektrokalik sıcaklık değışimi değerleri azalmaktadır. Bu yüzden, farklı bir katkılama stratejisi takip edilmiştir. BaTiO₃'da sıcaklığa bağlı olarak 3 farklı faz geçişi vardır. **Şekil 3(a)**'da bu faz geçişleri gösterilmiştir. Bu fazlardan kübik olan faz hariç hepsi ferroelektrik özellik göstermektedir. Farklı ferroelektrik fazların bir arada bulunduğu bölgelerde, değışik fazlardaki farklı ferroelektrik kutuplanma yönlerinin bulunması, düşük elektrik alan altında yüksek elektriksel kutuplanma değışimi sağlamakta, bu da birim elektrik alan başına elde edilen elektrokalik sıcaklık değışimini, yani $\Delta T/\Delta E$ 'yi yükseltmektedir(Li, Zhang et al. 2016, Liu, Scott et al. 2016, Qi, Zhang et al. 2017). Ferroelektrik faz geçiş sıcaklıklarının katkılama yoluyla birbirine yaklaştırılabildiği bilinmektedir. **Şekil 3(b)**'de farklı katkılayıcıların baryum titanattaki üç farklı faz geçiş sıcaklığını nasıl değıştirdiği gösterilmiştir(Jaffe, Cook Jr et al. 1971). Buna göre perovskit A pozisyonuna Ca veya Sr katkılanması, 120 C civarındaki tetragonal-kübik faz sıcaklığını azaltırken, rombohedral-ortorombik ve ortorombik-tetragonal faz geçiş sıcaklıklarını düşük katkılama oranlarında çok etkilememekte, perovskit B pozisyonuna Zr, Hf ve Sn katkılamaları ise rombohedral-ortorombik ve ortorombik-tetragonal geçiş sıcaklıklarını artırmaktadır. Bu bilgiler ışığında baryum titanata A pozisyonunda Ca veya Sr, B pozisyonunda da Zr, Ca ve Sn katkılamaları yapılarak, farklı faz geçiş sıcaklıkları birbirlerine yaklaştırılmış ve elektrokalik etkileri ölçülmüştür.

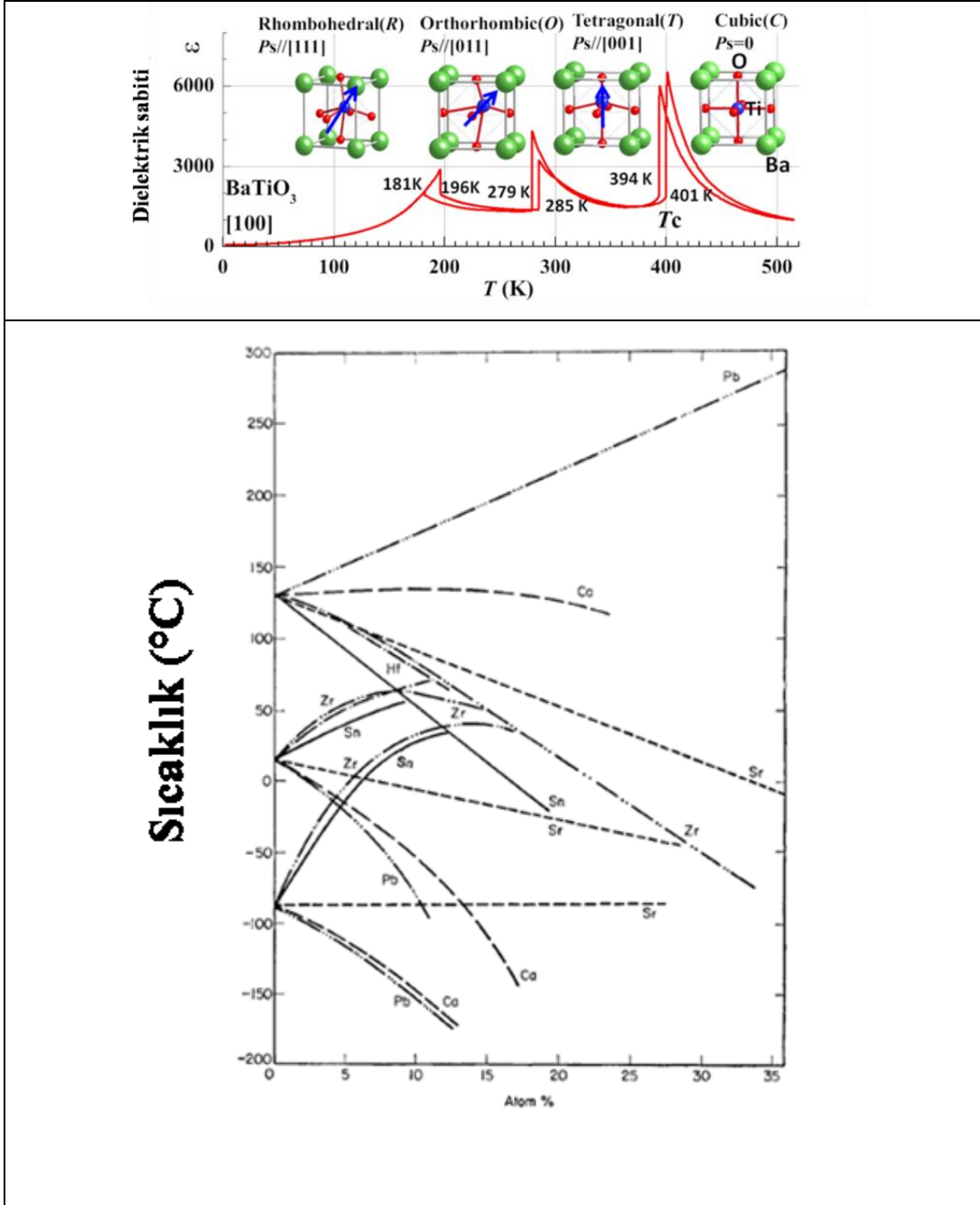
Farklı katkılama kompozisyonları arasından, BaTiO₃ bazlı hacimsel seramik örneklerde en yüksek değerden birine sahip olacağını öngördüğümüz Ba_{0.80}Sr_{0.20}Ti_{1-x}Zr_xO₃ (0≤x≤0.10) sistemi güncellenmiş B planında çalışılacak malzeme sistemi olarak seçilmiştir(Szymczak, Adamczyk et al. 2009). Bu sistemin faz diyagramı **Şekil 4**'te gösterilmektedir. Bu sistemin seçilmesindeki birkaç gerekçe vardır:

- 1) Literatürde özellikle BaTiO₃ bazlı kompozisyonlarda birim elektrik alan başına yüksek elektrokalorik etki elde etmeye yarayan, BaTiO₃'in farklı ferroelektrik fazlarının birleştiği bir kritik nokta içeren faz diyagramının biliniyor olması(Szymczak, Adamczyk et al. 2009).
- 2) Şekil 4'te verilen faz diyagramındaki kompozisyonların, elektrokalorik etkilerinin maksimum olduğu tetragonal-kübik faz geçişlerinin oda sıcaklığının az üzerinde ve dolayısıyla elektrokalorik soğutucu uygulamaları için ideal bir sıcaklıkta gerçekleşmesi(Szymczak, Adamczyk et al. 2009). Mesela Hf katkılı kompozisyonlarda, en yüksek elektrokalorik etki gözlenen kompozisyonda faz geçiş sıcaklığı oda sıcaklığının altındadır(Li, Zhang et al. 2016).

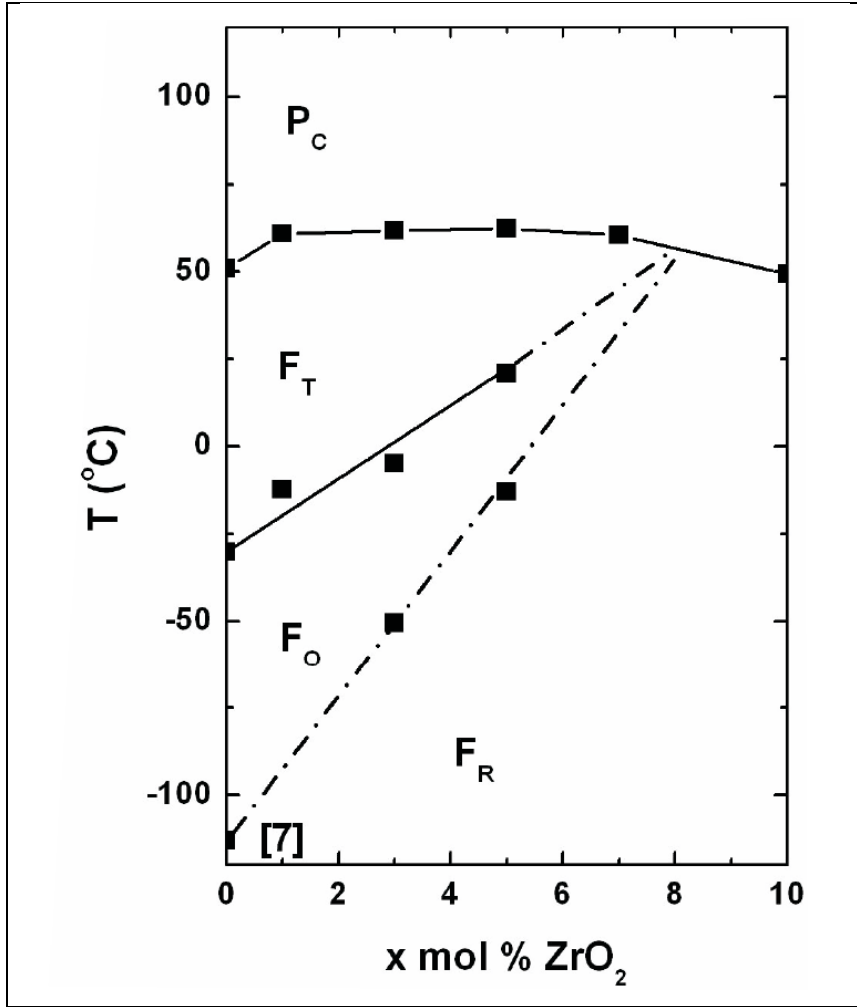
Şekil 4'teki faz diyagramında, Ba_{0.80}Sr_{0.20}Ti_{1-x}Zr_xO₃ (x=0.075) kompozisyonu için farklı ferroelektrik fazların bir arada olduğu 'kritik nokta'nın elde edildiği görülmektedir.

BaTiO₃ ve ilgili kompozisyonlar haricinde elektrokalorik özellikleri çalışılan diğer önemli kurşunsuz malzeme aileleri **Tablo 3**'de örnekleri verildiği üzere, Aurivillius fazları, örneğin SrBi₂(Nb_{0.2}Ta_{0.8})₂O₉(Axelsson, Le Goupil et al. 2017) ve tetragonal bronze yapısındaki Sr_xBa_{1-x}Nb₂O₆ sistemidir(Le Goupil, Axelsson et al. 2014). İlk bahsedilen Aurivillius fazı yapısındaki sistemde düşük bir $\Delta T/\Delta E$ değeri elde edilmiş, buna karşın Sr_xBa_{1-x}Nb₂O₆ sisteminde 0.3 K. mm/V civarında bir $\Delta T/\Delta E$ değeri ölçülmüştür.

Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃-K_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃(NBT-KBT) de **Tablo 3**'te yer alan ve önde gelen kurşunsuz piezoelektrik kompozisyonlardandır. Bu sisteme benzer NBT-BT katı çözeltilisine de **Tablo 3**'te yer verilmiştir. Morfotropik faz sınırına sahip ve relaksör ferroelektrik özellik gösteren 0.94NBT(Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃)-0.06BT(BaTiO₃) kompozisyonu için 0.3 K. mm/V'lık elektrokalorik etki değeri elde edilmiştir(Cao, Li et al. 2014). 0.85K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃-0.15SrTiO₃ katı çözeltilisi için ise yüksek bir değer elde edilememiştir(Koruza, Rozic et al. 2015).



Şekil 3: (a) [100] yönelimli baryum titanat tek kristalinin dielektrik sabitinin sıcaklığa göre ölçümü. Dielektrik sabitinde görülen pikler baryum titanattaki faz geçişlerine karşılık gelmektedir. (b) Farklı iyonların BaTiO₃'in faz geçiş sıcaklıklarına etkisi (Jaffe, Cook Jr et al. 1971).



Şekil 4: $Ba_{0.80}Sr_{0.20}Ti_{1-x}Zr_xO_3$ ($0 \leq x \leq 0.10$) sisteminin sıcaklığa bağlı dielektrik ölçümlerle belirlenmiş faz diyagramı (Szymczak, Adamczyk et al. 2009). F_T, F_O ve F_R , ferroelektrik özellik gösteren tetragonal, ortorombik ve rombohedral P_c ise paraelektrik özellik gösteren kübik fazı göstermektedir.

Kurşunlu elektrokalik malzemelerde ise örneğin kurşunlu piezoelektrikler kadar araştırmaya rastlanmamıştır. Bunda, elektrokalik malzeme araştırmalarının son yıllarda güncellik kazanması ve kurşunun zararlı olmasından ötürü kurşunlu malzemelerin kurşunsuz eşdeğerlerinin araştırılmasının etkili olmuş olması mümkündür. Fakat, araştırıldığı kadarıyla Tablo 3'te de görüldüğü gibi en yüksek $\Delta T/\Delta E$ değeri $0.7Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3-0.3PbTiO_3$ (0.7PMN-0.3PT) sisteminde ölçülmüştür (Chukka, Cheah et al. 2011) ve bu malzeme kompozisyonu bir elektrokalik soğutucu prototipinde hacimsel formda kullanılmıştır (Plaznik, Kitanovski et al. 2015). PMN-PT dışında elektrooptik özellikleri bilinen $Pb_{0.85}La_{0.1}(Zr_{0.65}Ti_{0.35})O_3$ (PLZT) kompozisyonunda göreceli olarak düşük bir $\Delta T/\Delta E$

değeri elde edilmiştir(Zhang, Chen et al. 2016). Buna karşın tek kristal formundaki $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_{0.91}Ti_{0.09}O_3$ örneğinde 0.6 K. mm/V gibi yüksek bir değer ölçülmüştür. Bu etki bu kompozisyondaki relaksör ferroelektrik özelliğe bağlanmıştır(Zhu, Tang et al. 2017). Son olarak $Pb_{0.89}La_{0.11}(Zr_{0.7}Ti_{0.3})_{0.9725}O_3$ kompozisyonu için göreceli yüksek bir değer ölçülmüş, bu sonuç bu kompozisyondaki antiferroelektrik-ferroelektrik faz geçişi sırasındaki entropi değişimine bağlanmıştır(Lu, Li et al. 2017).

Tablo 3'te önde gelen elektrokalorik malzemelerin elektrokalorik sıcaklık değişimi ΔT , hangi elektrik değerinde bu değişimi gösterdikleri, birim elektrik alan değeri başına elde edilen elektrokalorik sıcaklık değişimi, $\Delta T/\Delta E$ ve ferroelektrik faz geçiş sıcaklıkları (Curie sıcaklığı, T_C) verilmektedir. Relaksör ferroelektrik özellik gösteren kompozisyonlar için T_C yerine elektrokalorik etkinin maksimum olduğu T_d (depolarizasyon) sıcaklığı verilmiştir.

Tablo 3: Bazı kurşun içeren ve kurşunsuz elektrokalorik malzemelerin, elektrokalorik soğutmayla ilgili parametreleri.

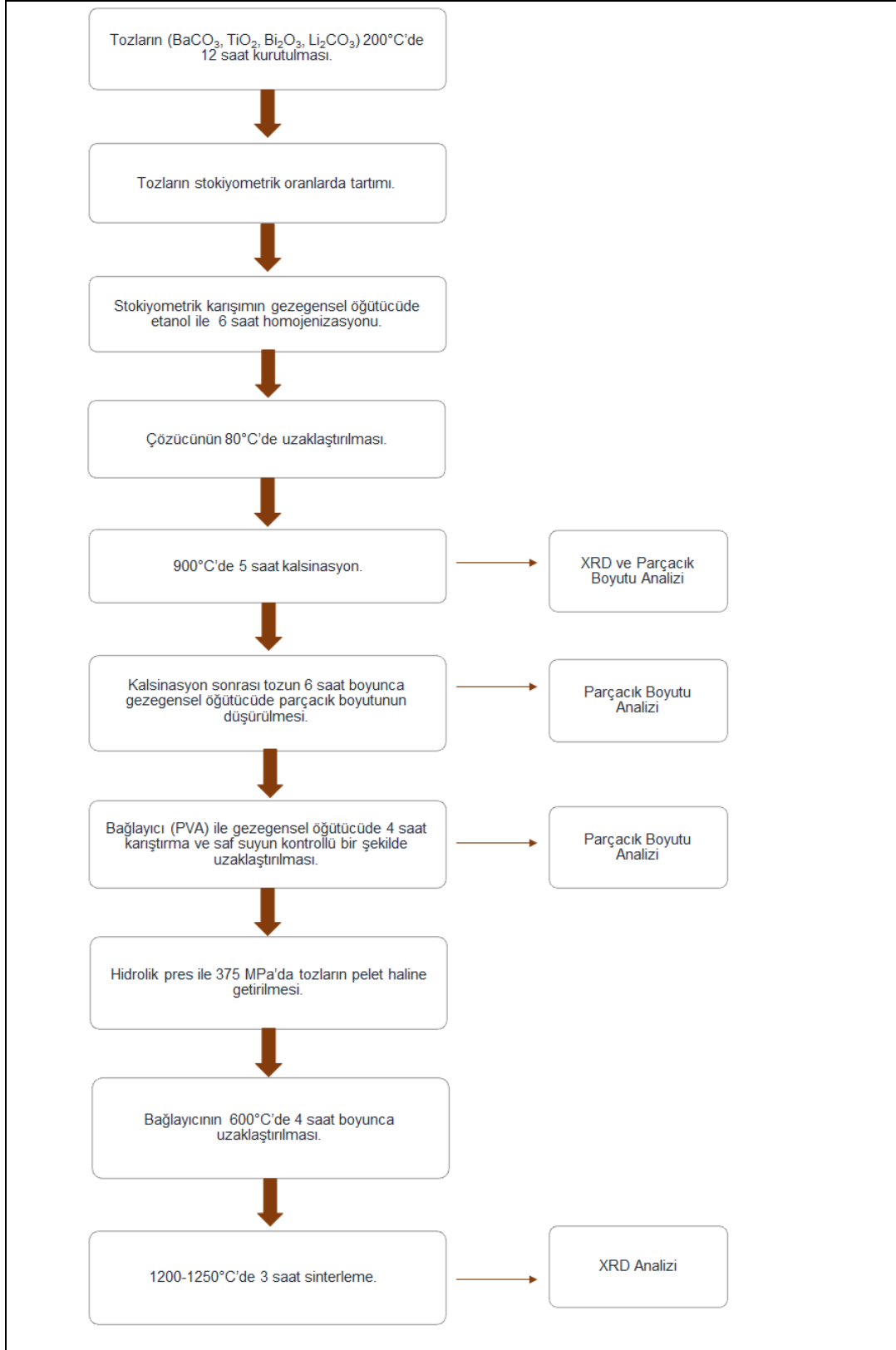
Malzeme	T_c (K)	ΔT (K)	ΔE (kV/cm)	$\Delta T/\Delta E$ (K. mm/V)	Referans
BaTiO ₃ (tek kristal)	402	0.9	12	0.75	(Moya, Stern-Taulats et al. 2013)
BaTiO ₃ (hacimsel)	398	1.1	20	0.56	(Ren, Nie et al. 2015)
Ba _{1-x} Sr _x TiO ₃ (x=0.35)(hacimsel)	296	0.42	20	0.21	(Bai, Han et al. 2013)
Ba _{0.94} Ca _{0.06} Ti _{1-x} Sn _x O ₃ (x=0.125) (hacimsel)	298	0.24	6	0.4	(Wang, Tian et al. 2015)
BaTi _{0.89} Hf _{0.11} O ₃ (hacimsel)	343	0.35	10	0.35	(Li, Zhang et al. 2016)
BaSn _{0.1} Ti _{0.9} O ₃ (hacimsel)	337	0.48	15	0.32	(Qi, Zhang et al. 2017)
0.94NBT(Na _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃)-0.06BT (BaTiO ₃)(hacimsel)	373	2.20	73	0.3	(Cao, Li et al. 2014)
0.82NBT(Na _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃)-0.18KBT(K _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃) (hacimsel)	423	0.4	13	0.31	(Le Goupil, Bennett et al. 2015)
0.3BZT-0.7BCT(hacimsel)	373	0.33	17	0.19	(Bai, Han et al. 2013)
Sr _x Ba _{1-x} Nb ₂ O ₆ (hacimsel)	313	0.15	5	0.3	(Le Goupil, Axelsson et al. 2014)
SrBi ₂ (Nb _{0.2} Ta _{0.8}) ₂ O ₉ (hacimsel)	316	0.16	60	0.02	(Axelsson, Le Goupil et al. 2017)
0.85K _{0.5} Na _{0.5} NbO ₃ -0.15SrTiO ₃ (hacimsel)	340	1.9	159	0.011	(Koruzza, Rozic et al. 2015)
Kurşunlular					
0.7Pb(Mg _{1/3} Nb _{2/3})O ₃ -0.3PbTiO ₃ (0.7PMN-0.3PT)(tek kristal)	400	1.50	9	1.6	(Chukka, Cheah et al. 2011)
Pb(Zn _{1/3} Nb _{2/3}) _{0.91} Ti _{0.09} O ₃ (tek kristal)	463	0.9	15	0.6	(Zhu, Tang et al. 2017)
Pb _{0.85} La _{0.1} (Zr _{0.65} Ti _{0.35})O ₃ (PLZT) (hacimsel)	?	3.1	200	0.15	(Zhang, Chen et al. 2016)
Pb _{0.89} La _{0.11} (Zr _{0.7} Ti _{0.3}) _{0.9725} O ₃ (hacimsel)	423	2.21	70	0.32	(Lu, Li et al. 2017)



3. GEREÇ VE YÖNTEMLER

3.1. $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Bi}(\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_3)$ ($0.02 \leq x \leq 0.08$) sisteminin Katı Hal Yöntemi ile Sentezi

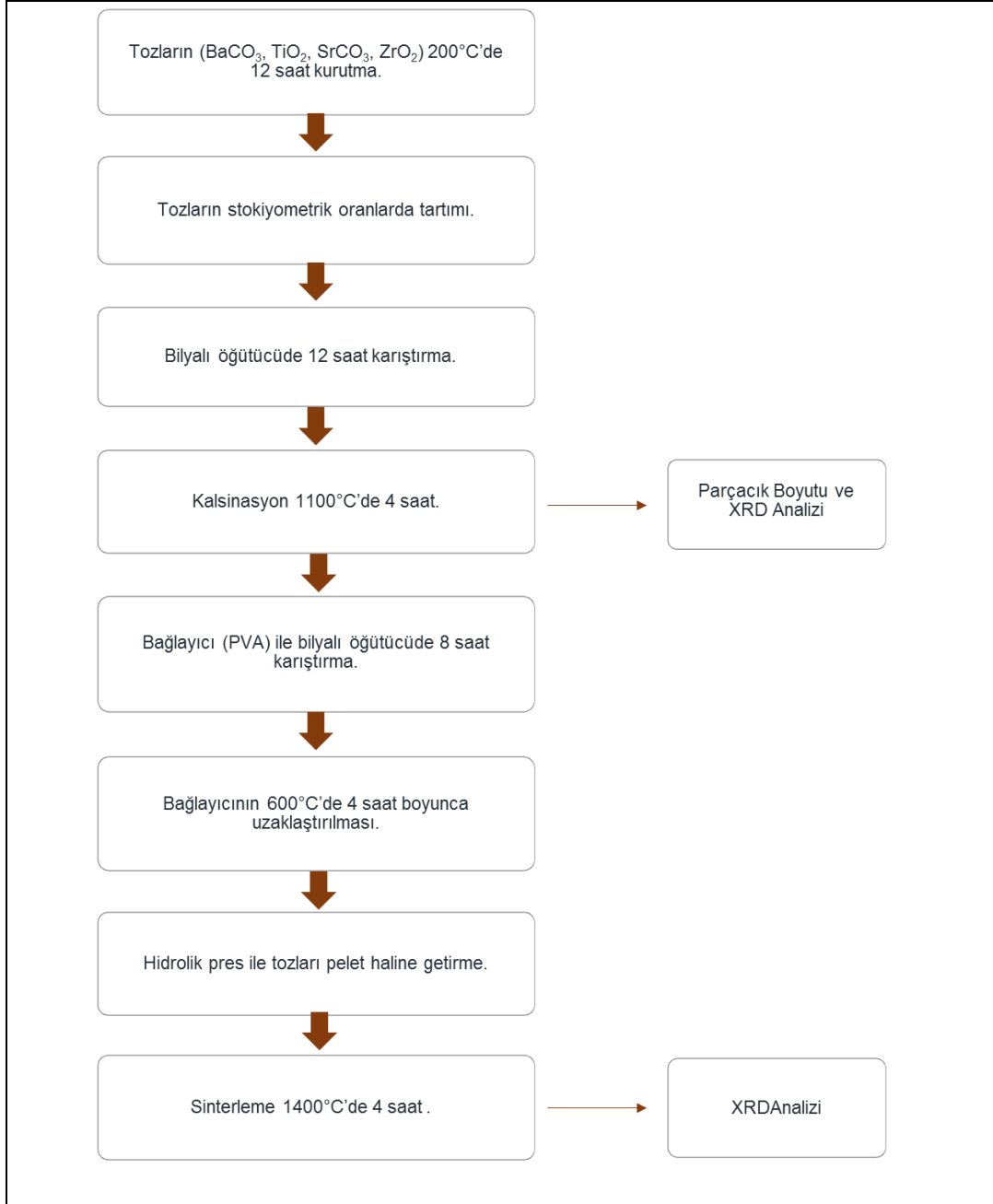
Tozların sentezi için Bi_2O_3 (99.9%, Sigma-Aldrich), Li_2CO_3 (99.999%, Sigma-Aldrich), BaCO_3 (99.9%, Entekno), TiO_2 (99.9%, Sigma-Aldrich) başlangıç tozları 200°C 'de 12 saat kurutulduktan Retsch PM 100 marka gezegensel bilyalı öğütücü kullanılarak ethanol ortamında 6 saat süresince karıştırılmıştır. Karıştırma/Öğütme için 30 ml hacminde Nalgene (HDPE) plastik şişe ve Zirkonya bilyalar kullanılmıştır. Tipik olarak her kompozisyon için 6 gram toz konulmuş, 160 Zirkonya bilya (5 mm çapında) kullanılarak bilya:toz oranı ağırlıkça 10:1 olarak belirlenmiştir. Daha sonra örnekler 900°C 'de 5 saat boyunca kalsine edilmiştir. Çıkan tozlar tekrar 6 saat karıştırılmış ve kurutulduktan sonra yüzde 2'lik PVA (Polivinilalkol) bağlayıcısıyla karıştırılmıştır ve hidrolik preste 375 MPa basınç altında pelet haline getirilmiştir. Organik bağlayıcıyı yapıdan uzaklaştırmak için peletler $1^\circ\text{C}/\text{dk}$ hızla 600°C 'ye ısıtılarak bu sıcaklıkta 4 saat bekletilmiştir ve daha sonra tekrar oda sıcaklığına soğutulmuştur. Sinterleme $1200-1250^\circ\text{C}$ arasında kompozisyona göre değişen farklı sıcaklıklarda (daha fazla $\text{Bi}(\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{2/3})\text{O}_3$ içeren örnekler daha düşük sıcaklıklarda olacak biçimde) 3 saat süreyle yapılmıştır. Uçucu Bi^{3+} and Li^+ kaçışını engellemek için örnekler aynı kompozisyonda toza gömülmüş ve örneklerin sinterlendiği Alumina krozelerin üzeri bir başka Alumina krozeyle kapatılmıştır. Bu reçete Şekil 5'te şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 5: $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Bi}(\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_3)$ ($0.02 \leq x \leq 0.08$) sisteminin sentez akış şeması.

3.2. $Ba_{0.80}Sr_{0.20}Ti_{1-x}Zr_xO_3$ ($0 \leq x \leq 0.10$) sisteminin Katı Hal Yöntemi ile Sentezi

$Ba_{0.80}Sr_{0.20}Ti_{1-x}Zr_xO_3$ ($0 \leq x \leq 0.10$) kompozisyonlu seramik örnekler de geleneksel katı hal sentezi yöntemiyle üretilmiştir. Önce 200°C'de nemi alınmış (kurutulmuş) yüksek saflıktaki $BaCO_3$, $SrCO_3$, TiO_2 ve ZrO_2 (Sigma Aldrich) tozları stokiometrik oranlarda tartılmış ve bilyalı öğütücü kullanılarak etanol ortamında karıştırılmıştır. Karıştırma için 30 ml hacminde Nalgene (HDPE) plastik şişe kullanılmıştır. Tipik olarak her kompozisyon için 6 gram tozkonulmuş, 160 Zirkonya bilya (5 mm çapında) kullanılarak bilya:toz oranı ağırlıkça 10:1 olarak belirlenmiştir. 12 saatlik karıştırmadan sonra tozlar etüvde 80 °C'de 12 saat kurutulduktan sonra 1100 °C'de 4 saat kalsinasyon yapılmıştır. Kalsinasyondan çıkan toza %2 oranında PVA (polivinilalkol) bağlayıcı olarak eklenmiş ve tekrar bilyalı öğütücüde 8 saat karıştırılmıştır. Elde edilen tozdan, Specac Hidrolik Pres ile ve 10 mm'lik pres kalıbı kullanılarak ve 375 MPa basınç uygulanarak peletler elde edilmiştir. Organik bağlayıcıyı yapıdan uzaklaştırmak için peletler 1°C/dk hızla 600°C'ye ısıtılarak bu sıcaklıkta 4 saat bekletilmiştir ve daha sonra tekrar oda sıcaklığına soğutulmuştur. Çıkan peletler, Pt folyo altlık üzerinde alumina krozede 1400 °C'de 4 saat boyunca sinterlenmiştir. Senteze ilişkin alışı şeması **Şekil 6**'da verilmiştir.



Şekil 6: $Ba_{0.80}Sr_{0.20}Ti_{1-x}Zr_xO_3$ ($0 \leq x \leq 0.10$) sisteminin sentez akış şeması.

3.3. Yapısal Karakterizasyon: XRD, Yoğunluk, SEM, DSC, TEM

Örneklerin kristal yapılarının belirlenmesi için x-ışını kırınımı (XRD) deneyleri İYTE Malzeme Araştırmaları Merkezi (MAM)'nde bulunan Cu K α kaynağına sahip bir Panalytical X'Pert Pro cihazı kullanılarak yapılmıştır. Yüksek sıcaklık x-ışını kırınımı deneyleri Dr. Gwilherm Nenert tarafından Panalytical Hollanda'da yapılmıştır.



Örneklerin yoğunlukları Radweg marka hassas teraziye tümleşik bir Arşimet düzeneği kullanılarak ölçülmüştür.

Örneklerin parçacık boyutları bir Malvern Zetasizer Dinamik Işık Saçıcı cihazı ile ölçülmüştür.

Örneklerin mikroyapılarına yine İYTE MAM'da bulunan FEI Quanta 250 FEG cihazı kullanılarak bakılmıştır. Ayrıca Katip Çelebi Üniversitesi'nde bulunan Zeiss Sigma 300 VP cihazı da kullanılmıştır. Bu deneylerden önce örneklerin yüzeyi zımpara kağıdıyla parlatılmış ve örneklere sinterleme sıcaklıklarından 100 °C daha düşük sıcaklıkta termal dağlama işlemi uygulanmıştır.

Örneklerin diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC) ölçümleri İYTE Jeotermal Enerji Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde (JEOMER) bulunan TA Instruments Q10 Cihazıyla yapılmıştır. Ayrıca ODTÜ Merkezi Laboratuvarı'nda ve Eskişehir Teknik Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü'nde de DSC ölçümleri yaptırılmıştır. Bu ölçüm sonuçlarına yukarıda çalışmanın kapsamında bölümünde bahsedildiği üzere yeterince sağlıklı bulunmadığı için bu raporda yer verilmemiştir.

Örneklerin Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) Ölçümleri Dr. Öğr. Üyesi Aziz Genç tarafından Barselona'da bulunan ICREA Enstitüsü'nde yapılmıştır.

3.4. Elektriksel Karakterizasyon: Dielektrik Ölçümler, Ferroelektrik Polarizasyon Ölçümleri, Elektroklorik Etkinin Dolaylı Yöntemle Hesaplanması, Gerinim Ölçümleri

Proje önerisinde yer almamasına rağmen, projenin kurum hissesi bölüm payından yararlanılarak bir LCR metre alınmış, örneklerin dielektrik karakterizasyonu Keysight E4980AL model bu LCR metre ile yapılmıştır. Dielektrik ölçümler, DSC ölçümlerinden beklenmedik şekilde yetersiz sonuç alınmasıyla faz geçiş sıcaklıklarının belirlenmesinde önemli olmuştur.

Bu ölçümler 20 Hz-300 kHz aralığında frekans değerlerinde (tipik olarak dört farklı frekansta) ve oda sıcaklığı ile 200 °C arasında gerçekleştirilmiştir. Ayrıca Keysight E4980AL cihazının alınmasından kısa bir süre önce ödünç alınan bir Keithley LCZ Metre de bazı ölçümlerde kullanılmıştır. Örnekler yaklaşık 10 cm

çapında ve 1 mm kalınlığında peletler olarak ölçülmüş, ölçümden önce örnek yüzeyleri 600, 1000 ve 2000 kumluk zımpara kağıtları kullanılarak parlatılmıştır. Daha sonra Ag epoksi kullanılarak örneklerin her iki yüzünde de elektrotlar oluşturulmuştur. Sıcaklığa bağlı ölçüm almak için LCR metreler proje kapsamında alınan Aixacct TF1000 ölçüm sisteminin örnek tutucusu ve sıcaklık kontrol ünitesine bağlanmıştır.

Şekil 7'de proje bütçesiyle alınan Aixacct TF1000 cihazının fotoğrafına yer verilmiştir. Üst paneldeki fotoğrafta tüm ölçüm sistemi gösterilmektedir. Sistem, ölçüm ana ünitesi, voltaj yükselticisi, sıcaklık kontrol ünitesi, örnek tutucu ve ölçümlerin kontrolü için bir yazılım içeren bilgisayar ünitesinden oluşmaktadır. Alt paneldeyse örnek tutucunun içinin görüntüsüne yer verilmiştir. Örnek tutucuda sıcaklığın ölçüldüğü ısı çift (termokupl) örneğin yerleştiği kısmın hemen altında yer almaktadır ve sıcaklık kontrolü bu sayede hassas ve çabuk olabilmektedir.



Şekil 7: (Üst panel) Proje kapsamında satın alınan Aixact TF1000 cihazının görüntüsü. (Alt panel): TF1000'in örnek tutucusu.

Elektrokalerik etki ya da elektrokalerik sıcaklık değişiminin dolaylı yoldan hesaplanması için Maxwell denklemleri kullanılarak türetilen aşağıdaki denklem kullanılmıştır:

$$\Delta T = -\frac{1}{\rho C_p} \int_{E_1}^{E_2} T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right) dE \dots \dots \dots (3)$$

Burada, ρ yoğunluğu, E_1 ve E_2 başlangıç ve bitişte uygulanan elektrik alan değerlerini ve C_p ısı sığasını göstermektedir. E_1 , 0 alınmış, E_2 ise 5, 10, 15 ve 20 kV/cm gibi farklı değerler alınmıştır. $P(T)$ eğrileri, ölçülen sıcaklığa bağlı $P(E)$ ferroelektrik histerisis eğrilerinden, belirli sabit elektrik alan değerleri için literatürde olduğu gibi $P(E)$ eğrilerinin 2. çeyreğinden (sağ üst bölüm), histerisis eğrisinde elektrik alanın azalmakta olduğu kısımdan kutuplanma (polarizasyon) değerleri okunarak elde edilmiştir (Liu, Scott et al. 2016). Bu eğriler kullanılarak sabit elektrik alan değeri için polarizasyon değişimi $\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_E$ aşağıdaki ifade kullanılarak hesaplanmıştır:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_E = \frac{1}{2} * \left(\frac{P_n - P_{n-1}}{T_n - T_{n-1}} + \frac{P_{n+1} - P_n}{T_{n+1} - T_n} \right) \dots \dots \dots (4)$$

Bu denklemde, P_n , T_n sıcaklığındaki polarizasyon değerini, P_{n-1} bir önceki sıcaklık noktasında (T_{n-1}) histerisis eğrisinden okunan polarizasyon değerini, P_{n+1} bir sonraki sıcaklık noktasında histerisis eğrisinden okunan polarizasyon değerinin göstermektedir.

$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_E$ ifadesinin 4 no'lu denklem kullanılarak elde edilmesi özellikle elektriksel polarizasyonun sıcaklığa bağlı olarak keskin şekilde değiştiği 1. dereceden faz geçişi gösteren malzemelerde tercih edilmektedir. Daha sürekli faz geçişlerinde sıcaklığa bağlı polarizasyon eğrileri ($P(T)$) bir 4. veya daha yüksek dereceden bir polinom kullanılarak fit edilebilmekte ve bu sayede $\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_E$ davranışı ve dolayısıyla elektrokalerik sıcaklık değişimi ΔT 'nin sıcaklığa bağlı davranışı daha hassas bir şekilde elde edilebilmektedir. Polarizasyon değerinin çok keskin değişmediği örneklerde ΔT hesapları, $P(T)$ eğrilerinin bir polinom fitiyle daha hassas şekilde elde edildikten sonra türevinin alınıp, bu ifadenin ΔT denkleminde yerine konulmasıyla tekrarlanmıştır. Bu şekilde elde edilen ΔT eğrileri sıcaklığa bağlı davranışı daha hassas biçimde ortaya koymuştur. ΔT hesaplarında, ısı sığası değeri, daha önce literatürde BaTiO_3 ve BaTiO_3 bazlı ferroelektrik malzemelerde



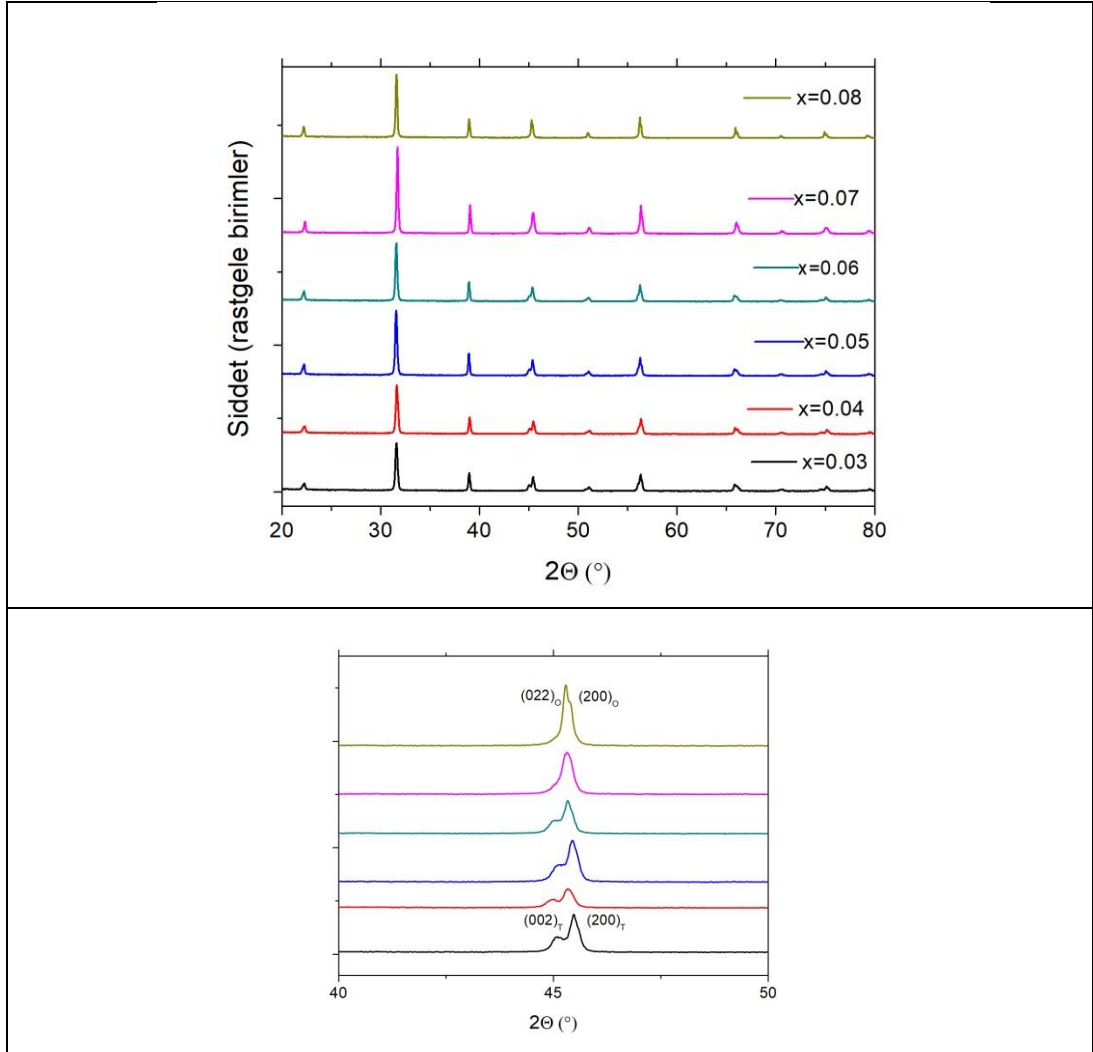
ölçülen değerlerin ortalaması olarak 500 J/kgK alınmıştır(Asbani, Dellis et al. 2015, Qi, Zhang et al. 2017).

Son olarak sadece $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Bi}(\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_3)$ ($x=0.03$ ve $x=0.07$) örnekleri için gerinim ölçümleri yapılmıştır. Bu ölçümler Eskişehir Anadolu Üniversitesi'nde Prof. Dr. Ender Suvacı'nın labında Dr. Murat Avcı tarafından Radiant Precision LC Ferroelektrik Özellik Ölçüm sistemine entegre bir MTI 2100 Photonic Sensor cihazıyla yapılmıştır. Ölçümlerde yürütücü de bulunmuştur.

4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1.1. $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Bi}(\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_3)$ ($0.02 \leq x \leq 0.08$) sisteminin kristal yapı analizi

Şekil 8'de tüm kompozisyonlar için X-ışını kırınımı desenleri verilmektedir. Tüm kompozisyonlar perovskit yapısında kristallenmiştir ve safsızlık fazına rastlanmamaktadır. Alt panelde 45 derece civarındaki piklerdeki çatallanma örneklerin simetrisini göstermektedir. $x=0.03$, 0.04, 0.05 ve 0.06 kompozisyonlarında gözlenen çatallanma tetragonal, $x=0.08$ örneğindeki çatallanma ise ortorombik simetriyi işaret etmektedir. $x=0.07$ örneğinde ise net bir çatallanma gözlenmemektedir. Bu simetriter literatürde rapor edilen simetriterle uyumludur (Ma and Tan 2010).



Şekil 8: $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Bi}(\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_3)$ ($0.02 \leq x \leq 0.08$) örneklerinin x-ışını kırınım desenleri. Altteki panel 45 derece civarındaki pikleri göstermektedir.

4.1.2. $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Bi}(\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_3)$ ($0.02 \leq x \leq 0.08$) sisteminin Arşimet yöntemiyle ölçülen yoğunluk değerleri

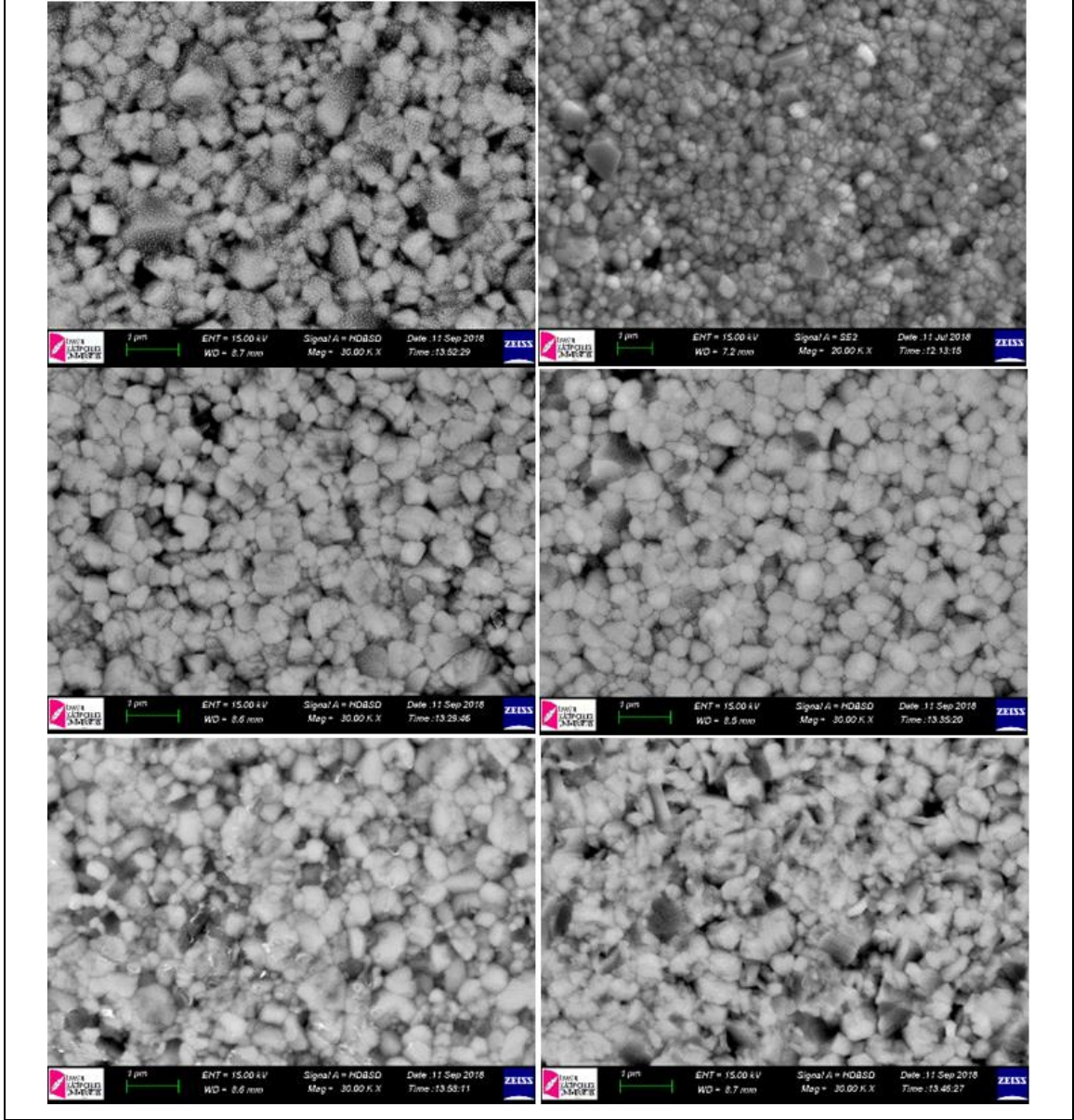
Tablo 4'te farklı kompozisyonların yoğunluk değerleri verilmiştir. BaTiO_3 'ün teorik yoğunluğuna göre ($6,02 \text{ g/cm}^3$) hesaplandığında tüm örneklerin teorik yoğunluğun yüzde 90'ından daha yoğun olduğu görülmektedir. Aynı zaman örneklerin $\text{Bi}(\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_3)$ miktarı arttıkça örnekler yoğunlaşmaktadır. Bu da artan Bi miktarına bağlanabilir.

Tablo 4: $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Bi}(\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_3)$ ($0.02 \leq x \leq 0.08$) örneklerinin yoğunluk değerleri.

$x=0.08$	$x=0.07$	$x=0.06$	$x=0.05$	$x=0.04$	$x=0.03$
$5,71 \text{ g/cm}^3$ (1200°C)	$5,73 \text{ g/cm}^3$ (1200°C)	$5,66 \text{ g/cm}^3$ (1225°C)	$5,63 \text{ g/cm}^3$ (1225°C)	$5,65 \text{ g/cm}^3$ (1250°C)	$5,65 \text{ g/cm}^3$ (1250°C)

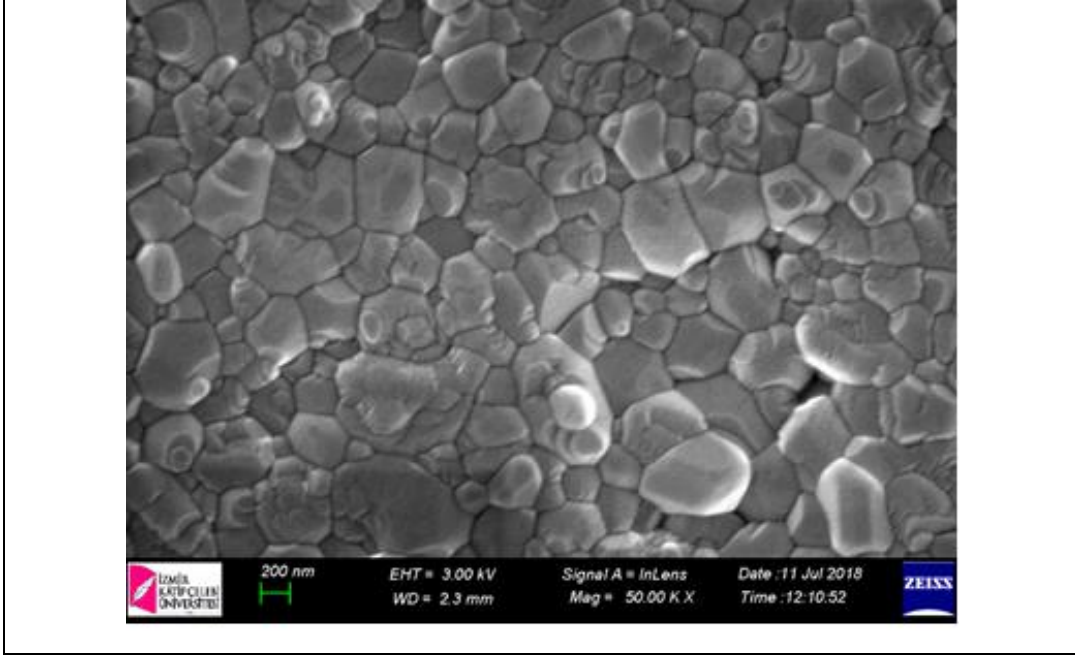
4.1.3. $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Bi}(\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_3)$ ($0.02 \leq x \leq 0.08$) sisteminin mikroyapısı

Şekil 9'da tüm örneklerin taramalı elektron mikroskopuyla kaydedilen yüzey görüntüleri verilmektedir. Ortalama tane boyutu tüm kompozisyonlar için yakın olup 200 ile 700 nm arasındadır. Tane boyutu küçük olduğundan görüntüler arasında net olmayanlar vardır.



Şekil 9: $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Bi}(\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_3)$ ($0.02 \leq x \leq 0.08$) için 20 ve 30 bin büyütmede elde edilen ikincil electron yüzey görüntüleri.

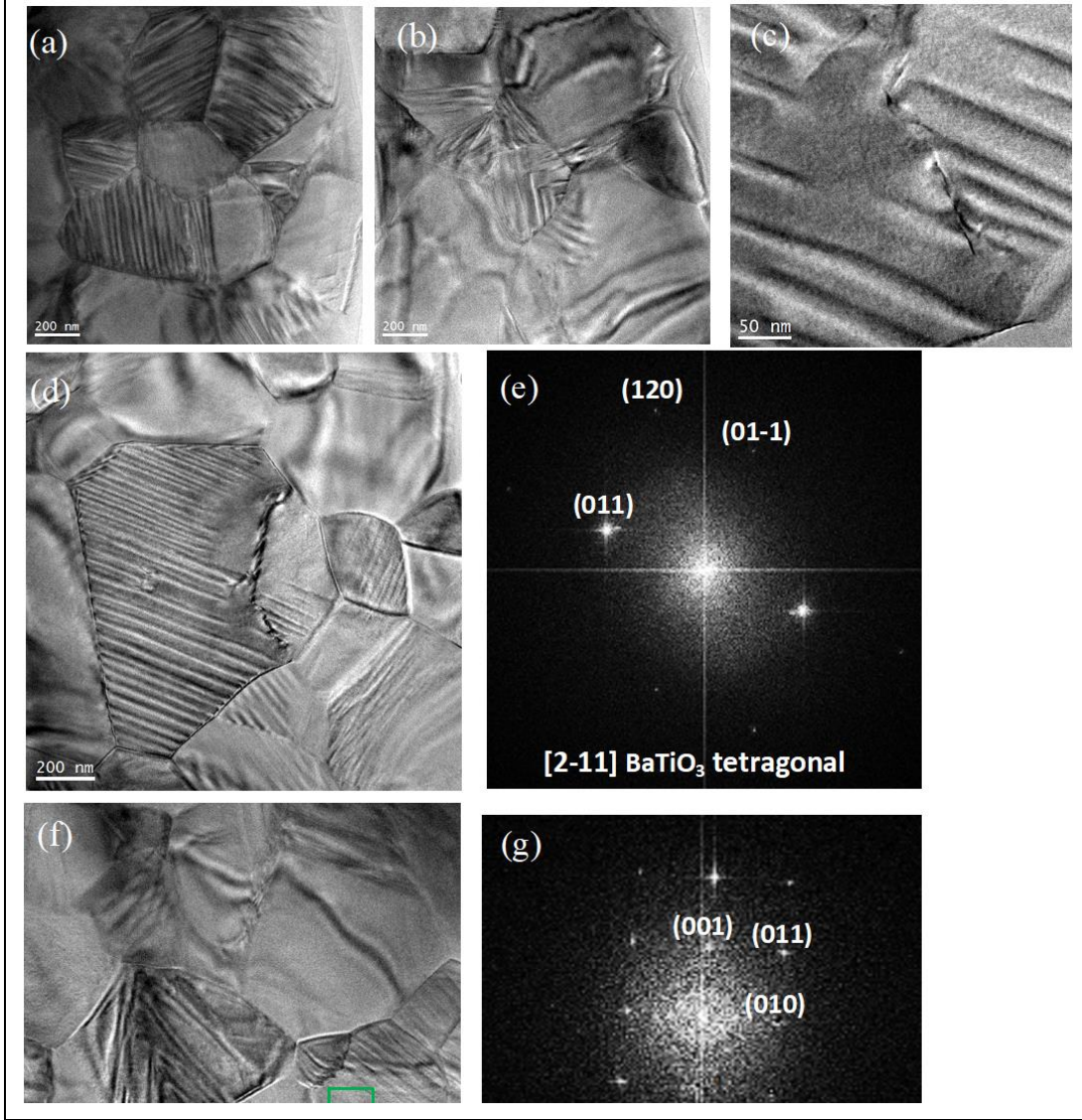
En net görüntü **Şekil 10**'da verilen $x=0.04$ örneği için 50 bin büyütmede alınan örnekte elde edilmiştir.



Şekil 10: $x=0.04$ kompozisyonu için 50 bin büyütmede elde edilen ikincil electron yüzey görüntüsü.

Alınan SEM görüntülerine dikkatli bakıldığında, tane sınırlarında ve içlerinde safsızlık fazları olduğu görülmüştür. Bu fazların tayini için EDX denenmiş olup Ba ve Ti elementlerinin K_{β} değerlerinin çıkışması ve Li elementinin EDX ile belirlenememesi nedeniyle safsızlık fazı kompozisyonu hakkında kesin bir bilgiye ulaşılmamıştır.

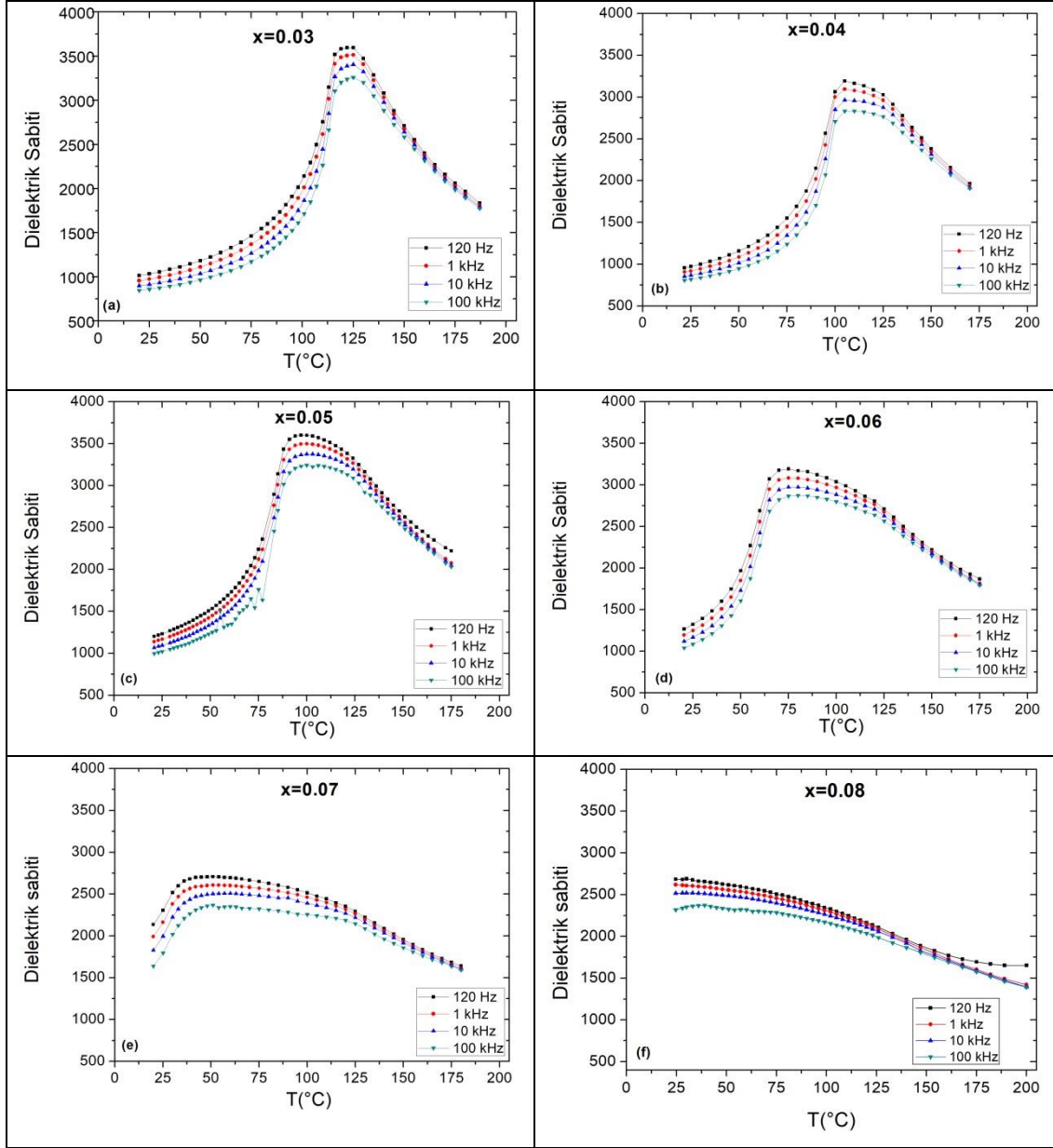
Şekil 11'de $x=0.05$ örneğinin geçirimli elektron mikroskobu (TEM) görüntüleri verilmiştir. Hızlı Fourier Dönüşümü(Fast Fourier Transform) analizleri oda sıcaklığında tetragonal simetriyi doğrulamaktadır. Çizgi çizgi görülen yapılar ferroelektrik domenleri (domain) göstermektedir. Çeşitli kusurlara da rastlanmıştır.



Şekil 11: $x=0.05$ kompozisyonu için elde edilen TEM görüntüleri. (e) ve (f)'de Hızlı Fourier Dönüşümü grafikleri gösterilmektedir.

4.1.4. $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Bi}(\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_3)$ ($0.02 \leq x \leq 0.08$) sisteminin dielektrik özellikleri

Şekil 12'de tüm örneklerin 4 farklı frekans değerinde kaydedilen sıcaklığa bağlı dielektrik ölçümleri verilmiştir. $x=0.08$ örneği hariç tüm örneklerde dielektrik sabiti sıcaklıkta önce artmakta, pik yaptıktan sonra belli bir sıcaklık aralığında sabit kalıp tekrar azalmaktadır. $x=0.08$ örneğinde ise sıcaklık arttıkça dielektrik sabiti azalmaktadır.



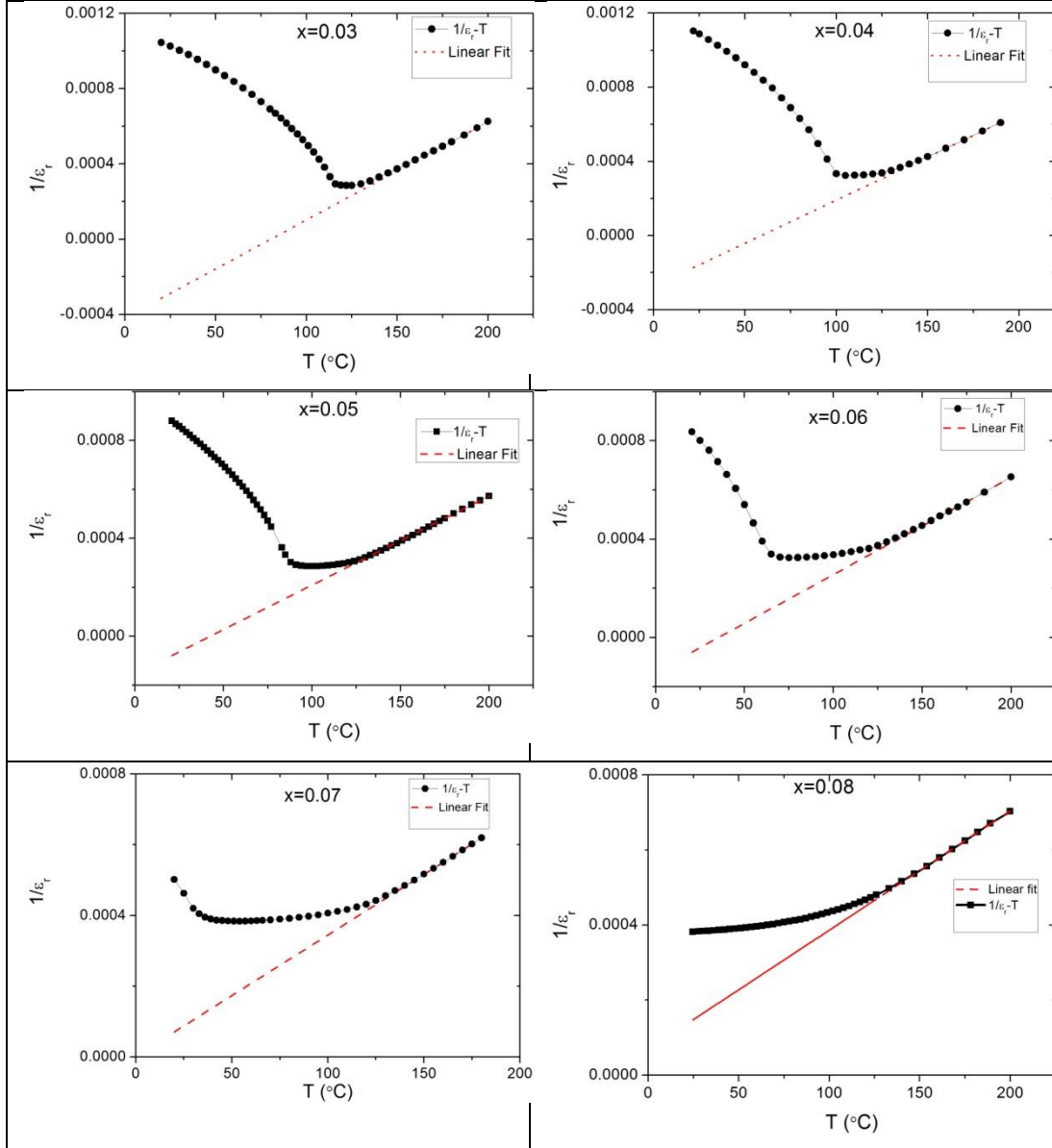
Şekil 12: $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Bi}(\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_3)$ ($0.02 \leq x \leq 0.08$) örneklerinin 4 farklı frekans değerinde kaydedilen sıcaklığa bağlı dielektrik sabiti değerleri.

Örneklerdeki faz geçişlerini daha iyi görebilmek için ve Curie sıcaklığından yüksek sıcaklıklarda (ferroelektrik-paraelektrik faz geçişinden sonra) gözlenecek olan Curie-Weiss kuralına uygun davranışı gözlemlemek için Şekil 13'te dielektrik sabitinin tersi sıcaklığa göre çizdirilmiştir (1 kHz'de). Ferroelektriklerdeki Curie-Weiss yasası şu formülle gösterilir:

$$\chi = \frac{A}{T-T_C} \dots \dots \dots (5)$$

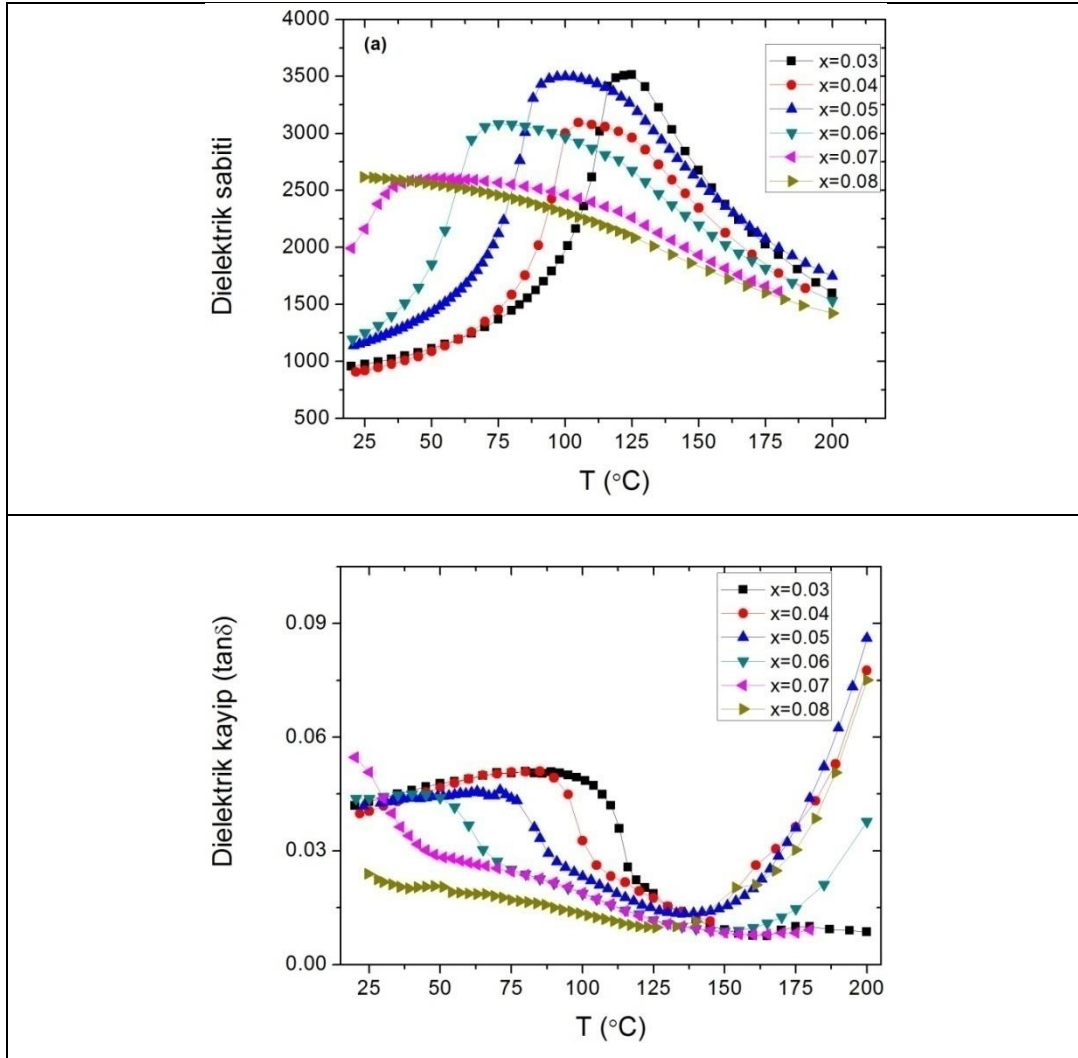
burada χ dielektrik alınganlığı, T sıcaklığı, T_C Curie sıcaklığını, A ise bir sabiti temsil etmektedir. Yüksek dielektrik sabitine sahip olan ferroelektrik malzemelerde dielektrik alınganlık χ ile dielektrik sabiti ϵ_r birbirine eşit kabul edilir.

Bu kurala göre dielektrik sabiti ϵ_r 'in tersi Curie sıcaklığının üzerinde sıcaklığa doğrusal bir şekilde bağlı olmalıdır. **Şekil 13**'te dielektrik sabitinin tersinin sıcaklığa doğrusal bağlı olduğu sıcaklık aralığında yapılan fitler düşük sıcaklıklara ekstrapole edilerek, doğrusal davranıştan sapılan nokta Curie sıcaklığı olarak kabul edilmiştir. Ayrıca, $x=0.08$ örneği dışındaki örneklerde daha düşük sıcaklıklarda görülen anomali de bu şekilde daha net gözükmemektedir.



Şekil 13: $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Bi}(\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_3)$ ($0.02 \leq x \leq 0.08$) örneklerinin 1 kHz'da kaydedilen sıcaklığa bağlı dielektrik sabitinin tersi eğrileri. Kırmızı çizgiler, Curie sıcaklığı üzerinde Curie-Weiss yasasına göre doğrusal davranış gözlenen bölgede fiti ve doğrusal davranışın oda sıcaklığına ekstrapolasyonunu göstermektedir.

Şekil 14'te bu kez 1 kHz'de alınan dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp ölçümleri tüm kompozisyonlar için karşılaştırma yapmak üzere birlikte çizdirilmiştir. Buna göre $\text{Bi}(\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_3)$ arttıkça örneklerdeki dielektrik pik daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşmekte ve pikten sonra dielektrik sabitinin göreceli olarak sabit kaldığı bölge genişlemektedir. Dielektrik sabiti $x=0.04$ örneğini saymazsak kademeli $\text{Bi}(\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_3)$ arttıkça kademeli olarak azalmaktadır. Dielektrik kayıp ($\tan\delta$) davranışında ise sıcaklık arttığında önce dielektrik sabitindeki pike paralel olarak bir pik gözlenmekte, daha sonra dielektrik kayıplar önce azalıp daha sonra tekrar artmaktadır.



Şekil 14: $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Bi}(\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_3)$ ($0.02 \leq x \leq 0.08$) örneklerinin 1 kHz'deki sıcaklığa bağlı dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp grafikleri.

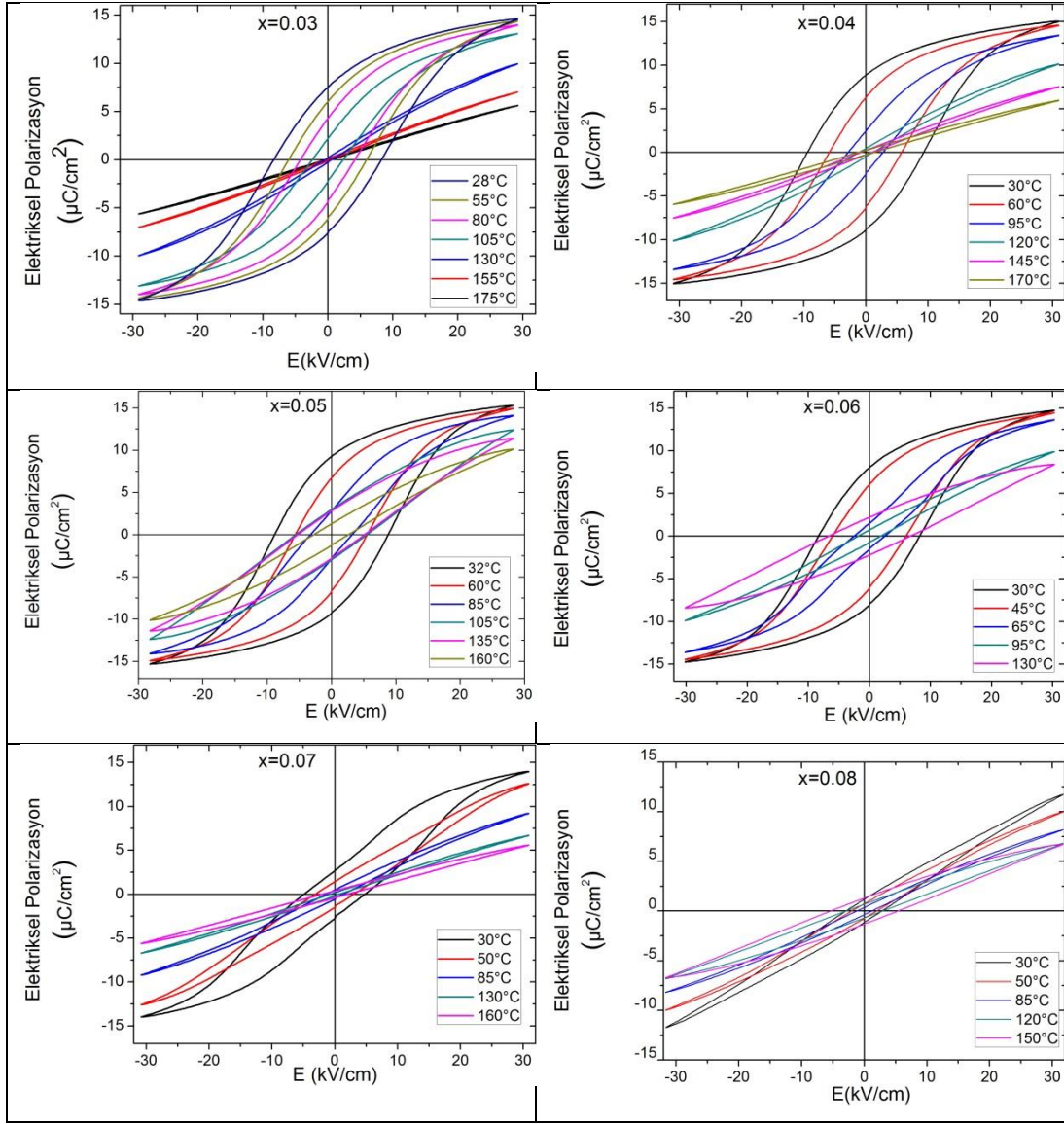


TÜBİTAK

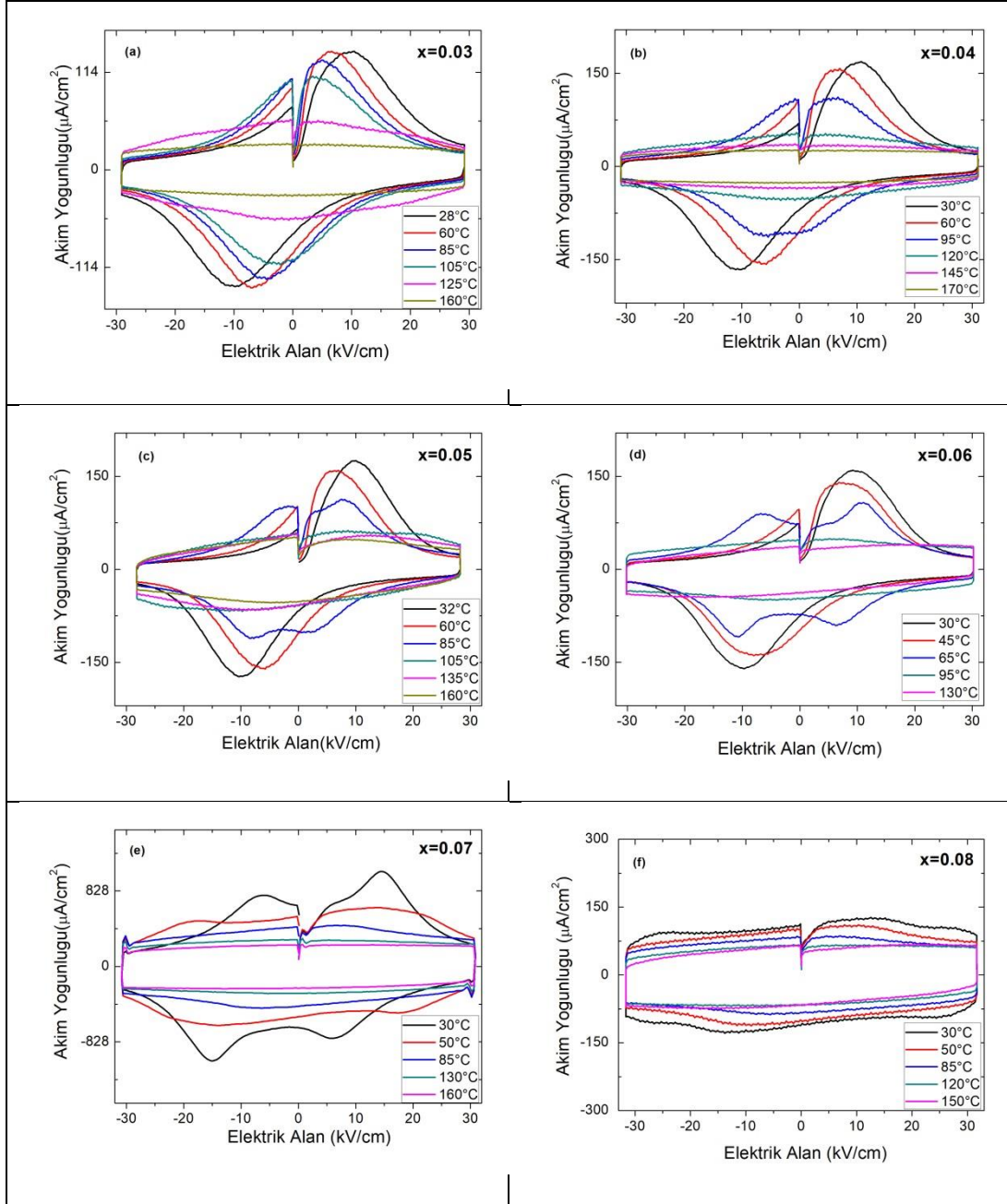
4.1.5. $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Bi}(\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_3)$ ($0.02 \leq x \leq 0.08$) sisteminin elektriksel polarizasyon ölçümleri

Şekil 15'te tüm örneklerin sıcaklığa bağlı ferroelektrik histerisis eğrileri gösterilmektedir. Buna göre, $x=0.03-0.06$ arası tüm kompozisyonlar oda sıcaklığında doyumuna ulaşmış histerisis eğrileri göstermektedir ve tipik ferroelektrik davranış gözükmemektedir. Sıcaklık arttığında ise polarizasyon düşmekte, koersif alan azalmaktadır. Curie sıcaklığının üzerinde ise (-ki bu sıcaklık, sıcaklığa dielektrik sabiti ölçümlerinde, dielektrik sabitinin tersinin doğrusal davranıştan saptığı sıcaklık olarak tanımlanabilir) doğrusal histerisis eğrileri gözlenmiştir. $x=0.06$ örneğinde ise $130\text{ }^\circ\text{C}$ 'de tam doğrusal olmayan bir davranış gözlenmektedir. Bu davranış örnekte bu sıcaklıkta artan kaçak akımlarla ilgilidir. $x=0.07$ örneğinde ise oda sıcaklığında (burada $30\text{ }^\circ\text{C}$ gösterilmektedir) tipik ferroelektrik histerisis davranışı yerine sıkıştırılmış (pinched) histerisis davranışı görülmekte, sıcaklık Curie sıcaklığının üzerine çıkarıldığında eğriler yine doğrusal olmaktadır. $x=0.08$ örneği ince ve doymamış histerisis eğrileri göstermektedir.

Bu değişik histerisis davranışlarını anlamada yardımcı olması için örneklerin akım yoğunluğu elektrik alan (J-E) grafikleri Şekil 16'da çizdirilmiştir. Normalde, örneğin oda sıcaklığında tipik ferroelektrik histerisis davranışı gözlenen $x=0.03$ örneği için akım yoğunluğu-elektrik alan grafiğinde 2 pik gözlenirken, oda sıcaklığında sıkıştırılmış histerisis eğrisi gösteren $x=0.07$ örneğinin akım yoğunluğu-elektrik alan grafiğinde 4 pik bulunmaktadır. Daha ilginç olarak, mesela $x=0.05$ örneği için $85\text{ }^\circ\text{C}$ 'de çizdirilen akım yoğunluğu-elektrik alan grafiğinde de 4 pik görmek mümkündür. Bu sıcaklıkta $x=0.05$ kompozisyonun histerisis eğrisi de tipik ferroelektrik histerisis eğrisinden çok sıkıştırılmış histerisis eğrisine benzemektedir. Benzer 4 pik içeren akım yoğunluğu-elektrik alan eğrileri her ne kadar tüm örnekler için açık şekilde gözükme de, $x=0.08$ kompozisyonu dışındaki kompozisyonlarda sıcaklık arttığında ortaya çıkmaktadır. Bu durum, sonuçlar ve tartışma kısmında ele alınacaktır.



Şekil 15: $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Bi}(\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_3)$ ($0.02 \leq x \leq 0.08$) örneklerinin 1 Hz'deki sıcaklığa bağlı ferroelektrik histeresis ölçümleri.

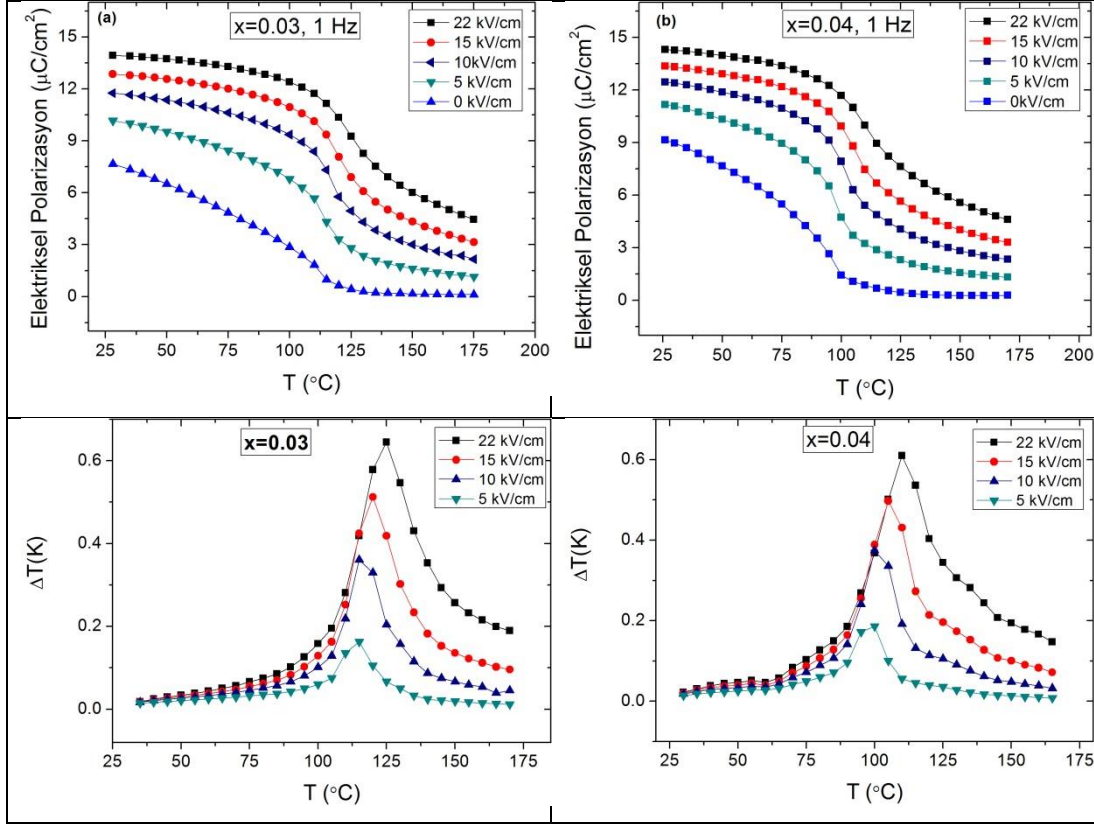


Şekil 16: $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Bi}(\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_3)$ ($0.02 \leq x \leq 0.08$) örneklerinin 1 Hz'de ve farklı sıcaklıklardaki akım yoğunluğu-elektrik alan ölçümleri.

4.1.6. $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Bi}(\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_3)$ ($0.02 \leq x \leq 0.08$) sisteminin elektrokalorik özellikleri

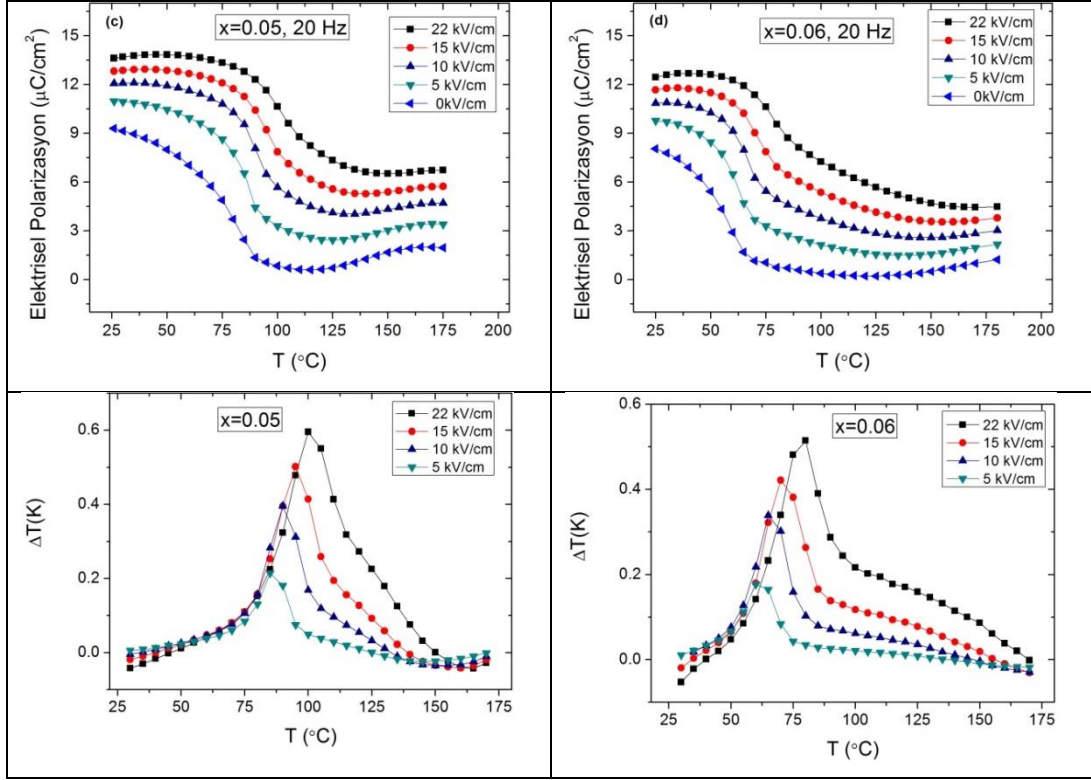
Yukarıdaki sıcaklığa bağlı histerisis eğrilerinden sağ üstteki polarizasyon değerleri farklı sabit elektrik alan değerleri için çizdirilerek $P(T)_E$ grafikleri elde edilmiştir. Bu grafiklerdeki $P(T)$ 'nin türevinin alınarak ΔT denkleminde konulmasıyla hesaplanan ΔT grafikleri **Şekil 17,18 ve 19**'da gösterilmektedir. Elektrik alan arttıkça ferroelektrik faz daha kararlı hale geldiğinden,

polarizasyonun keskin şekilde azaldığı sıcaklık elektrik alan arttıkça artmaktadır. Bu da ΔT 'de gözlenen pik sıcaklığını artırmaktadır. Bazı kompozisyonlardaki yüksek sıcaklıklarda polarizasyonda meydana gelen artışın (örneğin $x=0.05$ kompozisyonu için $100\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin üzerinde gözlenen artış) fiziksel bir kökeni yoktur; bu artış örneklerin iletkenliklerinin artmasından kaynaklanan yapay bir artıştır.

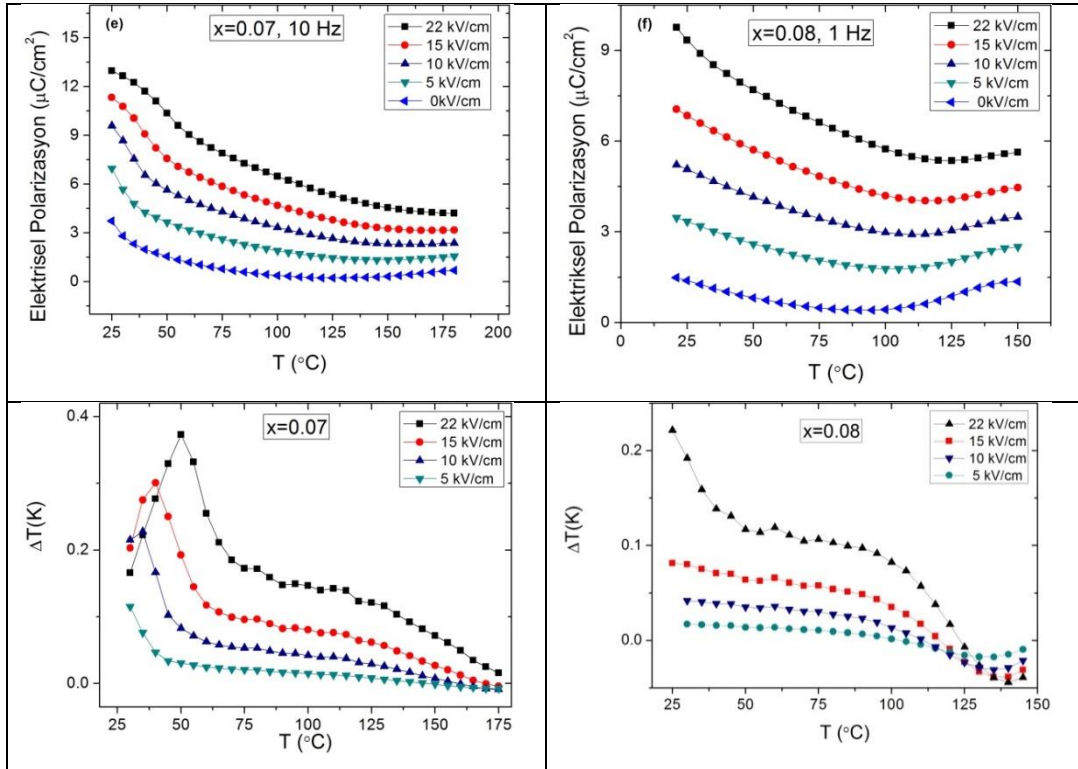


Şekil 17: $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Bi}(\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_3)$ ($x=0.03$ ve 0.04) örneklerinin farklı elektrik alan değerlerinde çizdirilen $P(T)$ ve ΔT grafikleri.

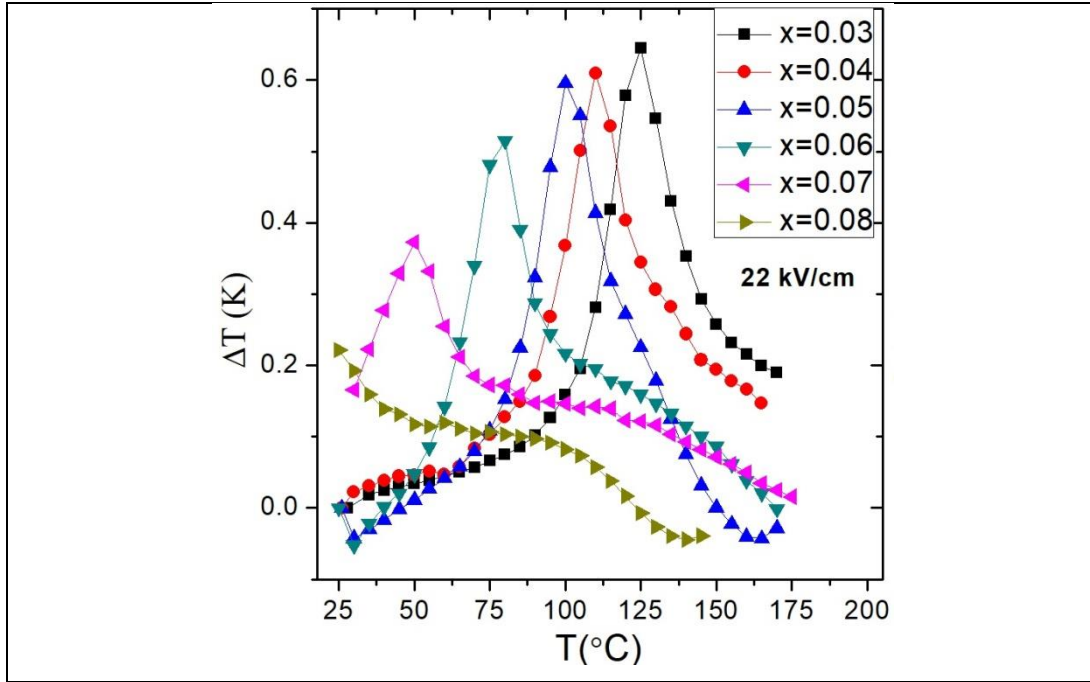
Tüm örneklerin uygulanan en yüksek elektrik alan değeri olan 22 kV/cm 'de elde edilen ΔT grafikleri **Şekil 20**'de gösterilmektedir. Buna göre $x=0.10$ örneği dışındaki tüm örneklerde keskin bir pik gözlenmektedir. En yüksek elektrokalorik sıcaklık değişimi, ΔT , $x=0.03$ örneğinde gözlenmiştir. ΔT pikinin değeri ve sıcaklığı örneklerdeki $\text{Bi}(\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_3)$ miktarı arttıkça düşmektedir.



Şekil 18: $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Bi}(\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_3)$ ($x=0.05$ ve 0.07) örneklerinin farklı elektrik alan değerlerinde çizdirilen $P(T)$ ve ΔT grafikleri.



Şekil 19: $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Bi}(\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_3)$ ($x=0.07$ ve 0.08) örneklerinin farklı elektrik alan değerlerinde çizdirilen $P(T)$ ve ΔT grafikleri.



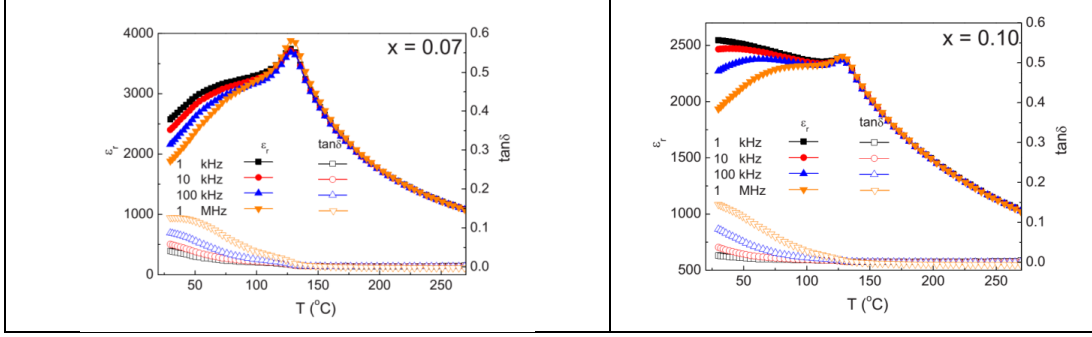
Şekil 20: $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Bi}(\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_3)$ ($0.02 \leq x \leq 0.08$) örneklerinin ΔT grafikleri.

4.1.7. $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Bi}(\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_3)$ ($0.02 \leq x \leq 0.08$) sistemindeki Sonuçlar ve Tartışma

Örneklerin oda sıcaklığındaki kristal yapıları literatürdeki sonuçlarla uyumludur (Ma and Tan 2010). Düşük Bi($\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_3$) için tetragonal simetri korunmakta, $x=0.08$ örneği için ise ortorombik bir simetri ortaya çıkmaktadır.

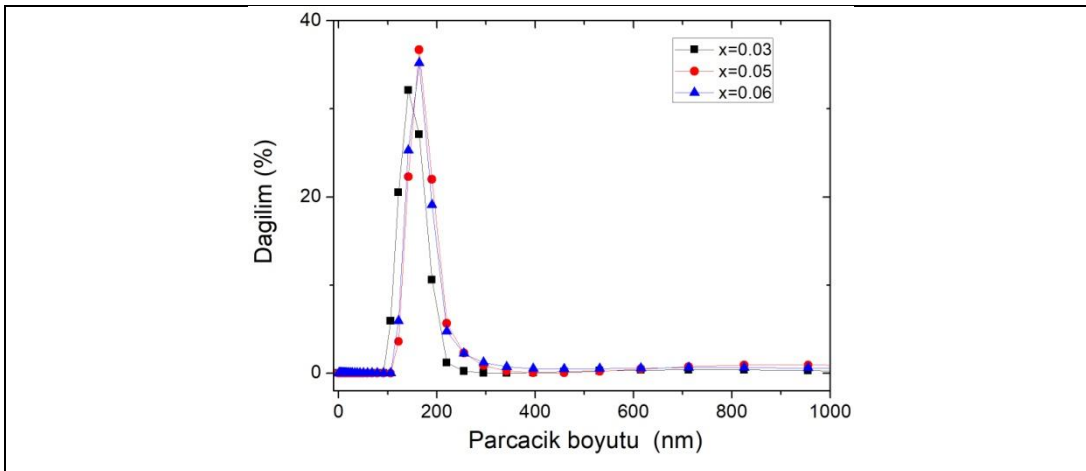
Dielektrik özellikler ise Ma ve Tan'ın makalesindeki davranıştan çarpıcı biçimde farklıdır. Bu farkın temel nedeni, Ma ve Tan'ın makalesindeki örneklerde gözlenen kabuk-çekirdek türü yapılarıdır. Bu tür yapılar, BaTiO_3 'ün Bi bazlı perovskit yapılarla yaptığı katı çözeltilerde yaygın biçimde oluşmaktadır (Ogihara, Randall et al. 2009). Bi'un uçuculuğundan dolayı sinterleme sıcaklıkları düşük tutulmakta, bu da difüzyonun yavaş gerçekleşmesine yol açmaktadır. Difüzyon tane sınırlarından ilerlemekte, tane içinde baskın olarak BaTiO_3 fazı, taneler arasında yani kabuk bölgelerinde ise baskın olarak Bi bazlı $\text{Bi}(\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_3)$ fazı yer almaktadır. Ma ve Tan da $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Bi}(\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_3)$ sisteminde bunu gözlemlemişlerdir. Tane içlerinde yani çekirdekte ağırlıklı olarak saf BaTiO_3 , kabukta ise kompozisyondaki orandan çok daha yüksek $\text{Bi}(\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_3)$ bulunmuştur.

Dielektrik ölçümlerde bu durum iki farklı pik görülmesine yol açmıştır. Çekirdekteki BaTiO_3 için keskin bir pik BaTiO_3 'ün geçiş sıcaklığı civarında (120°C) gözlenmiştir. Yüksek $\text{Bi}(\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_3)$ içeren BaTiO_3 'tan meydana gelen kabuk için de artan frekansla daha yüksek sıcaklıklara kayan daha düşük sıcaklıklarda yayvan bir pik vardır (**Şekil 21**). Bu ikinci pik $\text{Bi}(\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_3)$ miktarı arttıkça daha düşük sıcaklıklara kaymaktadır.



Şekil 21: $x=0.07$ ve $x=0.10$ kompozisyonları için 4 farklı frekansta sıcaklığa bağlı dielektrik sabiti ölçümleri (Ma and Tan 2010).

Kabuk-çekirdek yapısının elektrokalik etki mekanizmalarını ve bu çalışmanın temel amaçlarından biri olan tetragonal-ortorombik fazların bir arada bulunduğu morfolitik faz sınırını olumsuz etkilemesinden hareketle, kabuk-çekirdek yapısını homojenleştirmek için yüksek enerjili bilyalı öğütme uygulanmıştır. Öğütme sonunda sinterleme öncesi parçacık boyutu 200 nm 'nin altına kadar düşmüştür (**Şekil 22**). Bunun sonucunda sinterlenen örneklerde difüzyonun daha hızlı gerçekleştiği ve kabuk çekirdek yapısının bozulduğu düşünülmektedir.



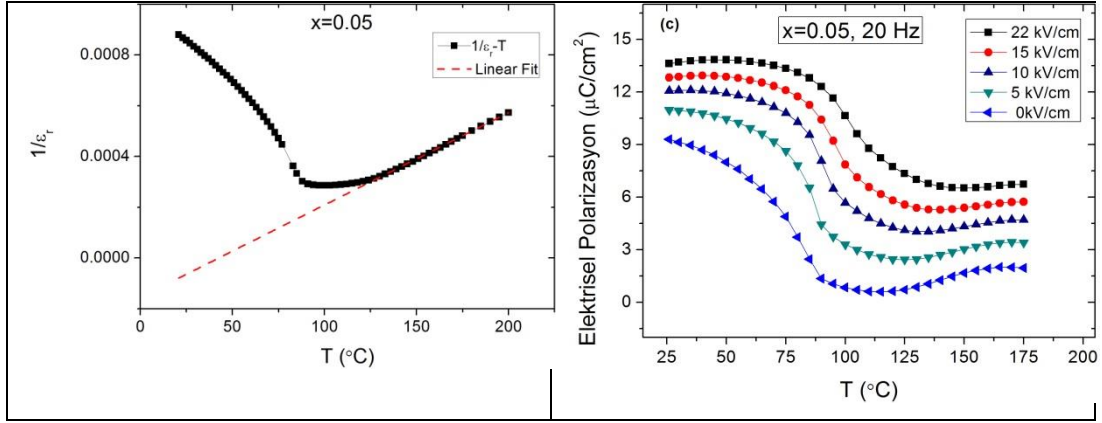
Şekil 22: $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Bi}(\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_3)$ ($x=0.03$, $x=0.05$ ve $x=0.06$) örneklerinin sinterleme öncesi parçacık boyutu dağılımı.

Çekirdek-kabuk yapısının bozulduğunu/homojenleştiğini dielektrik ölçümlerine bakarak söylemek mümkündür. 120 °C civarındaki BaTiO₃'lü çekirdeğe ait pik yok olmuştur. Örneklerde x=0.08 hariç, 2 ayrı faz geçişine karşılık geldiği düşünülen 2 farklı anomali gözlenmektedir. Bu geçişlerden ilki, dielektrik sabitinin tersini sıcaklığa bağlı çizdirdiğimizde Curie sıcaklığının üzerinde Curie-Weiss kanununa uygun doğrusal davranıştan sapıldığı noktayı Curie sıcaklığı olarak tanımlayarak belirlenmiştir. Diğer anomalinin ise başka bir faz geçişine karşılık geldiği düşünülmüştür.

Bu geçişlerin neye karşılık geldiğini ferroelektrik histeris davranışıyla beraber anlamak mümkün olabilir. x=0.07 örneğinde oda sıcaklığında görülen 'sıkıştırılmış' (pinched) histeris eğrisi ve buna karşılık gelen akım yoğunluğu-elektrik alan grafikleri bu örneklerde antiferroelektrik benzeri bir faz olduğunu göstermektedir. Antiferroelektriklerin tipik histeris davranışı buradaki davranıştan biraz farklıdır ama buradaki gibi sıkıştırılmış histeris eğrileri ve bu eğrilerden elde edilebilen akım yoğunluğu-elektrik alan grafiklerindeki 4 pik daha önce özellikle Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ bazlı ferroelektrik katı çözeltilerde gözlenmiştir (Viola, Ning et al. 2012, Chen and Chu 2016, Li, Zhu et al. 2018). Akım yoğunluğu-elektrik alan grafiklerindeki ekstra iki pik, elektrik alan zorlamalı antiferroelektrik-ferroelektrik faz geçişine karşılık gelmektedir (Viola, Ning et al. 2012).

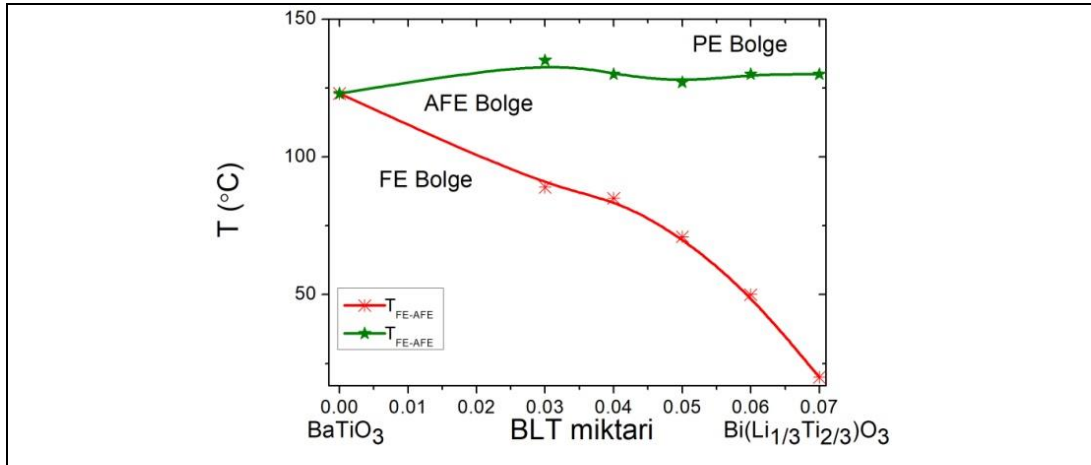
Dikkatle incelendiğinde, x=0.07 ve 0.08 örneği dışındaki tüm örneklerde ferroelektrik histeris eğrilerinin ferroelektrik davranıştan antiferroelektrik benzeri davranışa geçiş yaptığı gözlenmektedir. Bu geçişin olduğu sıcaklık ile dielektrik ölçümlerdeki pik sıcaklığı birbirine oldukça yakındır. **Şekil 23**'te x=0.05 örneği için dielektrik sabitinin tersinin sıcaklığa bağımlılığı ve elektriksel polarizasyonun sıcaklığa bağımlılığı yan yana gösterilmiştir. 0 kV/cm'de yani artık elektrik polarizasyon değerindeki ani düşüş ve dielektrik sabitinin tersindeki ilk anomali sıcaklığı birbirine oldukça yakındır. Diğer kompozisyonlar için de benzer bir durum sözkonusudur. x=0.07 ve x=0.08 dışındaki örnekler oda sıcaklığında ferroelektrik iken yüksek sıcaklıklarda antiferroelektrik benzeri histeris eğrileri göstermektedir. Bu ferroelektrik-antiferroelektrik geçiş sıcaklığı dielektrik ölçümlerinden de görüldüğü üzere Bi(Li_{1/3}Ti_{2/3}O₃) miktarı arttıkça düşmektedir. x=0.07 örneği 30°C'de antiferroelektrik özellik göstermektedir. Antiferroelektrik malzemelerde, birim hücrede birbirine ters yönde yönelmiş dipol momentleri olduğundan ferroelektrik polarizasyon sıfırdır ancak Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ bazlı ferroelektrik katı çözeltiler gibi tipik antiferroelektrik olmayan malzemelerde çok

küçük de olsa sıfırdan farklı polarizasyon gözlenmektedir (Viola, Ning et al. 2012, Chen and Chu 2016). $x=0.08$ örneği ise çok ince histerisis eğrileri göstermektedir ve akım yoğunluğu-elektrik alan grafiklerinde belirgen pikler yoktur. Bu durum relaksör ferroelektrik özelliğine işaret etse de kesin bir sonuca varmak zordur. Antiferroelektrik özellik örneklerin sıcaklığı daha da artırıldığında kritik bir sıcaklığın (Curie sıcaklığı) üzerinde kaybolmaktadır. Bu sıcaklık dielektrik sabitinin tersinin doğrusallıktan saptığı sıcaklık olarak tanımlanmıştır.



Şekil 23: $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Bi}(\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_3)$ ($x=0.05$) örneğinin dielektrik sabitinin tersinin sıcaklığa bağlı davranışı ve farklı elektrik alanlarda elde edilen P(T) eğrileri.

P(T) eğrilerinde artık polarizasyondaki sert düşüş sıcaklığı, ferroelektrik-antiferroelektrik geçiş sıcaklığı olarak ve dielektrik sabitinin tersi eğrilerinde doğrusal Curie-Weiss davranışından sapma sıcaklığı da antiferroelektrik-paraelektrik faz geçiş sıcaklığı olarak kabul edilerek oluşturulan faz diyagramı **Şekil 24**'te verilmektedir.



Şekil 24: $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Bi}(\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_3)$ ($0.02 \leq x \leq 0.08$) sisteminin faz diyagramı.

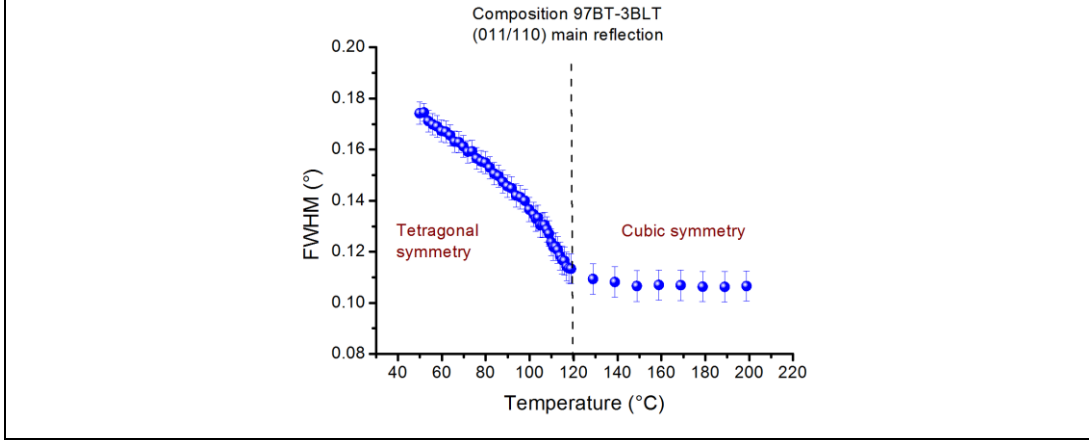
Antiferroelektrik davranış oldukça az malzeme görülmüştür ve daha önce BaTiO₃'ün Bi bazlı perovskit yapılarla katı çözeltilerinde gözlenmemiştir. Ferroelektrik özelliği perovskit yapılarda kararlılığı ve kristal yapıyı belirleyen tolerans faktörünün düşmesi kararsız hale getirebilir. Goldschmidt tolerans faktörü aşağıdaki denklemle hesaplanır.

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \dots \dots \dots (6)$$

Burada r_A, r_B ve r_O, ABO₃ perovskit yapısındaki A ve B pozisyonlarındaki iyonlarla, oksijen iyonunun iyonik yarıçapını göstermektedir. Katkılı NaNbO₃ malzemesinde tolerans faktörünün düşmesinin ferroelektrik karakteri antiferroelektrik karaktere dönüştürdüğü gözlenmiştir(Gao, Guo et al. 2018). Bizim çalışmamızda da Bi(Li_{1/3}Ti_{2/3}O₃) eklendikçe tolerans faktörü düşmektedir (x=0.03 için yaklaşık 1.101'den x=0.08 için yaklaşık 1.094'e). Bu değişim beklenmeyen antiferroelektrik davranışı kısmen açıklayabilir.

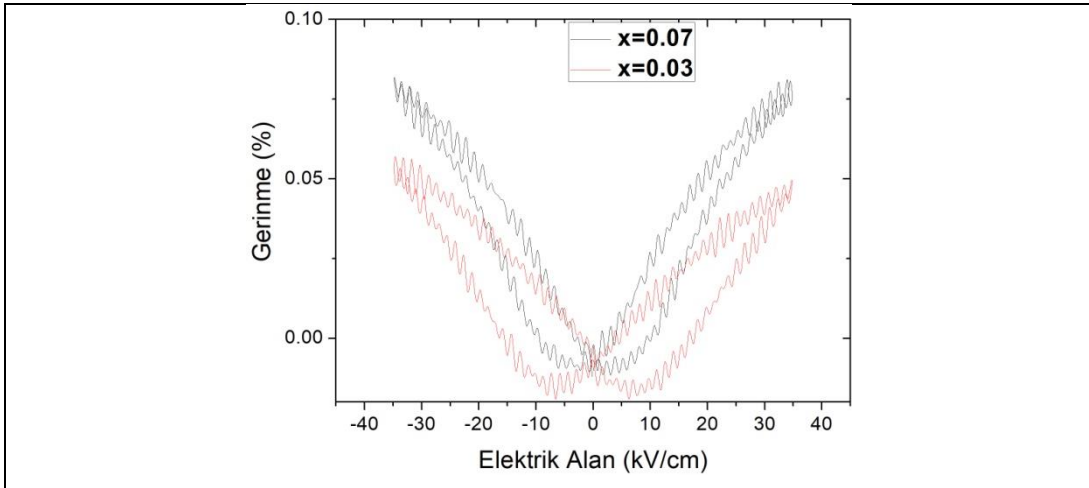
Ferroelektrik-antiferroelektrik faz geçişini ve daha yüksek sıcaklıkta gerçekleşen antiferroelektrik-paraelektrik faz geçişini doğrulamak için sıcaklığa bağlı XRD ölçümleri Panalytical Hollanda'da Dr. Gwilherm Nenert tarafından yapılmıştır. Ferroelektrik antiferroelektrik geçişi daha önce farklı örneklerde süperkafes (superlattice) piklerinin ortaya çıkmasıyla(Gao, Guo et al. 2018) ya da bazı piklerdeki yarılma (çatallanmalarla)(Xu, Liu et al. 2016) anlaşılmıştır.

Şekil 25'te x=0.03 örneğinin sıcaklığa bağlı profil fitleriyle elde edilmiş tam genişlik yarı maksimum (full width at half maximum) değerleri sıcaklığa göre çizdirilmiştir. Buna göre örnekte sadece tek bir faz geçişi gözlenmektedir. Bu kompozisyon için süperkafes pikleri ya da piklerde bir yarılma ya da çatallanma da gözlenmemiştir. Diğer kompozisyonlar için deneyler rapor yazımı esnasında devam etmektedir. XRD ölçümlerinde gözlenmesi beklenen süperkafes piklerinin lab x-ışını difraktometresi ile gözlenmesi zor olabilir. Sinkotron deneylerinin kesin bir sonuca varmak için gerekli olabileceği düşünülmektedir.



Şekil 25: $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Bi}(\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{2/3})\text{O}_3$ ($x=0.05$) kompozisyonu için sıcaklığa bağlı maksimum yarı tam genişlik değerleri.

Antiferroelektrik benzeri davranışı dolaylı yoldan doğrulamak için örneklerin gerinim-elektrik alan eğrileri de ölçülmüştür. Ölçümler oda sıcaklığı civarında antiferroelektrik davranış gösteren $x=0.07$ ve oda sıcaklığı civarında ferroelektrik davranış gösteren $x=0.03$ kompozisyonları için yapılmıştır (**Şekil 26**). Buna göre ferroelektrik karakterli $x=0.03$ örneğinde gerinme tipik kelebek şekli gösterip eksi değerlere de giderken, $x=0.07$ için gerinme elektrik alan 0 iken 0 civarında kalmıştır ve eğrinin şekli tam bir kelebek eğrisinden sapmıştır. Eksi gerinme değerleri ve kelebek şekli ferroelektrik karakteri gösterirken, eksi değerlere gitmeme ve kelebek şeklinin bozulması baskın olarak antiferroelektrik karakteri göstermektedir (Zhang, Kounga et al. 2008). Baskın olarak antiferroelektrik karakterde olduğu düşünülen $x=0.07$ örneğinin gerinme değeri de daha yüksek olmuştur.



Şekil 26: $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Bi}(\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{2/3})\text{O}_3$ ($x=0.07$ ve $x=0.03$) örnekleri için gerinim-elektrik alan grafikleri.

Sonuç olarak, her ne kadar sıcaklığa bağlı XRD ölçüleriyle kanıtlanamasa da $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Bi}(\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_3)$ sisteminde nadir rastlanılan antiferroelektrik davranışın gözlemlendiği sonucuna varılmıştır. Düşük $\text{Bi}(\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_3)$ içeren örneklerde dielektrik sabitinde iki farklı faz geçişini temsilen iki farklı anomali tanımlanmıştır. Buradaki ilk anomalinin gözlemlendiği sıcaklığa yakın sıcaklıklarda $P(T)$ eğrilerinde de sert bir düşüş vardır. Bu düşüşün ferroelektrik-antiferroelektrik faz geçişine karşılık geldiği düşünülmektedir. Daha yüksek sıcaklıktaki antiferroelektrik-paraelektrik faz geçişinde ise $P(T)$ eğrilerinde net bir değişim gözlenmemektedir. Bunun nedeni antiferroelektrik fazda polarizasyonun zaten sifıra çok yakın olması ve bazı örneklerde yüksek sıcaklıklarda iletkenliğin artmasıyla polarizasyonun yapay bir artış göstermesi olabilir.

Elektrokalorik sıcaklık değişimi, ΔT eğrileri ferroelektrik-antiferroelektrik faz geçişi olarak tanımlanan sıcaklıkta pik vermektedir. Antiferroelektrik-paraelektrik geçişinde yukarıda tartışılan nedenlerden dolayı pik gözlenmemektedir. Örneklerin ΔT ve birim elektrik alan başına elde edilen elektrokalorik sıcaklık değişimi değerleri, $\Delta T/\Delta E$, kurşunsuz ferroelektrik arasında yüksek değerlerdendir. ΔT , $\text{Bi}(\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_3)$ arttıkça azalmaktadır. Bu davranışın nedeni, katkılamanın artışıyla ferroelektrik düzendeki düzensizliğin artışıyla faz geçişinin yayvanlaşması olabilir.

Tablo 5'te bu çalışmada elde edilen ΔT ve $\Delta T/\Delta E$ değerleri farklı kurşunsuz ferroelektrik sistemlerle karşılaştırılmalı olarak gösterilmektedir.

Tablo 5: $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Bi}(\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{2/3})\text{O}_3$ sisteminde bu çalışmada elde edilen ΔT ve $\Delta T/\Delta E$ değerlerinin literatürdeki ferroelektrik seramiklerde elde edilen değerlerle karşılaştırılması.

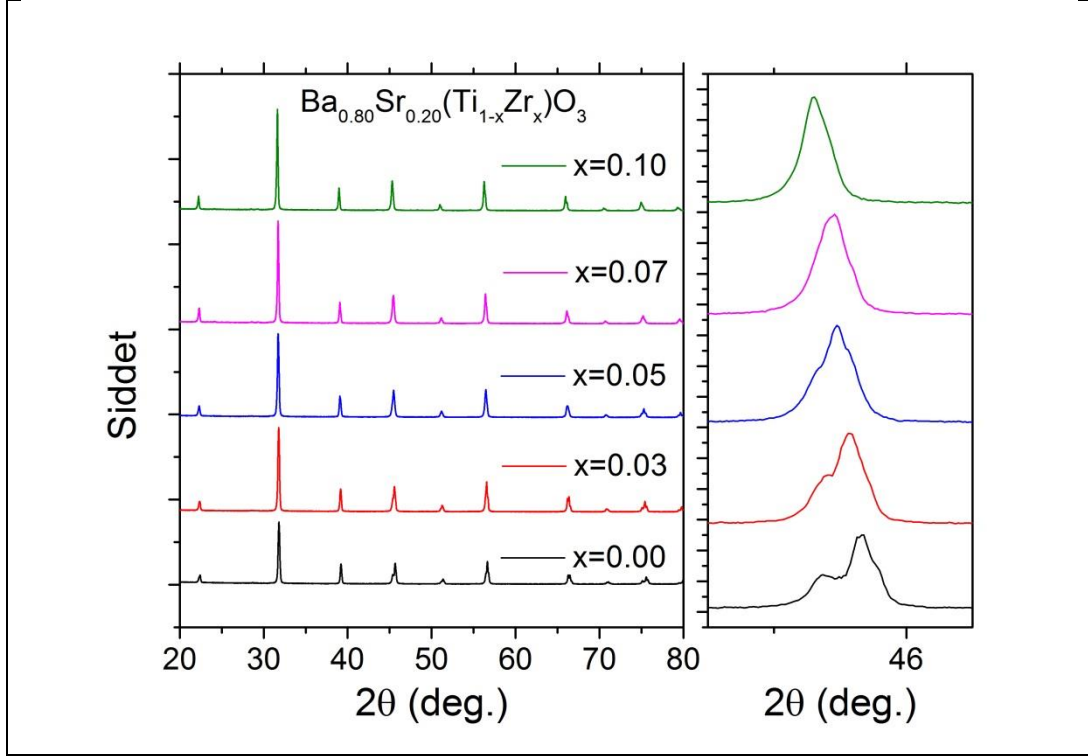
Malzeme	$T_c(\text{K})$	$\Delta T(\text{K})$	$\Delta E(\text{kV/cm})$	$\Delta T/\Delta E(\text{Kcm/kV})$	Ref.
NBT-ST ($x=0.25$)	333	1.64	50	0.033	(Cao, Li et al. 2016)
NBT-ST ($x=0.26$)	323	1.52	50	0.03	(Cao, Li et al. 2016)
$\text{BaTi}_{0.895}\text{Sn}_{0.105}\text{O}_3$	301	0.61	20	0.031	(Luo, Zhang et al. 2014)
KNN-ST	340	1.9	159	0.012	(Koruza, Rozic et al. 2015)
$\text{Ba}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{TiO}_3$	303	2.1	90	0.023	(Bai, Han et al. 2013)
$0.87\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.13\text{PbTiO}_3$	343	0.556	24	0.023	(Hagberg, Uusimaki et al. 2008)
$\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3-\text{BaTiO}_3$	298	-0.12	50	0.0024	(Bai, Zheng et al. 2011)
$\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}(\text{Zr}_{0.04}\text{Ti}_{0.96})\text{O}_3$	389	0.27	7.95	0.034	(Asbani, Dellis et al. 2015)
$x=0.03$	398	0.66	22	0.03	Bu çalışma
$x=0.04$	383	0.61	22	0.028	Bu çalışma
$x=0.05$	373	0.59	22	0.027	Bu çalışma
$x=0.06$	353	0.52	22	0.024	Bu çalışma
$x=0.07$	323	0.38	22	0.017	Bu çalışma
$x=0.08$	298	0.23	22	0.01	Bu çalışma

4.2. $\text{Ba}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.10$) sistemi

4.2.1. $\text{Ba}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.10$) sisteminin kristal yapı analizi

Şekil 27'de $\text{Ba}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.10$) seramiklerinin XRD desenleri çizdirilmiştir. Desenlere bakıldığında bütün örneklerin perovskit yapısına sahip olduğu gözlenmektedir ve desenlerde perovskit yapısına karşılık gelen pikler dışında pik bulunmamaktadır. Şekilin sağındaki panelde 45 derece civarında bulunan (200) yansıması, perovskit yapının kristal simetrisi hakkında bilgi vermektedir. Buna göre $x=0$ ve 0.03 kompozisyonlarının 45 derece civarındaki

yansımalarındaki çatallanma, tetragonal simetriyi göstermektedir. $x=0.05$ kompozisyonu için bu çatallanma hala görünmekle beraber çok azalmıştır. Buna karşın $x=0.07$ ve 0.10 kompozisyonlarında bir çatallanma gözlenmemektedir, bu da kübik-benzeri bir simetriyi göstermektedir.



Şekil 27: $Ba_{0.80}Sr_{0.20}Ti_{1-x}Zr_xO_3$ ($0 \leq x \leq 0.10$) örneklerinin x-ışını kırınım desenleri. Sağdaki panel 45 derece civarındaki pikleri göstermektedir.

4.2.2. $Ba_{0.80}Sr_{0.20}Ti_{1-x}Zr_xO_3$ ($0 \leq x \leq 0.10$) sisteminin yoğunluk değerleri

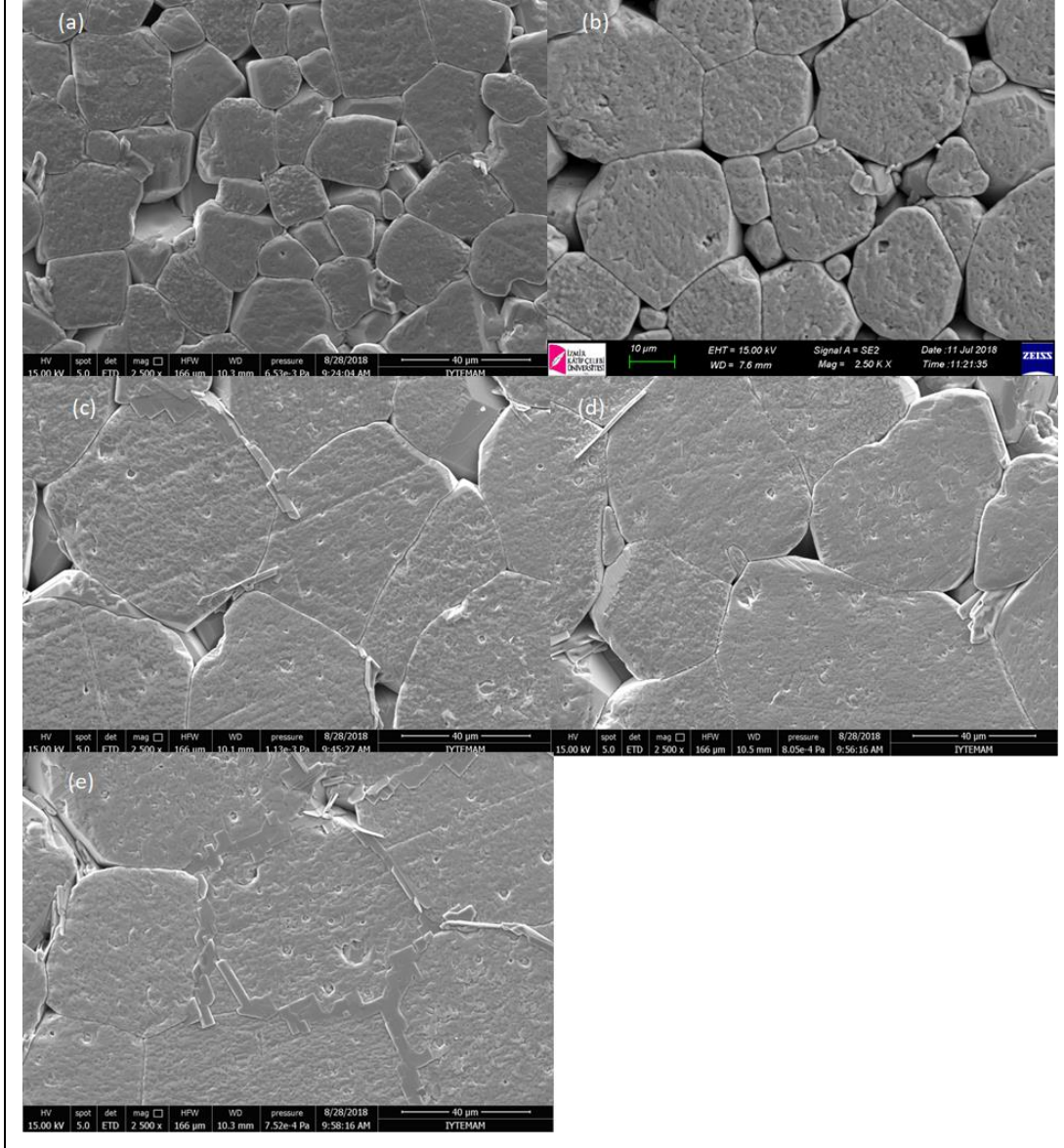
Tablo 6'da tüm kompozisyonlar için Arşimet yöntemiyle ölçülen yoğunluk değerleri verilmiştir. Teorik yoğunluk değeri olarak PDF veritabanında 00-044-0093 referans kodu ile yer alan $Ba_{0.77}Sr_{0.23}TiO_3$ kompozisyonuna ait 5.84 g/cm^3 değeri kullanıldığında, en düşük yoğunluğun $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$ kompozisyonu için teorik yoğunluğun yaklaşık yüzde 90'ı olarak elde edildiği, diğer kompozisyonların yoğunluğunun daha yüksek ve birbirlerine yakın olduğu görülmektedir.

Tablo 6: $Ba_{0.80}Sr_{0.20}Ti_{1-x}Zr_xO_3$ ($0 \leq x \leq 0.10$) örneklerinin yoğunluk değerleri.

Kompozisyon	ρ (g/cm ³)
$Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$	5.23
$Ba_{0.8}Sr_{0.2}Ti_{0.97}Zr_{0.03}O_3$	5.33
$Ba_{0.8}Sr_{0.2}Ti_{0.95}Zr_{0.05}O_3$	5.36
$Ba_{0.8}Sr_{0.2}Ti_{0.93}Zr_{0.07}O_3$	5.35
$Ba_{0.8}Sr_{0.2}Ti_{0.90}Zr_{0.10}O_3$	5.33

4.2.3. $Ba_{0.80}Sr_{0.20}Ti_{1-x}Zr_xO_3$ ($0 \leq x \leq 0.10$) sisteminin mikroyapısı

Şekil 28'de tüm kompozisyonların 2500 büyütmede SEM ile alınan ikincil elektron yüzey mikroyapı görüntüleri verilmektedir. Buna göre (a) ve (b)'de gösterilen $x=0$ ve $x=0.03$ kompozisyonları yaklaşık olarak 40 mikrondan küçük tane boyutuna sahipken, diğer üç kompozisyon için tane boyutunun daha büyük olduğu gözlenmektedir.

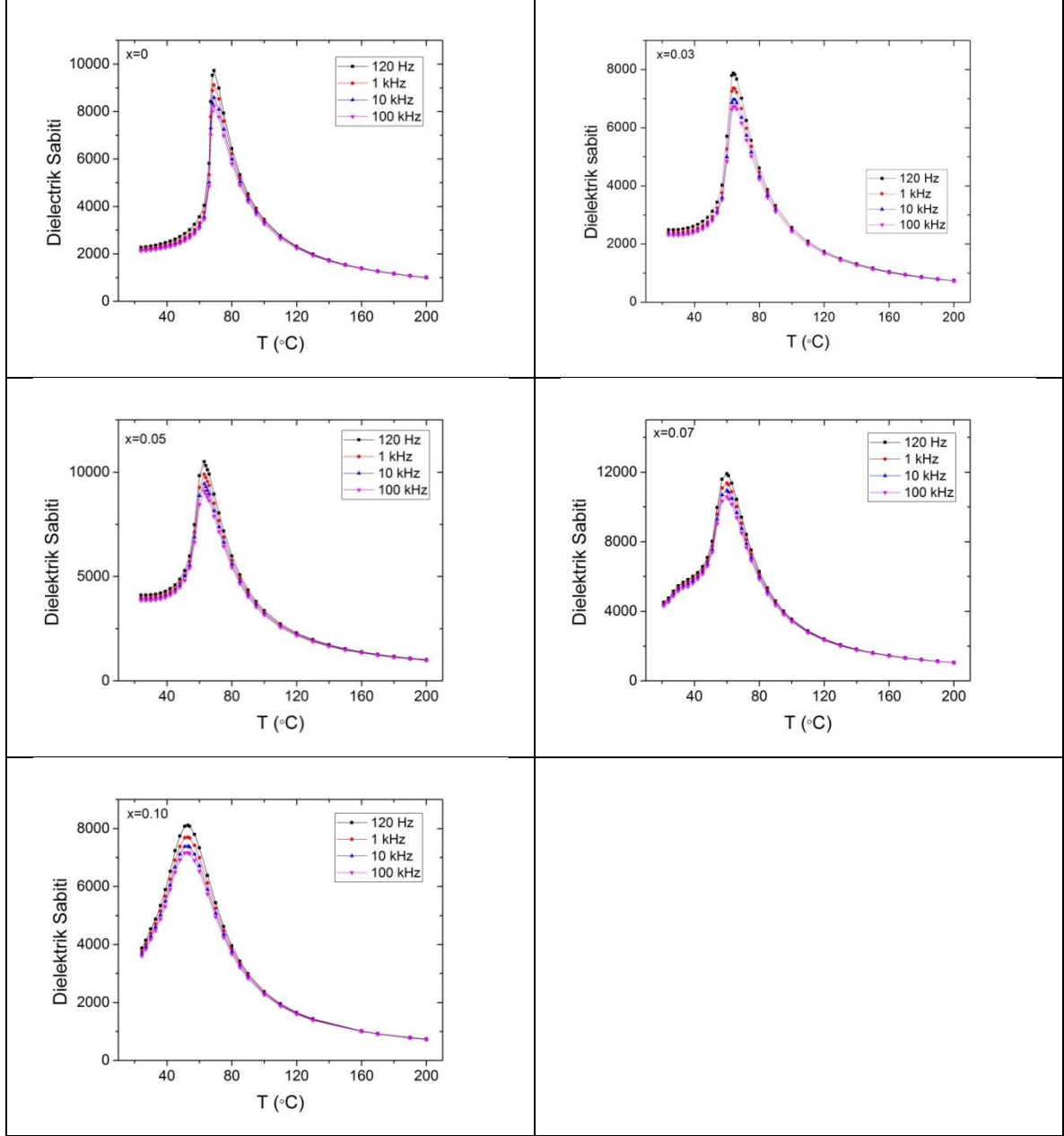


Şekil 28: $Ba_{0.80}Sr_{0.20}Ti_{1-x}Zr_xO_3$ ($0 \leq x \leq 0.10$) örneklerinin ikincil elektron yüzey görüntüleri.

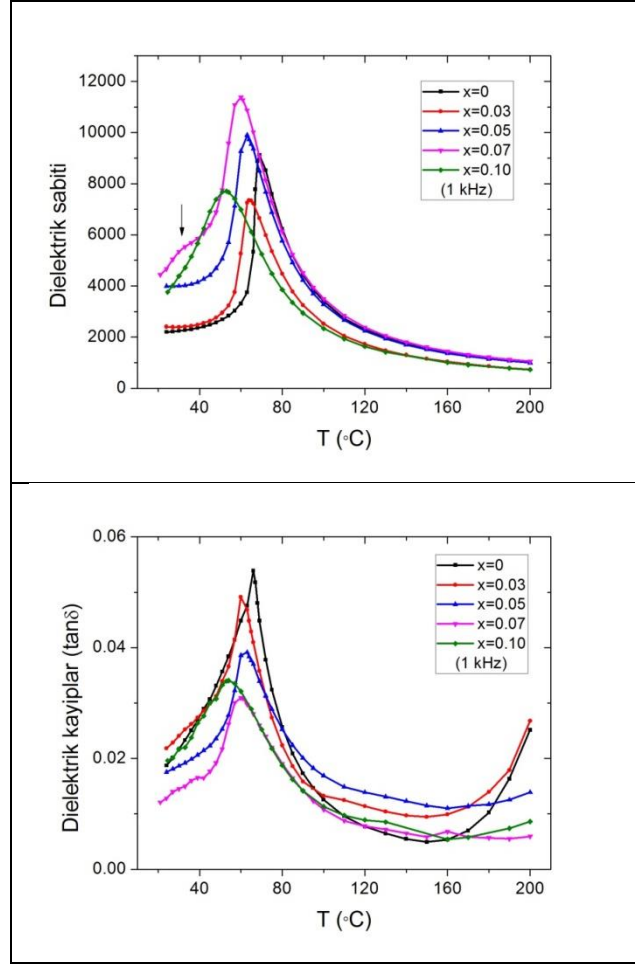
4.2.4. $Ba_{0.80}Sr_{0.20}Ti_{1-x}Zr_xO_3$ ($0 \leq x \leq 0.10$) sisteminin dielektrik özellikleri

Şekil 29'da tüm kompozisyonların oda sıcaklığı ile 200 °C arasındaki sıcaklığa bağlı dielektrik sabiti grafikleri verilmiştir. Ölçümler 4 farklı frekansta alınmıştır. Şekil 30'da ise 1 kHz'te alınan dielektrik ölçümler, daha sağlıklı bir karşılaştırma yapabilmek amacıyla beraber çizdirilmiştir. Genel olarak tüm kompozisyonlar için sadece Curie sıcaklığı civarında frekansa düşük bir bağımlılık bulunmaktadır. Curie sıcaklığındaki pik Zr miktarı arttıkça sivriliğini kaybetmektedir, bu da Curie sıcaklığındaki ferroelektrik-paraelektrik faz geçişinin doğasının birinci derece faz geçişinden kademeli olarak yayvan (diffuse) faz geçişine değiştiğini göstermektedir. Tüm kompozisyonların dielektrik sabitlerinin beraber çizdirildiği

Şekil 30'daki davranışa bakıldığında, en yüksek dielektrik sabitinin $x=0.07$ kompozisyonu için ölçüldüğü, bu kompozisyonu $x=0.05$ örneğinin takip ettiği, en düşük dielektrik sabitinin ise faz geçişinin en yayvan olduğu $x=0.10$ örneğinde olduğu gözlenmektedir. Ayrıca $x=0.07$ örneği için dielektrik sabitinde $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ civarında bir anomali daha gözlenmektedir.



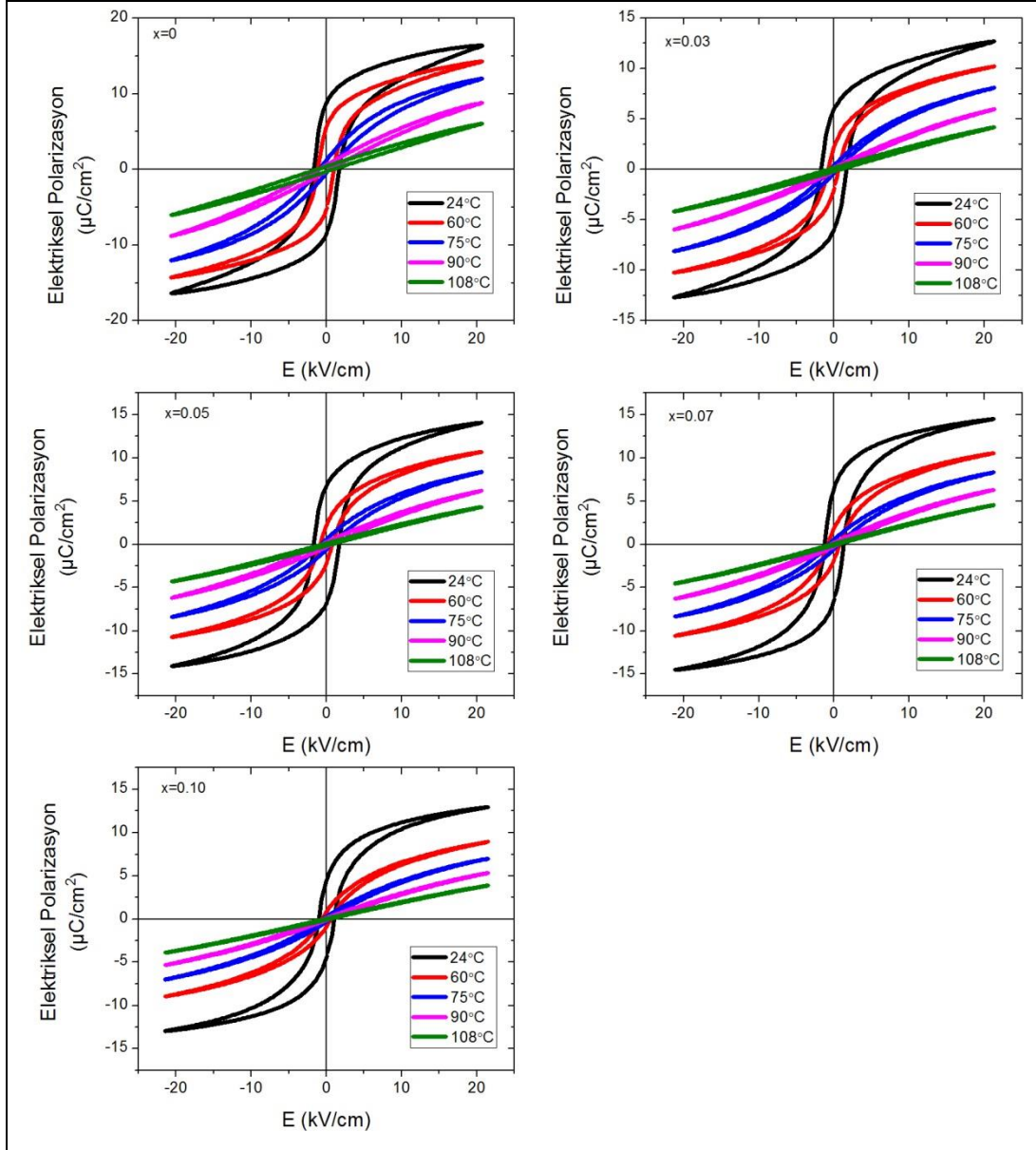
Şekil 29: $\text{Ba}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.10$) örneklerinin 4 farklı frekans değerinde kaydedilen sıcaklığa bağlı dielektrik sabiti değerleri.



Şekil 30: $Ba_{0.80}Sr_{0.20}Ti_{1-x}Zr_xO_3$ ($0 \leq x \leq 0.10$) örneklerinin 1 kHz sabit frekansındaki sıcaklığa bağlı dielektrik sabiti ve $\tan\delta$ ölçümlerinin beraber gösterimi.

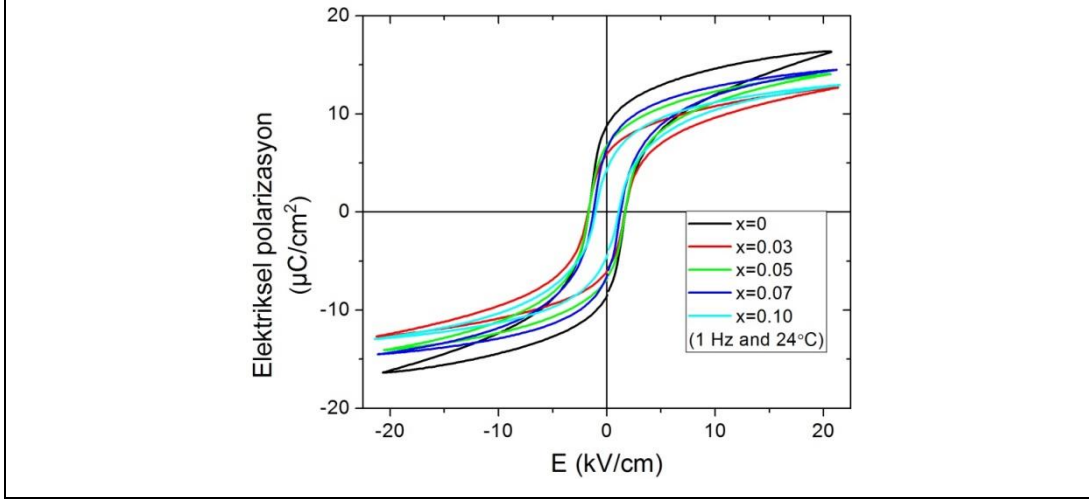
4.2.5. $Ba_{0.80}Sr_{0.20}Ti_{1-x}Zr_xO_3$ ($0 \leq x \leq 0.10$) sisteminin ferroelektrik özellikleri

Şekil 31'te tüm kompozisyonlar için farklı sıcaklıklarda ölçülen ferroelektrik histeresis eğrileri gösterilmektedir. Bütün örneklerde sıcaklık arttıkça polarizasyon azalmakta, Curie sıcaklığının üzerinde polarizasyon eğrileri ferroelektrik özellik kaybolduğundan elektrik alanla doğrusal biçimde değişmektedir.



Şekil 31: $Ba_{0.80}Sr_{0.20}Ti_{1-x}Zr_xO_3$ ($0 \leq x \leq 0.10$) örneklerinin 1 Hz'deki ferroelektrik histerisis eğrileri

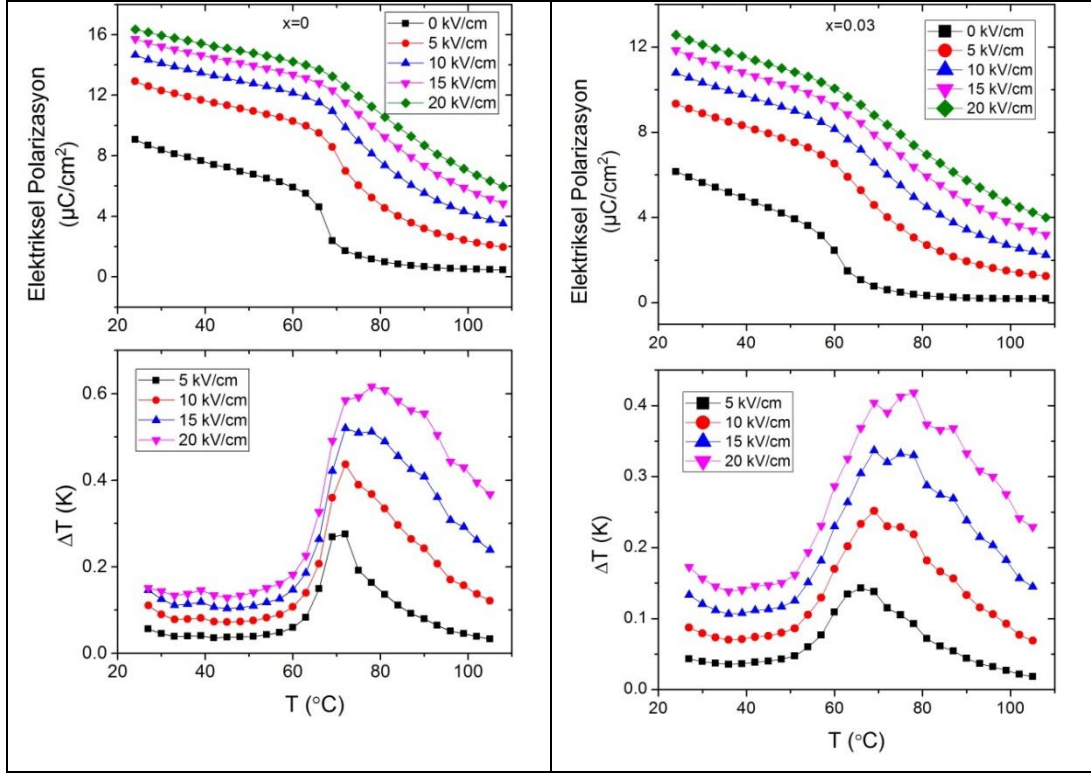
Tüm örneklerin oda sıcaklığındaki histerisis eğrileri Şekil 32'de beraber çizdirildiğinde, en yüksek elektriksel artık polarizasyon (remanent polarizasyon, P_r) değerinin $x=0$ kompozisyonu için gözlemlendiği, $x=0.07$ ve $x=0.05$ kompozisyonlarının $x=0$ 'ı takip ettiği, $x=0.03$ 'ün biraz daha düşük bir artık polarizasyonunun olduğu ve en düşük polarizasyon değerinin $x=0.10$ kompozisyonu için ölçüldüğü gözlenmektedir.



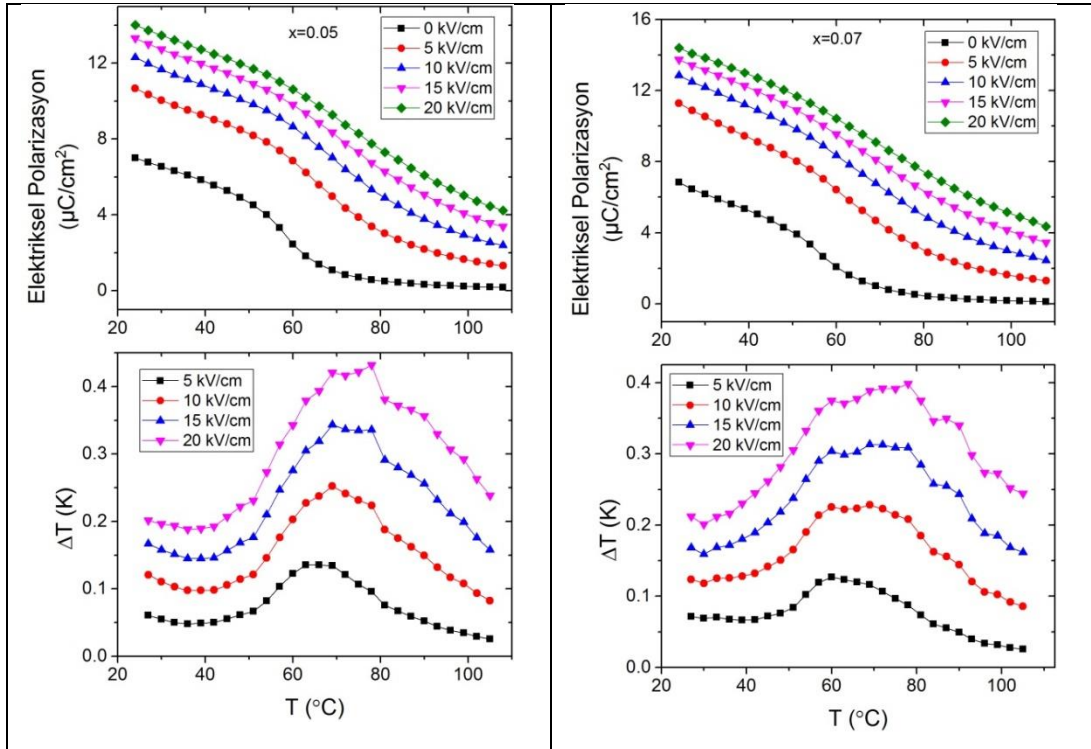
Şekil 32: $\text{Ba}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.10$) örneklerinin 1 Hz'deki ve oda sıcaklığındaki ferroelektrik histerisis eğrileri.

4.2.6. $\text{Ba}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.10$) sisteminin elektrokalorik özellikleri

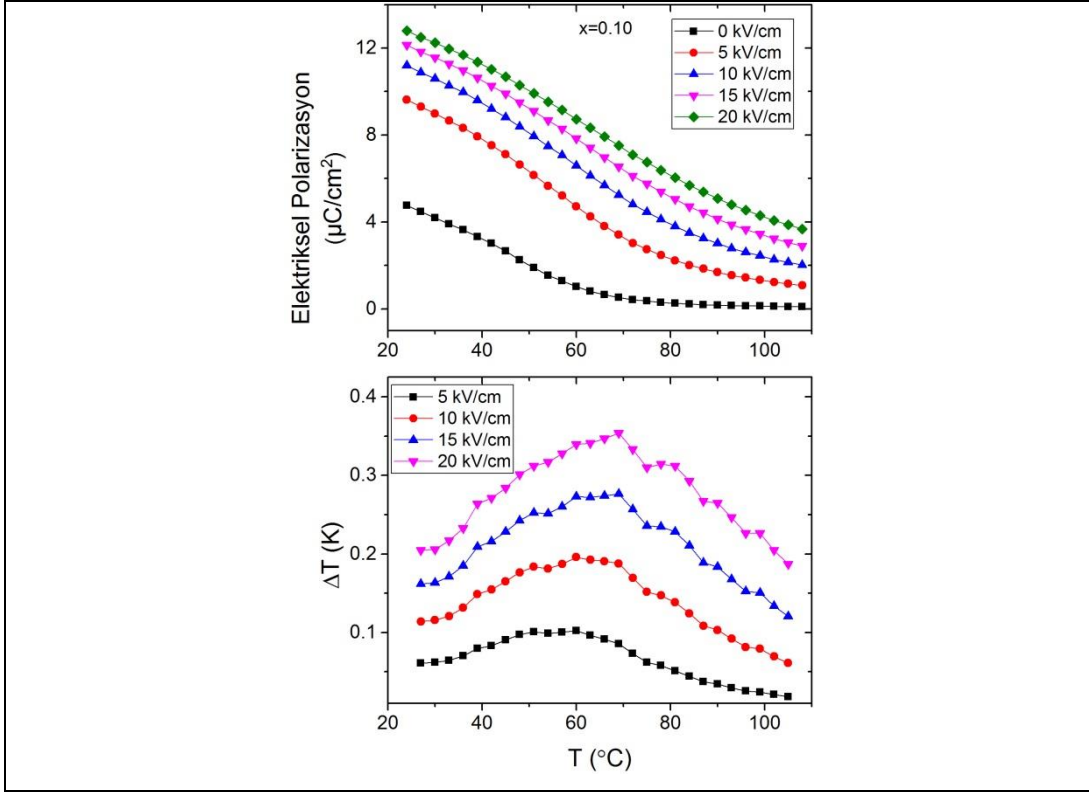
Yukarıdaki sıcaklığa bağlı histerisis eğrilerinden sağ üstteki polarizasyon değerleri farklı elektrik alanlar için çizdirilerek $P(T)_E$ grafikleri elde edilmiştir. Bu grafiklerin $P(T)$ türevinin alınarak ΔT denklemine konulmasıyla hesaplanan ΔT grafikleri **Şekil 33,34 ve 35**'te gösterilmektedir. Elektrik alan arttıkça ferroelektrik faz daha kararlı hale geldiğinden, polarizasyonun keskin şekilde azaldığı sıcaklık elektrik alan arttıkça artmaktadır. Bu da ΔT 'de gözlenen pik sıcaklığını artırmaktadır.



Şekil 33: $Ba_{0.80}Sr_{0.20}Ti_{1-x}Zr_xO_3$ ($x=0$ ve $x=0.03$) örneklerinin farklı elektrik alan değerlerinde çizdirilen $P(T)$ ve ΔT grafikleri.

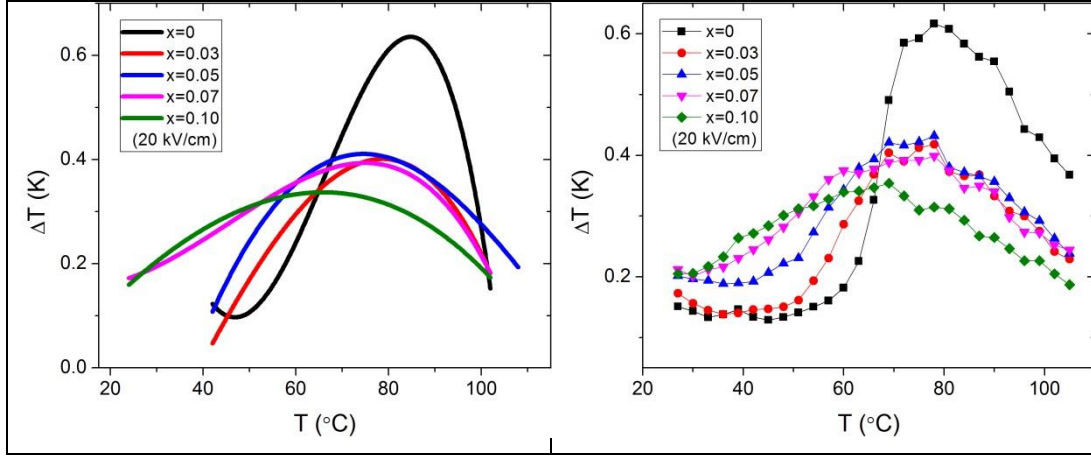


Şekil 34: $Ba_{0.80}Sr_{0.20}Ti_{1-x}Zr_xO_3$ ($x=0.05$ ve $x=0.07$) örneklerinin farklı elektrik alan değerlerinde çizdirilen $P(T)$ ve ΔT grafikleri.



Şekil 35: $\text{Ba}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ($x=0.10$) örneğinin farklı elektrik alan değerlerinde çizdirilen P(T) ve ΔT grafikleri.

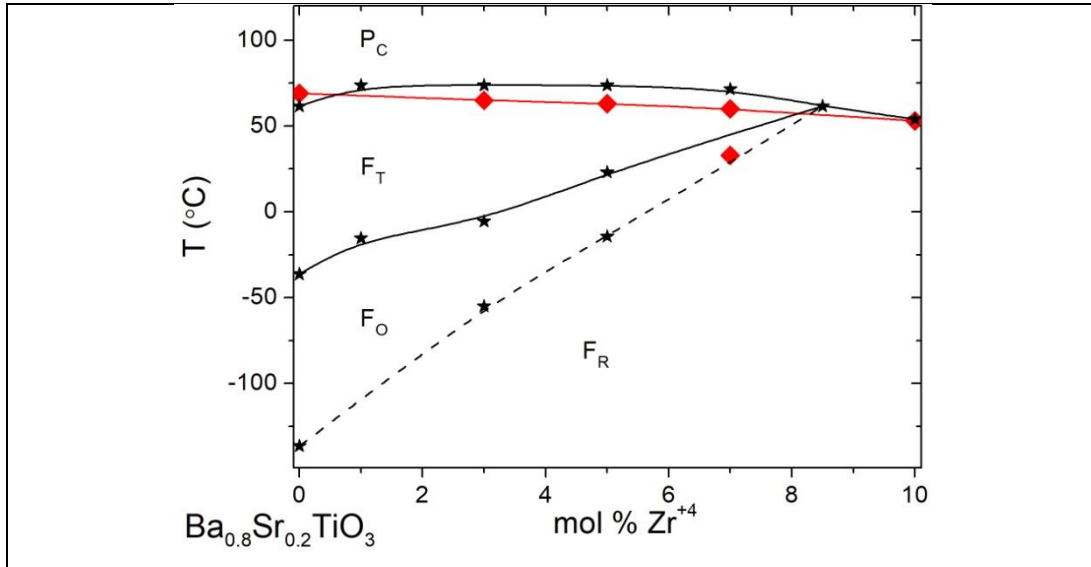
Şekil 36'da 20 kV/cm'lik elektrik alan altında P(T) eğrileri kullanılarak hesaplanan ΔT grafikleri gösterilmektedir. Soldaki grafik, yukarıdaki P(T) grafiklerinin 4. dereceden bir polinomla fit edilmesinden sonra dolaylı yöntemdeki formüle girilmesiyle, sağdaki grafikse $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)$ ifadesinin gereç ve yöntemler kısmındaki 4 no'lu denklem kullanılarak elde edilmesinden sonra dolaylı yöntem formülüne yerleştirilmesiyle elde edilmiştir. Her iki grafikteki elektrokalik etki davranışı birbirine benzerdir. En yüksek EKE $x=0$ örneğinde gözlenmekte, $x=0.03$, 0.05 ve 0.07 kompozisyonlarının en yüksek EKE değerleri birbirine yakın olmakla beraber, Zr arttıkça EKE piki genişlemektedir. $x=0.10$ örneğinin EKE değeri en düşüktür fakat EKE piki en geniş sıcaklık aralığını kapsamaktadır.



Şekil 36: $Ba_{0.80}Sr_{0.20}Ti_{1-x}Zr_xO_3$ ($0 \leq x \leq 0.10$) örneğinin farklı elektrik alan değerlerinde çizdirilen $P(T)$ ve ΔT grafikleri.

4.2.7. $Ba_{0.80}Sr_{0.20}Ti_{1-x}Zr_xO_3$ ($0 \leq x \leq 0.10$) sistemindeki sonuçların tartışılması

Bu sistemdeki sonuçların anlaşılmasında faz diyagramının büyük faydası vardır. Şekil 37’de Szymczak vd.lerinin (Szymczak, Adamczyk et al. 2009) oluşturduğu faz diyagramı tekrar çizdirilmiş ve bu çalışmada elde edilen noktalar ve bu faz diyagramına eklenmiştir. Bu projedeki dielektrik ölçümlerindeki anomaliler ile elde edilen noktalar kırmızı ile gösterilmiştir.



Şekil 37: $Ba_{0.80}Sr_{0.20}Ti_{1-x}Zr_xO_3$ ($0 \leq x \leq 0.10$) faz diyagramı. Siyah noktalar Szymczak vd.lerinin (Szymczak, Adamczyk et al. 2009) oluşturduğu makaleden alınmış, kırmızı noktalar ise bu projedeki dielektrik ölçümleriyle elde edilmiştir. F_T ferroelektrik tetragonal, F_O ferroelektrik ortorombik, F_R ferroelektrik rombohedral ve P_C paraelektrik kübik fazları göstermektedir.

Bu faz diyagramı, oda sıcaklığında elde edilen kristal yapıları da doğrulamaktadır. $x=0$, 0.03 ve 0.05 örneklerinin hepsinde 45 derece civarında bir çatallanma vardır. Çatallanma yapıda Zr^{+4} arttıkça azalmakta bu da tetragonalitenin azaldığını göstermektedir. Faz diyagramında Zr^{+4} arttıkça tetragonal simetrisinin (F_T) kararlılığı azalmaktadır, bu da tetragonalitenin azalmasıyla uyumludur. $x=0.07$ kompozisyonu tüm fazların bir arada olduğu kritik noktaya yakındır, bu yüzden kübik benzeri bir yapıda olması normaldir. $x=0.10$ kompozisyonu oda sıcaklığında rombohedral bölgededir ve rombohedral simetride çatallanma gözükmediğinden XRD deseni beklendiği şekildedir.

Örneklerin dielektrik ölçümlerine bakıldığında, en yüksek dielektrik sabitinin $x=0.07$ kompozisyonunda olduğu, bu kompozisyonu $x=0.05$ örneğinin takip ettiği gözlenmektedir. Bu iki kompozisyondan $x=0.07$ kritik noktaya en yakın kompozisyondur. Kritik noktada farklı ferroelektrik fazlar bir arada bulunduğundan, bu fazların her birindeki polarizasyon yönleri boyunca malzeme polarize olabildiği için dielektrik sabiti bu noktada yüksek olur. Buna benzer bir davranış örneğinin $BaHf_xTi_{1-x}O_3$ sistemindeki kritik noktaya en yakın kompozisyonda da gözlenmiştir(Li, Zhang et al. 2016). $x=0.05$ örneği de kritik noktaya uzak olsa da, bu kompozisyonda da ferroelektrik tetragonal ve ortorombik fazlar birbirine yakındır. Yine yukardaki nedenden dolayı dielektrik sabitinin yüksek olması beklenebilir. Daha sonra ise $x=0$ kompozisyonu gelmektedir. Perovskit yapının (ABO_3) B pozisyonuna yapılan katkılar kompozisyonel düzensizlik yaratarak ferroelektrik faz geçişinin doğasını birinci derece keskin faz geçişinden yayvan (diffuse) bir hale getirir. $x=0$ kompozisyonunda B pozisyonunda katkılama olmadığından faz geçişi tüm kompozisyonlar arasında en keskin olandır. $x=0.03$ kompozisyonu için faz geçişi yayvanlaşmaya başlamıştır ve tetragonal faz ile ortorombik faz birbirine yakın değildir. Son olarak $x=0.10$ kompozisyonu en fazla Zr katkısı içerdiğinden en yayvan dielektrik piki göstermektedir, fakat yine de dielektrik sabiti $x=0.03$ örneğinden yüksektir. Yine kritik noktaya yakınlıkla açıklanabilir. Ayrıca, $x=0.10$ örneğinin tane boyutlarının $x=0.03$ 'den büyük olması da rol oynamış olabilir. Genel olarak dielektrik özellikler benzer bir faz diyagramına sahip $BaHf_xTi_{1-x}O_3$ sistemiyle benzerdir(Li, Zhang et al. 2016).

Ferroelektrik histerisis eğrilerindeki kompozisyona bağlı değişimler de benzer şekilde açıklanabilir. Burada, $x=0$ örneği en yüksek artık polarizasyona (remanent

polarization) sahipken, $x=0.05$ ve $x=0.07$ birbirlerine benzer ve daha düşük artık polarizasyon göstermekte, $x=0.03$ ve $x=0.10$ ise biraz daha düşük değerler göstermektedir. Burada tek beklenmeyen sonuç, $x=0$ örneğinin $x=0.07$ 'den daha yüksek artık polarizasyon göstermesidir. Bu sonuç, $x=0$ örneğinin dielektrik kayıplarının yüksek olmasından anlaşılabilceği gibi kaçak akım (leakage current) değerinin yüksek olmasının polarizasyonu yapay olarak artırmasıyla açıklanabilir.

Tüm örneklerin elektrokalorik etkilerini gösteren **Şekil 36**'ya baktığımızda, en yüksek elektrokalorik etkinin $x=0$ örneği için daha sonra ise $x=0.05$ ve 0.07 kompozisyonlarında gözleendiği, $x=0.10$ örneğinin ise en düşük elektrokalorik etkiyi göstermekle birlikte geniş bir pik oluşturduğu görülmektedir. Bu sonuçları şöyle yorumlamak mümkündür: Elektrokalorik etki keskin polarizasyon değişimi gösteren malzemelerde yüksektir. $(\frac{\partial P}{\partial T})$ terimi büyük olduğundan ΔT de büyük olur. $x=0$ kompozisyonu hem Curie sıcaklığındaki pikin keskinliğinden hem de $P(T)$ grafiklerinden görüldüğü üzere keskin, 1.dereceye benzer bir faz geçişine sahip olduğundan elektrokalorik etkisi yüksektir. $x=0.07$ örneği her ne kadar kritik noktaya yakın olduğu için farklı ferroelektrik fazların bir arada bulunmasından dolayı yüksek entropiye sahip olsa da, elektrokalorik etki olarak $x=0$ örneğinden geride kalmıştır. $x=0.05$ örneğinin $P(T)$ eğrilerine bakıldığına özellikle artık polarizasyonun sıcaklıkla değişimden görülebileceği gibi polarizasyon göreceli olarak keskin biçimde değişmektedir. Her ne kadar Zr konsantrasyonu artışı faz geçişlerini yayvan hale getirirse de, $x=0.05$ için faz geçişinin keskinliği kaybolmadığından $x=0.05$ örneği de $x=0.07$ kadar yüksek ΔT göstermektedir. $x=0.03$ örneğinin ΔT değeri $x=0.05$ ve $x=0.07$ 'den çok az daha düşüktür. Daha az Zr katkılı olduğundan daha keskin bir faz geçişi gözlenmesi beklense de, hem kritik noktaya uzaklığı hem de daha düşük tane boyutu bu düşüklükte rol oynamış olabilir. ΔT 'nin tane boyutuyla arttığı bilinmektedir (Bai, Han et al. 2013). $x=0.10$ örneğinin dielektrik sabiti ölçümleri bu örneğin yüksek Zr katkısından beklendiği gibi en yayvan faz geçişine sahip olduğunu göstermiştir. Bu da ΔT 'nin en düşük fakat en geniş olmasını açıklamaktadır.

Tablo 7'de katkısız ve katkılı BaTiO_3 bazlı seramiklerin ΔT ve birim elektrik alan için elde edilen $\Delta T/\Delta E$ değerleri verilmiştir. Buna göre bu çalışmada elde edilen $\Delta T/\Delta E$ değerleri diğer Sr katkılı sistemlerde elde edilen değerlerle benzerdir. Fakat Zr ve Hf katkılı sistemlere göre biraz daha düşüktür. BaTiO_3 bazlı seramiklerde ΔT 'nin bağlı olduğu üç temel parametre vardır. Bunlar faz

diyagramında bulunulan yere göre faz geçiş tipi, ferroelektrik fazların bir arada olduğu kritik noktaya yakınlık ve tane boyutudur. $\Delta T/\Delta E$ 'yi artırmak için bu üç parametre, daha iyi optimize edilebilir. Tane boyutu üretim süreciyle daha iyi kontrol edilebilir, kritik nokta yakınında daha fazla kompozisyon üretilerek faz diyagramı daha doğru şekilde saptanabilir. Bunun yanında örneklerin ısı sığası değerinin sağlıklı ölçümü de $\Delta T/\Delta E$ 'yi doğrudan etkilemektedir. Bu çalışmada bu değerlerin sağlıklı ölçülememesi ve literatürdeki oldukça yüksek bir değer olan 500 J/kgK değerinin hesaplamalarda kullanılması da $\Delta T/\Delta E$ 'yi düşük tutmuş olabilir. Örneğin Hf katkılı sistemdeki en yüksek $\Delta T/\Delta E$ gösteren örnek için ısı sığası yaklaşık 400 J/kgK ölçülmüştür (Li, Zhang et al. 2016).

Sonuç olarak, BaTiO₃ bazlı seramiklerde son 2-3 yılda çok sayıda elektrokalorik etki makalesi yayınlanması rağmen, bu projede farklı mekanizmaların etkisi faz diyagramı baz alınarak çalışılmış, yüksek Sr miktarı sayesinde oda sıcaklığı yakınında faz geçişlerine sahip olan seramikler başarıyla üretilmiş ve elektrokalorik özellikleri ayrıntılı biçimde çalışılmıştır.

Tablo 7: Katkısız ve katkılı BaTiO₃ bazlı seramiklerin ΔT ve birim elektrik alan için elde edilen $\Delta T/\Delta E$ değerleri.

Malzeme	T _c (K)	ΔT (K)	ΔE (kV/cm)	$\Delta T/\Delta E$ (K. mm/kV)	Referans
BaTiO ₃ (tek kristal)	402	0.9	12	0.75	(Moya, Stern-Taulats et al. 2013)
BaTiO ₃ (hacimsel)	398	1.1	20	0.56	(Ren, Nie et al. 2015)
Ba _{1-x} Sr _x TiO ₃ (x=0.35)(hacimsel)	296	0.42	20	0.21	(Bai, Han et al. 2013)
Ba _{0.94} Ca _{0.06} Ti _{1-x} Sn _x O ₃ (x=0.125) (hacimsel)	298	0.24	6	0.4	(Wang, Tian et al. 2015)
BaTi _{0.89} Hf _{0.11} O ₃ (hacimsel)	343	0.35	10	0.35	(Li, Zhang et al. 2016)
BaSn _{0.1} Ti _{0.9} O ₃ (hacimsel)	337	0.48	15	0.32	(Qi, Zhang et al. 2017)
BST (Ba _{0.8} Sr _{0.2} TiO ₃)	345	0.44	10	0.44	Bu proje
BST (Ba _{0.8} Sr _{0.2} TiO ₃)	351	0.62	20	0.31	Bu proje
x=0.03	342	0.25	10	0.25	Bu proje
x=0.03	351	0.42	20	0.21	Bu proje
x=0.05	342	0.25	10	0.25	Bu proje
x=0.05	351	0.43	20	0.215	Bu proje
x=0.07	342	0.23	10	0.23	Bu proje
x=0.07	351	0.40	20	0.20	Bu proje
x=0.10	333	0.20	10	0.20	Bu proje
x=0.10	342	0.35	20	0.175	Bu proje

KAYNAKÇA

Asbani, B., J. L. Dellis, A. Lahmar, M. Courty, M. Amjoud, Y. Gagou, K. Djellab, D. Mezzane, Z. Kutnjak and M. El Marssi (2015). "Lead-free $Ba_{0.8}Ca_{0.2}(Zr_xTi_{1-x})O_3$ ceramics with large electrocaloric effect." Applied Physics Letters **106**(4): 4.

Axelsson, A.-K., F. Le Goupil, M. Valant and N. M. Alford (2017). "Electrocaloric effect in lead-free Aurivillius relaxor ferroelectric ceramics." Acta Materialia **124**: 120-126.

Bai, Y., X. Han, K. Ding and L. J. Qiao (2013). "Combined effects of diffuse phase transition and microstructure on the electrocaloric effect in $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ ceramics." Applied Physics Letters **103**(16): 4.

Bai, Y., X. Han and L. J. Qiao (2013). "Optimized electrocaloric refrigeration capacity in lead-free $(1-x)BaZr_{0.2}Ti_{0.8}O_3-xBa_{0.7}Ca_{0.3}TiO_3$ ceramics." Applied Physics Letters **102**(25): 4.

Bai, Y., G. P. Zheng and S. Q. Shi (2011). "Abnormal electrocaloric effect of $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-BaTiO_3$ lead-free ferroelectric ceramics above room temperature." Materials Research Bulletin **46**(11): 1866-1869.

Cao, W. P., W. L. Li, X. F. Dai, T. D. Zhang, J. Sheng, Y. F. Hou and W. D. Fei (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.

Cao, W. P., W. L. Li, D. Xu, Y. F. Hou, W. Wang and W. D. Fei (2014). "Enhanced electrocaloric effect in lead-free NBT-based ceramics." Ceramics International **40**(7): 9273-9278.

Chen, P. and B. J. Chu (2016). "Improvement of dielectric and energy storage properties in $Bi(Mg_{1/2}Ti_{1/2})O_3$ modified $(Na_{1/2}Bi_{1/2})(0.92)Ba_{0.08}TiO_3$ ceramics." Journal of the European Ceramic Society **36**(1): 81-88.



Chukka, R., J. W. Cheah, Z. Chen, P. Yang, S. Shannigrahi, J. Wang and L. Chen (2011). "Enhanced cooling capacities of ferroelectric materials at morphotropic phase boundaries." Applied Physics Letters **98**(24): 3.

Gao, L. S., H. Z. Guo, S. J. Zhang and C. A. Randall (2018). "Stabilized antiferroelectricity in $x\text{BiScO}_3$ -(1-x) NaNbO_3 lead-free ceramics with established double hysteresis loops." Applied Physics Letters **112**(9): 5.

Hagberg, J., A. Uusimäki and H. Jantunen (2008). "Electrocaloric characteristics in reactive sintered $0.87\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - 0.13PbTiO_3 ." Applied Physics Letters **92**(13): 3.

Han, F., Y. Bai, L. J. Qiao and D. Guo (2016). "A systematic modification of the large electrocaloric effect within a broad temperature range in rare-earth doped BaTiO_3 ceramics." Journal of Materials Chemistry C **4**(9): 1842-1849.

Jaffe, B., W. R. Cook Jr and H. Jaffe (1971). CHAPTER 5 - BARIUM TITANATE. Piezoelectric Ceramics, Academic Press: 53-114.

Kar-Narayan, S. and N. D. Mathur (2012). "Electrocaloric Materials for Cooling Applications." Ferroelectrics **433**: 107-110.

Koruza, J., B. Rozic, G. Cordoyiannis, B. Malic and Z. Kutnjak (2015). "Large electrocaloric effect in lead-free $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ - SrTiO_3 ceramics." Applied Physics Letters **106**(20): 4.

Le Goupil, F., A.-K. Axelsson, L. J. Dunne, M. Valant, G. Manos, T. Lukasiewicz, J. Dec, A. Berenov and N. Alford (2014). "Anisotropy of the electrocaloric effect in lead-free relaxor ferroelectrics." Adv. Energy Mater **4**: 1301688.

Le Goupil, F., J. Bennett, A. K. Axelsson, M. Valant, A. Berenov, A. J. Bell, T. P. Comyn and N. M. Alford (2015). "Electrocaloric enhancement near the morphotropic phase boundary in lead-free NBT-KBT ceramics." Applied Physics Letters **107**(17): 4.



Li, J. N., D. W. Zhang, S. Q. Qin, T. Y. Li, M. Wu, D. Wang, Y. Bai and X. J. Lou (2016). "Large room-temperature electrocaloric effect in lead-free $\text{BaHf}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ceramics under low electric field." Acta Materialia **115**: 58-67.

Li, L., M. K. Zhu, Q. M. Wei, M. P. Zheng, Y. D. Hou and J. G. Hao (2018). "Ferroelectric P4mm to relaxor P4bm transition and temperature-insensitive large strains in $\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ modified tetragonal $0.875\text{Bi}_{(0.5)}\text{Na}_{(0.5)}\text{TiO}_{(3)}-0.125\text{BaTiO}_{(3)}$ lead-free ferroelectric ceramics." Journal of the European Ceramic Society **38**(4): 1381-1388.

Liu, Y., J. F. Scott and B. Dkhil (2016). "Direct and indirect measurements on electrocaloric effect: Recent developments and perspectives." Applied Physics Reviews **3**(3): 18.

Liu, Y., J. F. Scott and B. Dkhil (2016). "Some strategies for improving caloric responses with ferroelectrics." Apl Materials **4**(6): 9.

Lu, B., P. Li, Z. Tang, Y. Yao, X. Gao, W. Kleemann and S.-G. Lu (2017). "Large Electrocaloric Effect in Relaxor Ferroelectric and Antiferroelectric Lanthanum Doped Lead Zirconate Titanate Ceramics." **7**: 45335.

Luo, Z. D., D. W. Zhang, Y. Liu, D. Zhou, Y. G. Yao, C. Q. Liu, B. Dkhil, X. B. Ren and X. J. Lou (2014). "Enhanced electrocaloric effect in lead-free $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ ceramics near room temperature." Applied Physics Letters **105**(10): 5.

Ma, C. and X. Tan (2010). "Morphotropic phase boundary and electrical properties of lead-free $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Bi}(\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics." Journal of Applied Physics **107**(12): 6.

Mischenko, A. S., Q. Zhang, J. F. Scott, R. W. Whatmore and N. D. Mathur (2006). "Giant electrocaloric effect in thin-film $\text{PbZr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_3$." Science **311**(5765): 1270-1271.

Moya, X., E. Stern-Taulats, S. Crossley, D. Gonzalez-Alonso, S. Kar-Narayan, A. Planes, L. Manosa and N. D. Mathur (2013). "Giant Electrocaloric Strength in Single-Crystal BaTiO_3 ." Advanced Materials **25**(9): 1360-1365.



Ogihara, H., C. A. Randall and S. Trolier-McKinstry (2009). "Weakly Coupled Relaxor Behavior of BaTiO₃-BiScO₃ Ceramics." Journal of the American Ceramic Society **92**(1): 110-118.

Plaznik, U., A. Kitanovski, B. Rozic, B. Malic, H. Ursic, S. Drnovsek, J. Cilensek, M. Vrabelj, A. Poredos and Z. Kutnjak (2015). "Bulk relaxor ferroelectric ceramics as a working body for an electrocaloric cooling device." Applied Physics Letters **106**(4): 4.

Plaznik, U., M. Vrabelj, Z. Kutnjak, B. Malic, A. Poredos and A. Kitanovski (2015). "Electrocaloric cooling: The importance of electric-energy recovery and heat regeneration." Epl **111**(5): 6.

Qi, S., G. Zhang, L. Duan, T. Zeng and J. Cao (2017). "Electrocaloric effect in Pb-free Sr-doped BaTi_{0.9}Sn_{0.1}O₃ ceramics." Materials Research Bulletin **91**: 31-35.

Ren, X. C., W. L. Nie, Y. Bai and L. J. Qiao (2015). "Effect of sintering temperature and oxygen atmosphere on electrocaloric effect of BaTiO₃ ceramics." European Physical Journal B **88**(9): 5.

Scott, J. F. (2011). Electrocaloric Materials. Annual Review of Materials Research, Vol 41. D. R. Clarke and P. Fratzl. Palo Alto, Annual Reviews. **41**: 229-240.

Szymczak, L., M. Adamczyk and M. Pawelczyk (2009). "DIELECTRIC AND PYROELECTRIC PROPERTIES OF Zr-DOPED (Ba_{0.8}Sr_{0.2})TiO₃ CERAMICS." Archives of Metallurgy and Materials **54**(4): 943-949.

Valant, M. (2012). "Electrocaloric materials for future solid-state refrigeration technologies." Progress in Materials Science **57**(6): 980-1009.

Viola, G., H. Ning, M. J. Reece, R. Wilson, T. M. Correia, P. Weaver, M. G. Cain and H. Yan (2012). "Reversibility in electric field-induced transitions and energy storage properties of bismuth-based perovskite ceramics." Journal of Physics D: Applied Physics **45**(35): 7.



Wang, X., F. Tian, C. Zhao, J. Wu, Y. Liu, B. Dkhil, M. Zhang, Z. Gao and X. Lou (2015). "Giant electrocaloric effect in lead-free $\text{Ba}_{0.94}\text{Ca}_{0.06}\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ ceramics with tunable Curie temperature." Applied Physics Letters **107**(25): 252905.

Xu, N., Y. F. Liu, Z. L. Yu, R. H. Yao, J. J. Ye and Y. N. Lu (2016). "Enhanced energy storage properties of lead-free $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{SrTiO}_3$ antiferroelectric ceramics by two-step sintering method." Journal of Materials Science-Materials in Electronics **27**(12): 12479-12484.

Zhang, G., Z. Chen, B. Fan, J. Liu, M. Chen, M. Shen, P. Liu, Y. Zeng, S. Jiang and Q. Wang (2016). "Large enhancement of the electrocaloric effect in PLZT ceramics prepared by hot-pressing." APL Materials **4**(6): 064103.

Zhang, S. T., A. B. Kouna, E. Aulbach, T. Granzow, W. Jo, H. J. Kleebe and J. Rodel (2008). "Lead-free piezoceramics with giant strain in the system $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3\text{-K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$. I. Structure and room temperature properties." Journal of Applied Physics **103**(3): 8.

Zhu, Z., X.-G. Tang, Y.-P. Jiang, Q.-X. Liu, T.-F. Zhang and Z.-Y. Feng (2017). "Giant electrocaloric effect in lead zinc niobate titanate single crystal." Journal of Alloys and Compounds **710**: 297-301.

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje Yürütücüsü:	Dr. Öğr. Üyesi UMUT ADEM
Proje No:	315M241
Proje Başlığı:	Ferroelektrik (1-X)BaTiO ₃ -Xbi(Li _{1/3} Ti _{2/3})O ₃ (0<X<0.2) Sisteminin Elektrokalorik Özelliklerinin Belirlenmesi
Proje Türü:	3501 - Kariyer
Proje Süresi:	24
Araştırmacılar:	
Danışmanlar:	TAHİR ÇAĞIN (Yurt Dışı)
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:	İZMİR YÜKSEK TEKNOLOJİ ENS. MÜHENDİSLİK F.
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:	01/05/2016 - 01/08/2018
Onaylanan Bütçe:	364500.0
Harcanan Bütçe:	341062.2
Öz:	<p>Bu projede BaTiO₃ bazlı iki farklı malzeme sisteminin sentezi, yapısal, dielektrik, ferroelektrik, elektrokalorik karakterizasyonları yapılarak, farklı mekanizmaların elektrokalorik etkiye etkisi ayrıntılı biçimde incelenmiştir. İlk olarak (1-x)BaTiO₃-xBi(Li_{1/3}Ti_{2/3}O₃) (0.02?x?0.08) sistemi çalışılmıştır. Bu sistemde literatürde gözlenen kabuk-çekirdek yapısının elektrokalorik etkinin mekanizmalarının anlaşılmasını engelleyeceği fikrinden hareketle, sinterleme öncesi parçacık boyutu yüksek enerjili bilyalı öğütücü yardımıyla düşürülerek difüzyonun daha hızlı gerçekleşmesi sağlanmış ve kabuk-çekirdek yapısı gözlenmemiştir. Sıcaklığa bağlı dielektrik ve ferroelektrik polarizasyon ölçümleri, bu sistemde kompozisyona göre değişen sıcaklıklarda ferroelektrik-antiferroelektrik ve antiferroelektrik-paraelektrik olmak üzere iki farklı faz geçişi olduğuna işaret etmektedir. Bu ilginç ve değişik faz geçişlerini doğrulamak için akım yoğunluğu-elektrik alan grafikleri çizdirilmiş ve gerinme elektrik alan ölçümleri yapılmıştır. Ferroelektrik antiferroelektrik faz geçiş sıcaklıklarında göreceli olarak yüksek elektrokalorik sıcaklık değişimleri gözlenmiştir (22 kV/cm elektrik alan altında yaklaşık 0.66 Kelvin). İkinci olarak ise faz diyagramı literatürdeki bir çalışmadan alınan Ba_{0.80}Sr_{0.20}Ti_{1-x}Zr_xO₃ (0?x?0.10) sistemi çalışılmıştır. Bu sistemde de faz diyagramındaki farklı bölgelerde çalışan farklı mekanizmaların elektrokalorik etkiyi nasıl etkilediği ortaya çıkarılmıştır. Elektrokalorik etki, faz geçişinin keskinliği (1. dereceden faz geçişi olup olmadığı), farklı ferroelektrik fazların bir arada olduğu noktalara yakınlık ve tane boyutu ile kontrol edilebilir. Bu projede en yüksek elektrokalorik etki perovskit yapının B pozisyonunda Zr içermeyen Ba_{0.80}Sr_{0.20}TiO₃ örneğinde görülmüştür. Bunun nedeni bu kompozisyonunda faz geçişinin keskinliğidir. Zr katkısıyla faz geçişi yayvanlaşmış, fakat aynı zamanda farklı ferroelektrik fazların bir arada ya da yakın olduğu kompozisyonlar için elektrokalorik etki göreceli olarak yüksek çıkmıştır.</p>
Anahtar Kelimeler:	Elektrokalorik etki, ferroelektrik malzemeler, kurşun içermeyen piezoelektrikler.
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?:	Hayır