

**ŞEKİL KONTROLLÜ NaNbO_3 ve SrTiO_3 ELEKTROSERAMİK
TOZLARININ ERGİMİŞ TUZ YÖNTEMİYLE ÜRETİLMESİ**

A. Murat AVCI

Doktora Tezi

Seramik Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Haziran 2012

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Abdülkadir Murat AVCI' nın “Şekil Kontrollü NaNbO₃ ve SrTiO₃ Elektroseramik Tozlarının Ergimiş Tuz Yöntemiyle Üretilmesi” başlıklı Seramik Mühendisliği Anabilim Dalındaki Doktora Tezi 14.02.2012 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Adı – Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı) : Prof. Dr. ENDER SUVACI
Üye : Prof. Dr. SERVET TURAN
Üye : Prof. Dr. YÜCEL ŞAHİN
Üye : Prof. Dr. İSKENDER IŞIK
Üye : Doç. Dr. EMEL ÖZEL

**Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
.....tarih vesayılı kararıyla onaylanmıştır.**

Enstitü Müdürü

ÖZET

Doktora Tezi

ŞEKİL KONTROLLÜ NaNbO_3 ve SrTiO_3 ELEKTROSERAMİK TOZLARININ ERGİMİŞ TUZ YÖNTEMİYLE ÜRETİLMESİ

A. Murat AVCI

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Seramik Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ender SUVACI

2012, 143 sayfa

Günümüzde zehirli kurşun oksit içeren piezoelektrik seramiklerin yerini kurşunsuz, insan ve çevre sağlığına dost seramik malzemelerin alması için dünyanın önemli araştırma laboratuvarlarındaki çalışmalar hızla devam etmektedir. Bu çalışmalarda kurşunsuz niobat (KNN vb.) ve titanatların (SrTiO_3 , BaTiO_3 , $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ vb.) kristalografik olarak yönlendirilmeleri ile kurşunlu sistemlere muadil elektriksel performansların elde edildiği tespit edilmiştir. Kristalografik yönlendirme için “yönlendirilmiş çekirdekle kontrollü tane büyümesi – TGG” metodu uygulanmaktadır. Bu metotta yönlenmeyi sağlayan temel bileşen anizometrik seramik tozlardır (çekirdekler). Kurşunsuz, yüksek performanslı yönlendirilmiş, niobat ve titanat esaslı piezoelektrik seramiklerin üretiminde plaka şekilli NaNbO_3 ve SrTiO_3 tozların sıklıkla kullanıldıkları bilinmektedir. Bu çalışmada, plaka şekilli NaNbO_3 ve SrTiO_3 tozların oluşum şartları termodinamik ve kinetik bakış açıları ile belirlenerek, literatürdeki bilimsel anlayış eksikliği giderilmeye çalışılmıştır. Ayrıca plaka şekilli NaNbO_3 ve SrTiO_3 tozların üretilmesinde yeni yaklaşımlar da ortaya konmuştur. Çalışmada gerçekleştirilen bilimsel çalışmalar bu tozların endüstriye kazanılmasını ve istenen kimyasal ve fiziksel özelliklerde tekrarlı olarak üretilmelerini de sağlayacaktır.

Anahtar Kelimeler: Kurşunsuz piezoelektrikler, plaka şekilli NaNbO_3 ve SrTiO_3 tozları

ABSTRACT

PhD Dissertation

SYNTHESIS OF MORPHOLOGY CONTROLLED NaNbO_3 ve SrTiO_3 ELECTROCERAMIC POWDERS VIA MOLTEN SALT METHOD

A. Murat AVCI

Anadolu University

Graduate School of Sciences

Ceramic Engineering Program

Supervisor: Prof. Dr. Ender SUVACI

2012, 143 pages

Today the scientific research in important research centers is going on for replacing the lead based piezoelectrics with the lead free, human and ecologically friendly ceramics. These studies show that crystallographically oriented (textured) niobates (KNN etc.) and titanates (SrTiO_3 , BaTiO_3 , $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ etc.) are candidates for replacing the lead based ceramics. Templated grain growth-TGG method is used for texturing. In this method anisometric powders (templates) are crucial components for texturing ceramics. Plate like NaNbO_3 and SrTiO_3 powders are mostly used for producing textured, lead free and high performance niobate and titanate based piezoelectric ceramics. In this study formation mechanisms of plate like NaNbO_3 and SrTiO_3 powders were determined with the bases of thermodynamic and kinetic studies for improving the scientific studies in literature. Also novel methods were proved for synthesis of plate like NaNbO_3 and SrTiO_3 powders. These scientific studies provide to scale up processes of these templates for industrial productions with desired quality.

Key words: Lead free piezoelectrics, plate-like NaNbO_3 and SrTiO_3 powders

TEŞEKKÜR

Değerli destek ve yardımlarından ötürü öncelikle danışman hocam Prof. Dr. Ender SUVACI'ya, doktora çalışmalarına başlamamda büyük bir itici güç olan değerli hocam Prof. Dr. İskender IŞIK'a, yine çalışmalar esnasında paylaştıkları değerli bilgilerle sağladıkları katkılardan ötürü hocalarım Prof. Dr. Servet TURAN ve Prof. Dr. Yücel ŞAHİN'e, tezin yazım aşamasındaki tavsiyelerinden ötürü Doç. Dr. Emel ÖZEL'e, sağladığı deney ve karakterizasyon imkanları ile Anadolu Üniversitesi ve içerisinde bulunduğum Entekno Ailesine, değerli arkadaşlıklarını ve bilimsel tartışmalardaki kıymetli görüşlerini esirgemediklerinden dolayı değerli çalışma arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım,

Sevgi, sabır ve desteklerin en kıymetlisini her zaman kendilerinden gördüğüm biricik eşim Gülay AVCI'ya, anne, babam ve ablama teşekkürlerin en kıymetlisini sunarım.

Abdülkadir Murat AVCI

Haziran, 2012

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xvi
1. GİRİŞ	1
2. KURŞUNSUZ PİEZOELEKTRİK SERAMİKLER	5
3. YÖNLENMİŞ YAPIYA SAHİP SERAMİKLER	9
3.1 Anizometrik Tozlar (Çekirdekler).....	12
4. PLAKA ŞEKİLLİ NaNbO_3 ve SrTiO_3 TOZLARININ ÜRETİMİNDE UYGULANAN YÖNTEMLER	14
5. AMAÇLAR	18
6. SÜREÇ PARAMETRELERİNİN ARAFAZ [$\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$] FAZ GELİŞİMİ VE TOZ ÖZELLİKLERİ ÜZERİNDEKİ ETKİLERİ	19
6.1. Deneysel Çalışmalar.....	30
6.2. Karakterizasyonlar.....	31
6.3. Deneysel Sonuçlar ve Sonuçların Tartışılması.....	32
6.3.1. Faz gelişimi	32
6.3.2. Morfoloji gelişimi.....	35
6.4. Önerilen Tane Oluşum Modeli.....	52
6.5. Genel Değerlendirme	54
7. İKİNCİ BASAMAK TOPOKİMYASAL DONÜŞÜM REAKSİYONU İLE ARAFAZDAN PLAKA ŞEKİLLİ NaNbO_3 TOZLARINA GEÇİŞ.....	55
7.1. Deneysel Çalışmalar.....	70



7.2. Karakterizasyonlar.....	72
7.3. Deneysel Sonuçlar ve Sonuçların Tartışılması.....	72
7.3.1. Faz gelişimi	72
7.3.2. Morfoloji gelişimi.....	82
7.4. Genel Değerlendirme	111
8. FARKLI BİR YÖNTEMLE PLAKA ŞEKİLLİ NaNbO₃	
TOZLARININ SENTEZLENMESİ	112
8.1. Deneysel Çalışmalar.....	113
8.2. Karakterizasyonlar.....	115
8.3. Deneysel Sonuçlar ve Sonuçların Tartışılması.....	115
8.4. Yorumlar	122
8.5. Genel Değerlendirme	123
9. PLAKA ŞEKİLLİ SrTiO₃ TOZLARININ SENTEZLENMESİNDE	
YENİ BİR YAKLAŞIM	124
9.1. Deneysel Çalışmalar.....	125
9.2. Karakterizasyonlar.....	127
9.3. Deneysel Sonuçlar ve Sonuçların Tartışılması.....	128
9.4. Yorumlar	133
9.5. Genel Değerlendirme	134
KAYNAKLAR	135

ŞEKİLLER DİZİNİ

2.1. 1980-2011 yılları arasında yayınlanan “kurşunsuz piezoelektrik seramikler” başlıklı makalelerin yıllara göre dağılım grafiği.....	6
2.2. Curie sıcaklığının fonksiyonu olarak oda sıcaklığındaki LF ve PZT piezoelektriklerinin piezoelektrik performanslarının karşılaştırması	7
3.1. PZN-PT ve PMN-PT tek kristal ve seramiklerinde gerinme – elektrik alan davranışı	9
3.2. Malzemelerdeki farklı yönlenme tipleri.....	10
3.4. Anadolu Üniversitesi laboratuvarlarında grubumuzca sentezlenmiş kübik kristal yapılı plaka şekilli çekirdeklere ait ikincil elektron görüntüleri.....	13
4.1. Saito ve arkadaşları tarafından, $Bi_{2.5}Na_{3.5}Nb_5O_{18}$ arafazından ergimiş tuz ortamı içerisinde $950^{\circ}C$ sıcaklıkta sağlanan topokimyasal reaksiyonlarla üretilen plaka şekilli $NaNbO_3$ tozları [7].	14
4.2. Topokimyasal reaksiyonlarla $Bi_{2.5}Na_{3.5}Nb_5O_{18}$ arafazından $NaNbO_3$ çekirdeklerinin üretim şeması.....	15
4.3. Aurivillius yapısındaki $Bi_{2.5}Na_{3.5}Nb_5O_{18}$ kompozisyonuna ait kristal yapının şematik gösterimi [7].	16
6.1. Kristal - eriyik arayüzeyindeki temas proseslerinde serbest enerji ilişkileri...21	
6.2. Farklı α değerleri için doldurulan bölge kısımlarının fonksiyonu olarak serbest enerji değişimi grafiği.....	23
6.3. Yükselen sıcaklıklardaki ergimiş tuz sentezi metodu faz oluşumu gösterimi	26
6.4. $Bi_{2.5}Na_{3.5}Nb_5O_{18}$ arafaz tozlarının üretiminde uygulanan akım şeması.....	31
6.5. Farklı sıcaklıklarda ısıl işlem gören arafaz kompozisyonlarına ait x-ışını difraksiyonu paternleri.....	32
6.6. Farklı sürelerde ısıl işlem gören arafaz kompozisyonlarına ait x-ışını difraksiyonu paternleri.....	33



- 6.7. Farklı tuz miktarları ile ısıtım işlem gören arafaz kompozisyonlarına ait x-ışını difraksiyonu paternleri.....34
- 6.8. Farklı krozelerde ısıtım işlem gören arafaz kompozisyonlarına ait x-ışını difraksiyonu paternleri (ısıtım işlem sıcaklığı 1100°C, ısıtım işlem süresi 5 saat R:1)..... 35
- 6.9. Farklı sıcaklıklarda ısıtım işlem gören arafaz kompozisyonlarına ait ikincil elektron görüntüleri: A) 750°C, B) 850°C, C) 950°C, D)1050°C, E)1100°C, F) 1150°C’de ısıtım işlem gören arafazlar.37
- 6.9. (Devam) Farklı sıcaklıklarda ısıtım işlem gören arafaz kompozisyonlarına ait ikincil elektron görüntüleri: A) 750°C, B) 850°C, C) 950°C, D)1050°C, E)1100°C, F) 1150°C’de ısıtım işlem gören arafazlar.38
- 6.9. (Devam) Farklı sıcaklıklarda ısıtım işlem gören arafaz kompozisyonlarına ait ikincil elektron görüntüleri: A) 750°C, B) 850°C, C) 950°C, D)1050°C, E)1100°C, F) 1150°C’de ısıtım işlem gören arafazlar.39
- 6.10. Farklı sıcaklıklarda ısıtım işlem gören arafaz kompozisyonlarına ait tane boyutu grafiği.....40
- 6.11. $Bi_{2.5}Na_{3.5}Nb_5O_{18}$ sentezinde 750-950°C arasında gerçekleşen tane büyümesi aktivasyon enerjisinin bulunmasında kullanılacak $2\ln D - 1/T$ grafiği.41
- 6.12. $Bi_{2.5}Na_{3.5}Nb_5O_{18}$ sentezinde 1050-1150°C arasında gerçekleşen tane büyümesi aktivasyon enerjisinin bulunmasında kullanılacak $2\ln D - 1/T$ grafiği.41
- 6.13. Farklı sürelerde ısıtım işlem gören arafaz kompozisyonlarına ait ikincil elektron görüntüleri: A) 0 dakika, B) 10 dakika, C) 60 dakika, D) 120 dakika, E) 300 dakika sürelerde ısıtım işlem gören arafazlar.43
- 6.13. (Devam) Farklı sürelerde ısıtım işlem gören arafaz kompozisyonlarına ait ikincil elektron görüntüleri: A) 0 dakika, B) 10 dakika, C) 60 dakika, D) 120 dakika, E) 300 dakika sürelerde ısıtım işlem gören arafazlar.44

- 6.13. (Devam) Farklı sürelerde ısıtım işlem gören arafaz kompozisyonlarına ait ikincil elektron görüntüleri: A) 0 dakika, B) 10 dakika, C) 60 dakika, D) 120 dakika, E) 300 dakika sürelerde ısıtım işlem gören arafazlar.....45
- 6.14. Farklı sürelerde ısıtım işlem gören arafaz kompozisyonlarına tane boyutu grafiği46
- 6.15. Farklı tuz miktarları ile ısıtım işlem gören arafaz kompozisyonlarına ait ikincil elektron görüntüleri: A) R:0, B) R:0.25, C) R:0.5, D) R:1, E) R:2 tuz-hammadde oranları ile ısıtım işlem gören arafazlar.47
- 6.15. (Devam) Farklı tuz miktarları ile ısıtım işlem gören arafaz kompozisyonlarına ait ikincil elektron görüntüleri: A) R:0, B) R:0.25, C) R:0.5, D) R:1, E) R:2 tuz-hammadde oranları ile ısıtım işlem gören arafazlar.48
- 6.15. (Devam) Farklı tuz miktarları ile ısıtım işlem gören arafaz kompozisyonlarına ait ikincil elektron görüntüleri: A) R:0, B) R:0.25, C) R:0.5, D) R:1, E) R:2 tuz-hammadde oranları ile ısıtım işlem gören arafazlar.49
- 6.16. Farklı tuz miktarları ile ısıtım işlem gören arafaz kompozisyonlarına ait tane boyut grafiği.....50
- 6.17. Farklı krozelere ısıtım işlem gören arafaz kompozisyonlarına ait ikincil elektron görüntüleri: A) Alumina kroze, B) Platin krozelerde ısıtım işlem gören arafazlar.51
- 6.18. Farklı krozelerde ısıtım işlem gören arafaz kompozisyonlarına ait tane boyut grafiği.....52
- 6.19. $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ taneciklerinin ergimiş tuz ortamında sıcaklığa bağlı öngörülen oluşum mekanizması.54
- 7.1. Bazı perovskit ve tabakalı perovskit (arafaz) yapılarına ait gösterimler a) Perovskit birim hücredeki köşe paylaşımli BO_6 oktahedrası b) Dion - Jacobson, c) Ruddlesden- Popper, d) Aurivillius tabakalı perovskitleri56

- 7.2. SrTiO_3 perovskitinin $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ arafazı üzerinde topokimyasal dönüşüm reaksiyonları ile çekirdek-kabuk yapısında büyümesini gösteren geçirimli elektron mikroskobu görüntüsü.....57
- 7.3. Aurivillius fazlardan perovskit fazlara topokimyasal dönüşüm reaksiyonlarını açıklayan şematik model.....59
- 7.4. Saito ve ark sentezlediği plaka şekilli NaNbO_3 tozlarına ait XRD analizi sonucu.....60
- 7.5. Saito ve ark sentezlediği plaka şekilli NaNbO_3 tozlarına ait ikincil elektron görüntü fotoğrafı.....61
- 7.6. Yongke ve ark farklı a) 0.75, b)0.85, c)0.95 Na_2CO_3 – arafaz mol oranları ile sentezledikleri NaNbO_3 tozlarına ait XRD analizi sonuçları62
- 7.7. Yongke ve ark dönüşüm hızının morfolojiye etkisi çalışmalarının sonucu olarak farklı morfolojilerde elde ettikleri NaNbO_3 tozlarına ait ikincil elektron görüntüleri, a) $10^\circ\text{C}/\text{d}$ ısıtma hızı, b) 850°C ' den sonra $1^\circ\text{C}/\text{d}$ ısıtma hızı [10].....63
- 7.8. Yunfei ve ark'. nın 975°C ' de farklı $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ mol oranları ile gerçekleştirdikleri NaNbO_3 sentezlerinin XRD analizi sonuçları (R: $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ mol oranları).....65
- 7.9. Yunfei ve ark.'nın 975°C ' de farklı $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ mol oranları ile gerçekleştirdikleri NaNbO_3 sentezlerine ait ikincil elektron görüntüleri: a)0.75, b)1.00, c)1.5, d) 1.75.....66
- 7.10. $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ mol oranının 1.5 olduğu koşulda farklı sıcaklıklarda sentezlenmiş NaNbO_3 tozlarına ait XRD analizi sonuçları.....67
- 7.11. $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ mol oranının 1.5 olduğu koşulda 950°C , 1000°C ve 975°C 'de sentezlenmiş NaNbO_3 tozlarına ait ikincil elektron görüntüleri: a) 950°C , b) 1000°C , c) 975°C68
- 7.12. Reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak arafaz ve NaNbO_3 tozlarının XRD paternlerindeki pik şiddet değişimi.....69

- 7.13. Topokimyasal dönüşümlerde uygulanan deney akım şeması.72
- 7.14. Farklı Na_2CO_3 –arafaz oranlarında 950°C ' de 5 saat süreyle ısıtılma işlemi gören topokimyasal dönüşüm reaksiyonu sonucu oluşan NaNbO_3 tozlarına ait x- ışını difraksiyonu paterni.....73
- 7.15. Farklı sıcaklıklarda, arafaz- Na_2CO_3 mol oranının 1.1 olduğu hammadde karışımıyla, 5 saat süreyle ısıtılma işlemi gören topokimyasal dönüşüm reaksiyonu sonucu oluşan NaNbO_3 tozlarına ait x- ışını difraksiyonu paterni.75
- 7.16. Farklı ısıtılma sürelerinde, Na_2CO_3 –arafaz mol oranının 1.1 olduğu durumda, 950°C 'de ısıtılma işlemi gören topokimyasal dönüşüm reaksiyonu sonucu oluşan NaNbO_3 tozlarına ait x- ışını difraksiyonu paternleri.76
- 7.17. Farklı tuz miktarlarında, Na_2CO_3 – arafaz mol oranının 1.1 olduğu durumda, 950°C 'de 5 saat süreyle ısıtılma işlemi gören topokimyasal dönüşüm reaksiyonu sonucu oluşan NaNbO_3 tozlarına ait x- ışını difraksiyonu paternleri.....78
- 7.18. Farklı krozelerde, Na_2CO_3 – arafaz mol oranının 1.1 olduğu durumda, 950°C 'de 5 saat süreyle ısıtılma işlemi gören topokimyasal dönüşüm reaksiyonu sonucu oluşan NaNbO_3 tozlarına ait x- ışını difraksiyonu paternleri.....79
- 7.19. Fazla bizmut miktarıyla üretilen arafazlardan topokimyasal dönüşümlerle sentezlenen plaka şekilli NaNbO_3 tozlarına ait XRD analizi sonuçları.....81
- 7.20. Farklı Na_2CO_3 –arafaz oranlarında 950°C ' de 5 saat süreyle ısıtılma işlemi gören topokimyasal dönüşüm reaksiyonu sonucu oluşan NaNbO_3 tozlarına ait ikincil elektron görüntüleri: A) 0.75, B) 0.85, C) 0.95, D)1.0, E)1.1, F) 1.2 mol oranları ile sentezlenen NaNbO_3 tozları83
- 7.20. (Devam) Farklı Na_2CO –arafaz oranlarında 950°C ' de 5 saat süreyle ısıtılma işlemi gören topokimyasal dönüşüm reaksiyonu sonucu oluşan NaNbO_3 tozlarına ait ikincil elektron görüntüleri: A) 0.75, B) 0.85, C) 0.95, D)1.0, E)1.1, F) 1.2 mol oranları ile sentezlenen NaNbO_3 tozları.....84



- 7.20. (Devam) Farklı Na_2CO_3 - arafaz oranlarında 950°C ' de 5 saat süreyle ısıtıl işlem gören topokimyasal dönüşüm reaksiyonu sonucu oluşan NaNbO_3 tozlarına ait ikincil elektron görüntüleri: A) 0.75, B) 0.85, C) 0.95, D)1.0, E)1.1, F) 1.2 mol oranları ile sentezlenen NaNbO_3 tozları.....85
- 7.21. Farklı Na_2CO_3 – arafaz oranlarında 950°C ' de 5 saat süreyle ısıtıl işlem gören topokimyasal dönüşüm reaksiyonu sonucu oluşan NaNbO_3 tozlarına ait geri saçılım elektron görüntüleri: A) 0.75, B) 0.85, C) 0.95, D)1.0, E)1.1, F)1.2 mol oranları ile sentezlenen NaNbO_3 tozları.....86
- 7.21. (Devam) Farklı Na_2CO_3 – arafaz oranlarında 950°C ' de 5 saat süreyle ısıtıl işlem gören topokimyasal dönüşüm reaksiyonu sonucu oluşan NaNbO_3 tozlarına ait geri saçılım elektron görüntüleri: A) 0.75, B) 0.85, C) 0.95, D)1.0, E)1.1, F)1.2 mol oranları ile sentezlenen NaNbO_3 tozları87
- 7.21. (Devam) Farklı Na_2CO_3 – arafaz oranlarında 950°C ' de 5 saat süreyle ısıtıl işlem gören topokimyasal dönüşüm reaksiyonu sonucu oluşan NaNbO_3 tozlarına ait geri saçılım elektron görüntüleri: A) 0.75, B) 0.85, C) 0.95, D)1.0, E)1.1, F)1.2 mol oranları ile sentezlenen NaNbO_3 tozları88
- 7.21. (Devam) Farklı Na_2CO_3 – arafaz oranlarında 950°C ' de 5 saat süreyle ısıtıl işlem gören topokimyasal dönüşüm reaksiyonu sonucu oluşan NaNbO_3 tozlarına ait geri saçılım elektron görüntüleri: A) 0.75, B) 0.85, C) 0.95, D)1.0, E)1.1, F)1.2 mol oranları ile sentezlenen NaNbO_3 tozları.89
- 7.22. (Devam) Farklı sıcaklıklarda, Na_2CO_3 – arafaz mol oranının 1.1 olduğu hammadde karışımıyla, 5 saat süreyle ısıtıl işlem gören topokimyasal dönüşüm reaksiyonu sonucu oluşan NaNbO_3 tozlarına ait ikincil elektron görüntüleri: A) 850°C , B) 900°C , C) 950°C , D) 1000°C , E) 1050°C ' de sentezlenen NaNbO_3 tozları.....91

- 7.22. (Devam) Farklı sıcaklıklarda, Na_2CO_3 –arafaz mol oranının 1.1 olduğu hammadde karışımıyla, 5 saat süreyle ısıtılma işlemi gören topokimyasal dönüşüm reaksiyonu sonucu oluşan NaNbO_3 tozlarına ait ikincil elektron görüntüleri: A) 850°C , B) 900°C , C) 950°C , D) 1000°C , E) 1050°C ’ de sentezlenen NaNbO_3 tozları.....92
- 7.23. Farklı sıcaklıklarda, Na_2CO_3 –arafaz mol oranının 1.1 olduğu hammadde karışımıyla, 5 saat süreyle ısıtılma işlemi gören topokimyasal dönüşüm reaksiyonu sonucu oluşan NaNbO_3 tozlarına ait geri saçılım elektron görüntüleri: A) 850°C , B) 900°C , C) 950°C , D) 1000°C , E) 1050°C ’ de sentezlenen NaNbO_3 tozları.....93
- 7.23. (Devam) Farklı sıcaklıklarda, Na_2CO_3 –arafaz mol oranının 1.1 olduğu hammadde karışımıyla, 5 saat süreyle ısıtılma işlemi gören topokimyasal dönüşüm reaksiyonu sonucu oluşan NaNbO_3 tozlarına ait geri saçılım elektron görüntüleri: A) 850°C , B) 900°C , C) 950°C , D) 1000°C , E) 1050°C ’ de sentezlenen NaNbO_3 tozları.....94
- 7.23. (Devam) Farklı sıcaklıklarda, Na_2CO_3 –arafaz mol oranının 1.1 olduğu hammadde karışımıyla, 5 saat süreyle ısıtılma işlemi gören topokimyasal dönüşüm reaksiyonu sonucu oluşan NaNbO_3 tozlarına ait geri saçılım elektron görüntüleri: A) 850°C , B) 900°C , C) 950°C , D) 1000°C , E) 1050°C ’ de sentezlenen NaNbO_3 tozları.....95
- 7.24. Farklı ısıtılma sürelerinde, Na_2CO_3 –arafaz mol oranının 1.1 olduğu durumda, 950°C ’de ısıtılma işlemi gören topokimyasal dönüşüm reaksiyonu sonucu oluşan NaNbO_3 tozlarına ait ikincil elektron görüntüleri: A) 5 dak. B) 30 dak. C) 60 dak. D) 120 dak. E) 480 dak.96
- 7.24. (Devam) Farklı ısıtılma sürelerinde, Na_2CO_3 –arafaz mol oranının 1.1 olduğu durumda, 950°C ’de ısıtılma işlemi gören topokimyasal dönüşüm reaksiyonu sonucu oluşan NaNbO_3 tozlarına ait ikincil elektron görüntüleri: A) 5 dak. B) 30 dak. C) 60 dak. D) 120 dak. E) 480 dak.97

- 7.24. (Devam) Farklı ısıtma sürelerinde, Na_2CO_3 – arafaz mol oranının 1.1 olduğu durumda, 950°C 'de ısıtma işlemi gören topokimyasal dönüşüm reaksiyonu sonucu oluşan NaNbO_3 tozlarına ait ikincil elektron görüntüleri: A) 5 dak. B) 30 dak. C) 60 dak. D) 120 dak. E) 480 dak.98
- 7.25. Farklı ısıtma sürelerinde, Na_2CO_3 – arafaz mol oranının 1.1 olduğu durumda, 950°C ' de ısıtma işlemi gören topokimyasal dönüşüm reaksiyonu sonucu oluşan NaNbO_3 tozlarına ait geri saçılım elektron görüntüleri: A) 5 dak. B) 30 dak. C) 60 dak. D) 120 dak. E) 480 dak.99
- 7.25. (Devam) Farklı ısıtma sürelerinde, Na_2CO_3 – arafaz mol oranının 1.1 olduğu durumda, 950°C ' de ısıtma işlemi gören topokimyasal dönüşüm reaksiyonu sonucu oluşan NaNbO_3 tozlarına ait geri saçılım elektron görüntüleri: A) 5 dak. B) 30 dak. C) 60 dak. D) 120 dak. E) 480 dak.100
- 7.25. (Devam) Farklı ısıtma sürelerinde, Na_2CO_3 – arafaz mol oranının 1.1 olduğu durumda, 950°C ' de ısıtma işlemi gören topokimyasal dönüşüm reaksiyonu sonucu oluşan NaNbO_3 tozlarına ait geri saçılım elektron görüntüleri: A) 5 dak. B) 30 dak. C) 60 dak. D) 120 dak. E) 480 dak.101
- 7.26. Farklı tuz miktarlarında, Na_2CO_3 – arafaz mol oranının 1.1 olduğu durumda, 950°C ' de 5 saat süreyle ısıtma işlemi gören topokimyasal dönüşüm reaksiyonu sonucu oluşan NaNbO_3 tozlarına ait ikincil elektron görüntüleri: A) R:0 B) R:0.5, C) R:1, D) R:2.....102
- 7.26. (Devam) Farklı tuz miktarlarında, Na_2CO_3 – arafaz mol oranının 1.1 olduğu durumda, 950°C ' de 5 saat süreyle ısıtma işlemi gören topokimyasal dönüşüm reaksiyonu sonucu oluşan NaNbO_3 tozlarına ait ikincil elektron görüntüleri: A) R:0 B) R:0.5, C) R:1, D) R:2.....103
- 7.27. Farklı krozelerde, Na_2CO_3 – arafaz mol oranının 1.1 olduğu durumda, 950°C ' de 5 saat süreyle ısıtma işlemi gören topokimyasal dönüşüm reaksiyonu sonucu oluşan NaNbO_3 tozlarına ait ikincil elektron görüntüleri: A) Alumina krozede B) Platin krozede.....105

- 7.28. Farklı krozelerde, Na_2CO_3 – arafaz mol oranının 1.1 olduğu durumda, 950°C ' de 5 saat süreyle ısıtılma işlemi gören topokimyasal dönüşüm reaksiyonu sonucu oluşan NaNbO_3 tozlarına ait geri saçılım elektron görüntüleri: A) Alumina krozede B) Platin krozede.....107
- 7.29. 950°C ' de, 5 saat süreyle, R:1 oranında NaCl içerisinde ağırlıkça A) %1, B) %2, C)%3 ve D) %4 fazla Bi_2O_3 miktarı ile sentezlenen arafazlardan topokimyasal reaksiyonlarla elde edilen plaka şekilli NaNbO_3 tozlarına ait ikincil elektron görüntüleri.109
- 7.29. (Devam) 950°C ' de, 5 saat süreyle, R:1 oranında NaCl içerisinde ağırlıkça A) %1, B) %2, C) %3 ve D) %4 fazla Bi_2O_3 miktarı ile sentezlenen arafazlardan topokimyasal reaksiyonlarla elde edilen plaka şekilli NaNbO_3 tozlarına ait ikincil elektron görüntüleri.....110
- 8.1. Asit çözelti ile NaNbO_3 çekirdeklerinin sentezlenmesi akım şeması.114
- 8.2. $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ referansına ve 12 M hidroklorik asit içerisinde 24 ve 48 saat süreyle asit işlemi görmüş arafaz tozlarına ait XRD analizi sonuçları.....117
- 8.3. 12 M hidroklorik asit içerisinde A) 24 saat ve B) 48 saat süreyle asit işlemi görmüş arafaz tozlarına ait ikincil elektron görüntüleri.....118
- 8.4. Tercihli olarak Bi_2O_2 tabakaları asit işlemi ile çözdürülmüş $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ arafaz tozlarına 1175 , 1200 ve 1225°C ' de gerçekleştirilen topokimyasal dönüşüm reaksiyonları sonrasında elde edilen tozlara uygulanan XRD analizi sonuçları.120
- 8.5. A) 1175 , B) 1200 ve C) 1225°C ' de gerçekleştirilen topokimyasal dönüşüm reaksiyonları sonrasında elde edilen NaNbO_3 tozlarına ait ikincil elektron görüntüleri.121
- 8.5. (Devam) A) 1175 , B) 1200 ve C) 1225°C 'lerde gerçekleştirilen topokimyasal dönüşüm reaksiyonları sonrasında elde edilen NaNbO_3 tozlarına ait ikincil elektron görüntüleri.122
- 9.1. Plaka şekilli SrTiO_3 tozlarını sentezinde kullanılan deney akım şeması.126

- 9.2. a) 1130°C'de 1 saat süreyle sentezlenen $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ arafaz tozları ile $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ arafaz tozlarından topokimyasal reaksiyonlarla b) 750°C, c) 850°C d) 950°C'lerde elde edilen plaka şekilli SrTiO_3 tozlarına ait XRD analizi sonuçları.....129
- 9.3. a) 1130°C'de 1 saat süreyle sentezlenen $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ arafaz tozları ile $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ arafaz tozlarından topokimyasal reaksiyonlarla b) 750°C, c) 850°C d) 950°C' de elde edilen plaka şekilli SrTiO_3 tozlarına ait ikincil elektron görüntü fotoğrafları.....130
- 9.3. (Devam) a) 1130°C'de 1 saat süreyle sentezlenen $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ arafaz tozları ile $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ arafaz tozlarından topokimyasal reaksiyonlarla b) 750°C, c) 850°C d) 950°C' de elde edilen plaka şekilli SrTiO_3 tozlarına ait ikincil elektron görüntü fotoğrafları.131
- 9.4. Plaka şekilli SrTiO_3 tozları kullanılarak 1500°C'de 2 saat süreyle sinterleme ile yönlendirilmiş SrTiO_3 seramiğine ait XRD analizi sonucu.132
- 9.5. Plaka şekilli SrTiO_3 tozları kullanılarak 1500°C'de 2 saat süreyle sinterleme ile yönlendirilmiş SrTiO_3 seramiğine ait ikincil elektron görüntü fotoğrafı.....133

ÇİZELGELER DİZİNİ

6.1. 750°C’ de 30 dakika süre ile farklı ergimiş tuz ortamlarında sentezlenen perovskit fazların oluşum analizleri.....	27
6.2. Reaksiyon hızı ve toz karakteristiklerini etkileyen proses parametreleri. #:Birincil derecede etkili olan, *: daha az etkili olan	28
7.1. Farklı Na ₂ CO ₃ - arafaz mol oranlarıyla sentezlenmiş plaka şekilli NaNbO ₃ tozlarına ait XRF analizi sonuçları.....	74
7.2. Farklı sıcaklıklarda, Na ₂ CO ₃ –arafaz mol oranının 1.1 olduğu hammadde karışımıyla, 5 saat süreyle ısıtılma işlemi gören topokimyasal dönüşüm reaksiyonu sonucu oluşan NaNbO ₃ tozlarına ait XRF analizi sonuçları.....	76
7.3. Farklı ısıtılma sürelerinde Na ₂ CO ₃ –arafaz mol oranının 1.1 olduğu hammadde karışımıyla, 950°C’ de ısıtılma işlemi gören topokimyasal dönüşüm reaksiyonu sonucu oluşan NaNbO ₃ tozlarına ait XRF analizi sonuçları.....	77
7.4. Farklı NaCl tuzu miktarlarında, Na ₂ CO ₃ –arafaz mol oranının 1.1 olduğu hammadde karışımıyla, 950°C’ de, 5 saat süreyle ısıtılma işlemi gören topokimyasal dönüşüm reaksiyonu sonucu oluşan NaNbO ₃ tozlarına ait XRF analizi sonuçları.	79
7.5. Farklı krozelerde, Na ₂ CO ₃ -arafaz mol oranının 1.1 olduğu hammadde karışımıyla, 950°C’ de, 5 saat süreyle ısıtılma işlemi gören topokimyasal dönüşüm reaksiyonu sonucu oluşan NaNbO ₃ tozlarına ait XRF analizi sonuçları.....	80
7.6. Ağırlıkça %1,2,3 ve 4 fazla Bi ₂ O ₃ miktarı ile sentezlenen Bi _{2.5} Na _{3.5} Nb ₅ O ₁₈ arafaz tozlarından topokimyasal dönüşüm reaksiyonları ile elde edilen plaka şekilli NaNbO ₃ tozlarına ait XRF analizi sonuçları.....	82



- 8.1. $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ tozlarının nitrik asit, sülfürik asit ve hidroklorik asitle 24 saat süreyle işlem görmesiyle elde edilen tozlara uygulanan XRF analizi sonuçları.....115
- 8.2. $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ tozlarının 1, 5, 10 ve 12 M (hacimce %37 HCl) hidroklorik asit içerisinde 24 saat süreyle işlem görmesiyle elde edilen tozlara uygulanan XRF analizi sonuçları.....116
- 8.3. $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ tozlarının 12 M hidroklorik asit içerisinde 1, 6, 12, 18, 24, 48 saat süreyle işlem görmesiyle elde edilen tozlara uygulanan XRF analizi sonuçları.....116
- 8.4. Tercihli olarak Bi_2O_3 tabakaları asit işlemi ile çözdürülmüş $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ arafaz tozlarına farklı ısı işlem sıcaklıkları ile uygulanan topokimyasal dönüşümler ile elde edilen tozlara ait XRF analizi sonuçları.....119

1. GİRİŞ

Günümüzde gelişen teknoloji ile birlikte piezoelektrik malzemeler birçok elektronik uygulama için vazgeçilmez bileşen durumundadırlar. 2010 yılında ~15 milyar dolar değerinde bir pazara sahip olan bu malzemeler manyetolu çakmaklar, elektronik gitarlar gibi günlük uygulamalardan, medikal, endüstriyel uygulamalar ve ülke savunmasına kadar birçok uygulamada kullanılmaktadırlar. Bu malzemelerin sahip olduğu piezoelektrik özellik, malzemenin mekanik gerilmeye orantılı olarak elektriksel yük meydana getirmesidir. Çeşitli katkıların kullanılmasıyla kurşun zirkonat titanat [$\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ -PZT] kompozisyonları en yaygın kullanılan piezoelektrik seramikler durumuna gelmişlerdir. Daha sonra PZT kompozisyonlarının ayrıntılı olarak çalışılması ile morfortropik faz sınırı yakınlıklarında en yüksek piezoelektrik etkinin alındığı ve bu kompozisyonun polarizasyon işlemi açısından çok önemli olduğu anlaşılmıştır. Piezoelektrik seramik malzemelerde en yüksek performansların elde edilebilmesi bakımından PZT [$\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$], PMN – PT [$\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3], PZN – PT [$\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3] gibi kurşun esaslı malzemeler en sık kullanılan malzemelerdir [1]. Bu malzemeler zararlı bir madde olan kurşun içermektedirler ve bu nedenle ağırlıkça ~%60 kurşun içeren [2] bu piezoelektrik seramiklerin üretiminde ve kullanımları sonrası çevreye atık olarak bırakılmalarında çevre ve insan sağlığı açısından büyük tehditler oluşmaktadır [3,4]. Kurşun vücuda alındığında kan dolaşımına katılmakta, bir kısmı böbrekler ile beyinde, büyük bir kısmı da kemikler içerisinde depolanmaktadır. Kurşunun kemik içerisindeki yarılanma ömrü 20 yıldan uzun bir süre olabilmektedir. Çocuklarda düşük miktarlarda kurşun alımı büyüme sorunları, işitme kaybı, davranış bozuklukları (hiperaktivite vb.), baş ağrısı, kısa süreli hafıza kaybı gibi sağlık problemlerine, erişkinlerde ise sindirim, solunum problemleri, kısırlık, sinirsel bozukluklar vb. sağlık problemlerine neden olmaktadır [5]. Bu nedenle PZT ihtiva eden cihazların (özellikle arabalarda, farklı akıllı sistemlerde ve ses jeneratörü gibi tüketim ürünleri v.b) atıklarının depolanmasında ve geridönüşümü konusunda endişeler ve kaygılar giderek artmaktadır. Bu endişelere paralel olarak Avrupa Birliği'nin

çevre politikası da bu tür kimyasal olarak zehirli olan malzemelerin kullanımının azaltılmasını ve nihai olarak bunların kullanılmasının bırakılmasını hedeflemektedir [6].

Kurşun oksit esaslı piezoelektrik seramiklere alternatif malzeme arayışları sadece Avrupa’da değil Amerika ve Japonya gibi ülkelerde de hızla sürmektedir. Bu çalışmalardan en önemlisi Dr. Yasuyoshi Saito ve arkadaşları tarafından rapor edilmiştir. Bu çalışmada PZT’ye muadil olabilecek niobyum oksit esaslı bir kurşunsuz piezoelektrik malzemenin $((K_{0.5}Na_{0.5})_{1-x}Li_x)(Nb_{1-y}Ta_y)O_3$) geliştirildiği belirtilmektedir [7]. Bu sonuca ulaşmak için araştırmacılar hem niobyum oksit esaslı perovskit malzemelerin kompozisyonlarını modifiye etmişler hem de çok kristalli bu malzeme içinde kristalleri yönlendirerek (texturing) tek kristale yakın özelliklere ulaşmışlardır. Yönlenmemiş (gelişigüzel) yapıya sahip seramikler 300 pC/N’ un üzerinde piezoelektrik katsayı sergilerken, kristalografik yönlenme (texture) sonucu aynı kompozisyona sahip malzemenin 416 pC/N’ a varan bir değere ulaştığı saptanmıştır. Uygulanan birim elektrik alan başına elde edilen gerinme değerlerinin de yönlenmiş mikroyapı sayesinde ~800 pm/V gibi değerlere ulaşması mümkün olmuştur. Bu değerler şu ana kadar kurşunsuz piezoelektriklerde elde edilen en yüksek piezoelektrik değerleridir [7]. Bu nedenle Dr. Saito ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen bu çalışma elektroseramik araştırma alanında son yıllarda elde edilen en önemli gelişmelerden birisidir. Bu çalışmada kimyasal kompozisyonun ve mikroyapının yönlendirilmesinin (texture oluşturulmasının) elektroseramikler açısından ne denli önemli olduğu bir kez daha ortaya çıkmıştır. Bahsedilen çalışmada mikroyapıdaki yönlenme, “yönlendirilmiş çekirdekle kontrollü tane büyümesi – TGG” yöntemiyle üretilmiştir [8]. Uygulanan metotta plaka şekilli $NaNbO_3$ tozları (çekirdekleri) mikroyapısal yönlenmeyi sağlayan önemli bir proses bileşeni olarak kullanılmıştır. Literatürde $NaNbO_3$ çekirdeklerin üretimi ile ilgili ısıtma işlem sıcaklıkları, ısıtma süreleri, kullanılan arafaz ve ergimiş tuz kompozisyonu, hammadde/tuz oranı bilgileri ve bu parametrelerin nihai toz boyutu, aspekt oranı gibi fiziksel özelliklere etkileri rapor edilmiştir [9-11]. Ancak literatürde halen plaka şekilli $NaNbO_3$ tozlarının faz dönüşümü ve oluşum mekanizmaları ile ilgili bilimsel anlayış geliştirilmemiş, özellikle kontrollü kimyasal yapıda üretim

parametreleri ortaya konmamış, tekrarlı olarak istenen özelliklerde üretimleri sağlayacak bilgiler rapor edilmemiştir.

Ayrıca tez çalışması içerisinde kurşun esaslı ve kurşunsuz birçok piezoelektrik seramiğin yönlendirilmesinde kullanılan plaka şekilli SrTiO_3 tozlarının üretimi ile ilgili yeni geliştirilen bir metoda da yer verilmiştir. Yönlendirilmiş mikroyapıda kurşun esaslı PMN-PT ve kurşunsuz SrTiO_3 , BaTiO_3 - $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ gibi elektroseramik malzemelerin üretilmesinde ve dolayısıyla performanslarının artırılmasında SrTiO_3 çekirdekleri oldukça önemli bir yere sahip bir proses bileşeni olarak öne çıkmaktadır. Sabolsky ve arkadaşlarının rapor ettiği çalışmada SrTiO_3 plaka şekilli tozları (çekirdekleri) kullanılarak kurşunsuz $\text{Ba}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ seramikleri yönlü yapıda üretilerek anılan kompozisyonda en büyük d_{33} değeri (~ 975 pC/N) elde edilerek yönlü olmayan yapıya göre en az üç kat fazla piezoelektrik katsayısı değeri alınması sağlanmıştır [12]. Bu çalışmalarda da mikroyapıda elde edilen yönlendirme, TGG yöntemi ile elde edilmiştir. SrTiO_3 çekirdeklerinin üretilmesinde tabular şekilli $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ arafaz tozlarının üzerinde SrTiO_3 fazını ergimiş tuz metodu ve/veya hidrotermal metotlarla sentezleme çalışmalarının uygulandığı bilinmektedir [13]. Bu metotlar nisbi olarak yüksek ısı işlem sıcaklıkları (~ 1200 - 1300°C) ve uzun ısı işlem süreleri içermeleriyle uygulama açısından dezavantajlara sahiptirler. Üretimde uygulanan bu metotlarla SrTiO_3 çekirdeklerinin yanı sıra reaksiyona girmemiş TiO_2 tanecikleri ile K-Sr-Ti yapısındaki iğnemsiz morfolojide istenmeyen yan ürünler de elde edilmektedir. Aynı zamanda $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ arafazı bilindiği üzere PMN-PT matrisi içerisinde çözünmekte, uygulanan TGG prosesini, sınırlandırdığı ısı işlem sıcaklığı ve süresi parametreleri açısından olumsuz yönde etkilemektedir [14]. $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ arafaz tozlarının üzerinde SrTiO_3 fazı büyütme metoduna alternatif olarak Saito ve ark. tarafından topokimyasal dönüşüm reaksiyonu metodu geliştirilmiştir [15]. Anılan metotta plaka şekilli $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ arafazından SrTiO_3 fazına dönüşüm sağlanmaktadır. Ancak bu metot ta saf ve düzgün morfolojili çekirdek üretimi için uygun şartları sağlayamamaktadır.

Bu tez çalışmasının temel amaçları, plaka şekilli NaNbO_3 tozlarının oluşum mekanizmalarını açıklamak, literatürde sunulmamış olan bilimsel anlayışı ortaya koymak, tekrarlı olarak istenen fiziksel ve kimyasal özelliklerde üretimleri

gerçekleştirecek şekilde proses parametrelerinin süreç içindeki rollerini belirlemek ve kontrolü daha kolay yeni bir üretim metodunu geliştirmektir. Kurşunlu ve kurşunsuz piezoelektrik seramik sistemlerinde çekirdek olarak kullanılan SrTiO_3 tozlarının daha saf ve düzgün morfolojide sentezlenmesini sağlayan yeni bir üretim metodunun geliştirilmesi de tez çalışması dahilinde hedeflenmektedir.

Tezin teorik kısmının sunulduğu ilk dört bölümde çalışma ile ilgili ayrıntılı literatür bilgilerine yer verilirken diğer bölümde deneysel çalışmalar ve elde edilen sonuçlar yer almaktadır. Altıncı bölümde, plaka şekilli NaNbO_3 tozlarının istenen morfolojide sentezlenmesini sağlayan $\text{Bi}_{2,5}\text{Na}_{3,5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ arafaz tozlarının nihai kimyasal ve fiziksel özelliklerini etkileyecek proses değişkenlerinin belirlenmesi çalışmaları ve bu çalışmalar sonrası öngörülen toz oluşum mekanizması yer almaktadır. Yedinci bölümde arafaz tozlarından nihai NaNbO_3 tozlarına dönüşüm koşullarını etkileyen proses değişkenlerinin belirlenmesi çalışmaları ve bu çalışmalar sonrası öngörülen dönüşüm mekanizması yer almaktadır. Sekizinci bölümde plaka şekilli NaNbO_3 tozlarının üretimine yönelik geliştirilmiş olan yeni bir sentez metodu yer almaktadır. Dokuzuncu bölümde ise plaka şekilli SrTiO_3 tozlarının üretimi ile ilgili yeni geliştirilen bir metoda yer verilmiştir.

2. KURŞUNSUZ PİEZOELEKTRİK SERAMİKLER

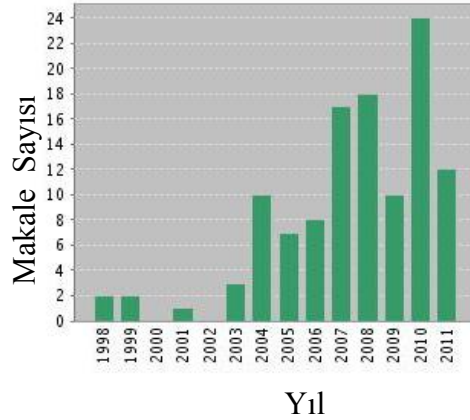
Günümüze kadar gelişen piezoelektrik malzeme teknolojisi mikro saniyelik zamanlarda mikrometre seviyelerinde yer değiştirmeleri gerçekleştirebilen ve mega paskal değerlerinde gerilmeler oluşturabilen cihazların üretilmesini sağlayarak, bu cihazların piezoelektrik motorlar, yakıt enjektörleri, mikro yönlendiriciler, tıbbi cihazlar gibi endüstriyel ve günlük hayatta kullanılabilmesine olanak tanımıştır [16]. Tüm bu uygulamalarda, sahip oldukları yüksek performanslarla genellikle kurşun içeren PZT seramik kompozisyonları kullanılmaktadır.

Ancak kurşun oksitin zehirli olmasından dolayı PZT ihtiva eden cihazların (özellikle arabalarda, farklı akıllı sistemlerde ve ses jeneratörü gibi tüketim ürünleri) atıklarının depolanmasında ve geri dönüşümü konusunda endişeler ve kaygılar giderek artmaktadır [17]. Buna ek olarak bu malzemelerin üretimleri esnasında uygulanan ısı işlemler esnasında kurşunun buharlaşması, kurşun bileşenlerinin doğaya yayılması, insan sağlığı ve doğal çevre açısından büyük bir sorun oluşturmaktadır. Kurşun içeren bu malzemelerin kullanımına yönelik endişelere paralel olarak Avrupa Birliği'nin çevre politikası da bu tür kimyasal olarak zehirli olan malzemelerin kullanımının azaltılmasını ve nihai olarak bunların kullanılmasının bırakılmasını hedeflemektedir. Bu nedenle 1 Temmuz 2006 tarihinde Avrupa Parlamentosu, çevre ve insan sağlığını korumak üzere elektriksel ve elektronik cihazlardaki zararlı maddelerin kullanılmasını sınırlayan yada yasaklayan elektronik ve elektriksel cihaz atıkları (WEEE) ve bu cihazlardaki zararlı maddelerin kullanımının sınırlandırılması (RoHS) ile ilgili yasaları yürürlüğe koymuştur. RoHS, evde ve endüstride kullanılan belirli elektronik cihazlardaki sınırlamaları kapsarken, tıbbi cihazlar, kontrol ve test cihazları, eski cihazların yedek parçaları gibi istisnai ekipmanları sınırlama dışında tutmuştur. Yasalar kapsamına alınan cihazlarda kurşun, civa, krom gibi zararlı maddelerin konsantrasyonunun maksimum ağırlıkça %0.1 olmasına, kadmiyum içinse maksimum ağırlıkça %0.01 olmasına izin verilmiştir. Teknik veya bilimsel olarak piezoelektrik cihazlardaki PZT kullanımı gibi daha güvenli malzemelerin kullanılmasına olanak tanımayan pratik uygulamalar için yasalar



halen bu zararlı malzemelerin kullanılmasına izin verse de, daha güvenli, insan ve çevre sağlığına zarar vermeyen malzemeler geliştirildiğinde Avrupa Birliği bu zararlı malzemelerin kullanılmasını yasaklayacaktır. İsviçre, Norveç, Amerika Birleşik Devletleri'nin Kaliforniya Eyaleti ve Türkiye, Avrupa Birliği'nin konu ile ilgili yasalarını kendi ulusal veya eyalet yasalarına uyarlayarak uygulamaktadır [16].

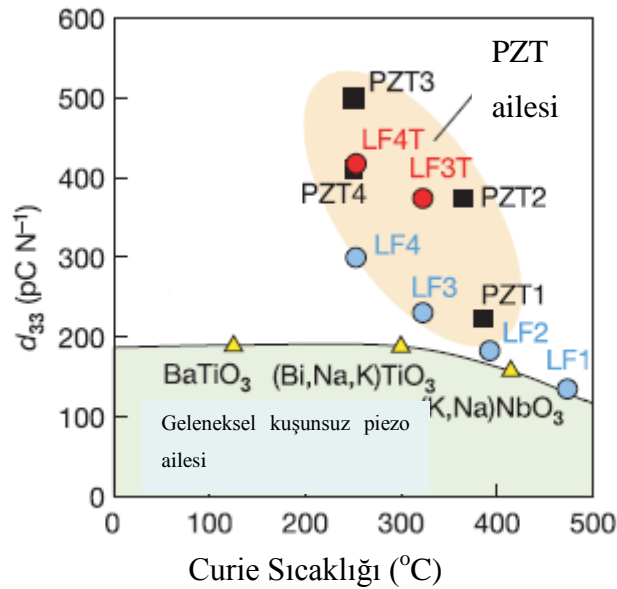
Asya'ya bakıldığında Güney Kore'de RoHS'a benzer yasaları yürürlüğe koymuştur. Japonya ve Çin, Avrupa Birliği'nin koyduğu maksimum zararlı malzeme içeriği yasalarını dikkate almıştır. Avustralya, Yeni Zelanda ve Tayland'da RoHS yasaları yürürlüktedir [16]. Bunun sonucu olarak Avrupa Birliği'nin hem 5. hem de 6. Çerçeve Programı'nda kurşunsuz piezoelektrik malzemelerin geliştirilmesine yönelik projelere destek sağlanmıştır [18,19]. Şekil 2.1'de sunulan grafikte 1980-2011 yılları arasında “kurşunsuz piezoelektrikler” başlığı altında Thomson Reuters-Web of Knowledge tarafından gerçekleştirilen tarama sonucu yıllara göre yayınlanan makale sonuçları görülmektedir. Toplam 115 adet olarak tespit edilen makale sayısının 2000 yılından sonra önemli derecede artış gösterdiği gözlemlenmektedir [20].



Şekil 2.1. 1980 - 2011 yılları arasında yayınlanan “kurşunsuz piezoelektrik seramikler” başlıklı makalelerin yıllara göre dağılım grafiği [20].

Kurşunsuz piezoelektrik malzeme alanında çalışılan $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 , $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 gibi bizmut esaslı sistemlerle karşılaştırıldığında KNN esaslı piezoelektrikler, bu alanda son beş yılda en fazla hakkında makale

yayınlanan malzemeler olmuşlardır [16]. KNN seramiklerinde edilen en önemli sonuç 2004 yılında Toyota Laboratuvarlarında çalışmalarını gerçekleştiren Saito ve ark. tarafından rapor edilmiştir [7]. Saito ve ekibi çalışmalarında hem KNN esaslı seramiklerin kimyasal modifikasyonunu sağlamışlar ve $((K_{0.5}Na_{0.5})_{1-x}Li_x)(Nb_{1-y}Ta_y)O_3$ katı çözeltilisini geliştirmişler hem de bu kompozisyonda kristalografik yönlenme sağlayarak tek kristale yakın performanslarda malzeme üretmişlerdir. Yönlenmemiş (gelişigüzel) yapıya sahip seramikler 300 pC/N ' un üzerinde piezoelektrik katsayı sergilerken, kristalografik yönlenme (texture) sonucu aynı kompozisyona sahip malzemenin 416 pC/N ' a varan bir değere ulaştığı saptanmıştır. Ayrıca uygulanan birim elektrik alan başına elde edilen gerinme değerleri de yönlenmiş mikroyapı sayesinde $\sim 800 \text{ pm/V}$ gibi değerlere ulaşılması mümkün olmuştur. Şekil 2.2' de sunulan grafikte LF4 olarak adlandırılan gelişigüzel yönlü $((K_{0.5}Na_{0.5})_{1-x}Li_x)(Nb_{1-y}Ta_y)O_3$ seramiğinden kristalografik yönlendirme ile aynı kompozisyonun piezoelektrik katsayısının ~ 1.5 kat artışı ve bu malzemenin kurşun içerikli PZT4 ile benzer noktaya geldiği görülmektedir [7].



Şekil 2.2. Curie sıcaklığının fonksiyonu olarak oda sıcaklığındaki LF ve PZT piezoelektriklerinin piezoelektrik performanslarının karşılaştırması [7].

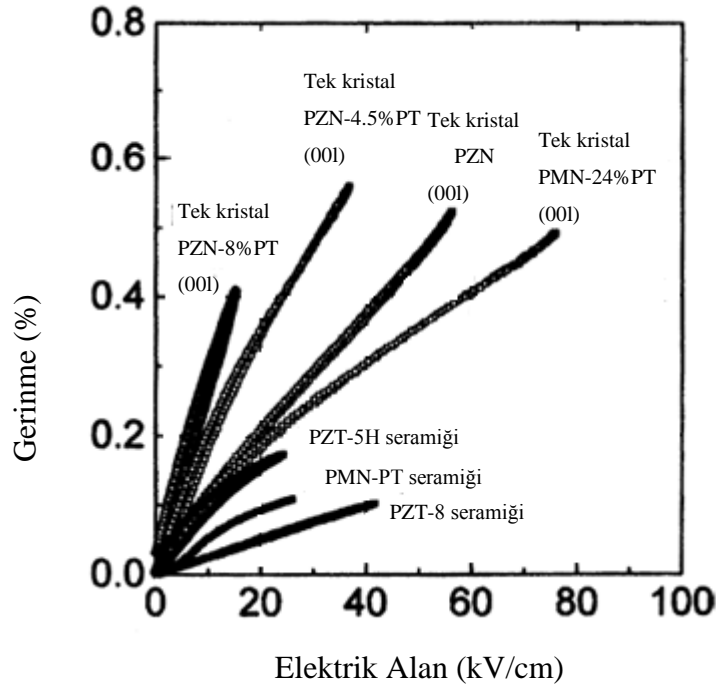
İlk olarak Dillon ve Egerton [8] tarafından detaylı bir şekilde elektriksel özellikleri incelenmiş olan KNN seramikleri Saito ve ark.'nın elde ettiği bu

modifikasyon sonuçları ile PZT gibi kurşun esaslı piezoelektrik malzemelere muadil, insan ve çevre sağlığına dost malzeme geliştirme arayışlarında önemli bir dönüm noktası oluşturmuştur.

Sabolsky ve arkadaşlarının rapor ettiği çalışmada SrTiO_3 çekirdekleri kullanılarak kurşunsuz $\text{Ba}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ seramikleri yönlü yapıda üretilerek anılan kompozisyonda en büyük d_{33} değeri (~ 975 pC/N) elde edilmiş olması ve yönlü olmayan yapıya göre en az üç kat fazla piezoelektrik katsayısı değerinin alınması da önemli bir gelişme olmuştur [12]. Bu gelişme, günümüze kadar genellikle PMN-PT, PZT gibi kurşun esaslı piezoelektrik seramiklerin performanslarının arttırılmasında kullanılan SrTiO_3 çekirdeklerinin kurşunsuz piezoelektrik seramiklerin performans artışında da kullanılma potansiyelinin ne kadar güçlü olduğunu göstermektedir.

3. YÖNLENMİŞ YAPIYA SAHİP SERAMİKLER

Piezoelektrik malzemelerin performanslarının artırılmasında yüksek değerli elektriksel özelliklerin alınacağı kristalografik yöne sahip şekilde üretilmeleri de önemlidir. Örneğin $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $PbTiO_3$ (PZN-PT) tek kristallerinin özellikle $\langle 001 \rangle$ kesitlerinde yüksek piezoelektrik etki ve düşük histerisiz elde edilmektedir (Şekil 3.1) [21].

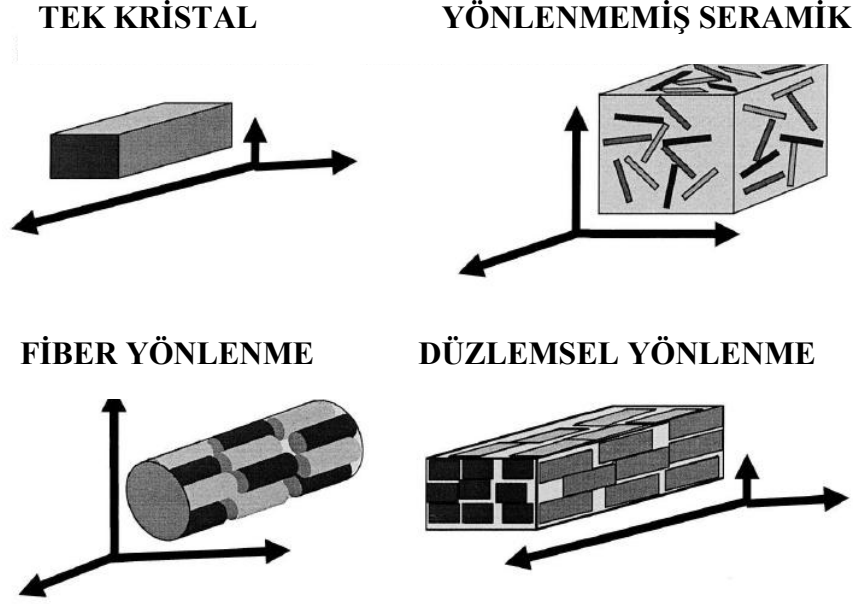


Şekil 3.1. PZN-PT ve PMN-PT tek kristal ve seramiklerinde gerinme – elektrik alan davranışı [21].

Tek kristal malzemelerin sahip oldukları üretim zorlukları, düşük mekaniksel mukavemet gibi dezavantajları nedeniyle yine yüksek performansların elde edildiği yönlenmiş yapıda çok kristalli piezoelektrik malzeme üretimi üzerinde araştırmalar artmıştır [22]. Çok kristalli piezoelektrik seramik yapı içerisinde gelişigüzel yönlenmiş her bir birim kristalden (Şekil 3.2) alınan elektriksel özellik değerlerinin üç yöndeki ortalama bir değerini vereceği düşünüldüğünde, piezoelektrik etki gibi elektriksel özelliklerin en üst değerlerde alındığı kristalografik yöne bağlı olarak belirli bir yönde tercihli olarak

yönlendirilmiş seramiklerin sahip oldukları yüksek performanslar yeni nesil cihazların gelişimi açısından önemlidir.

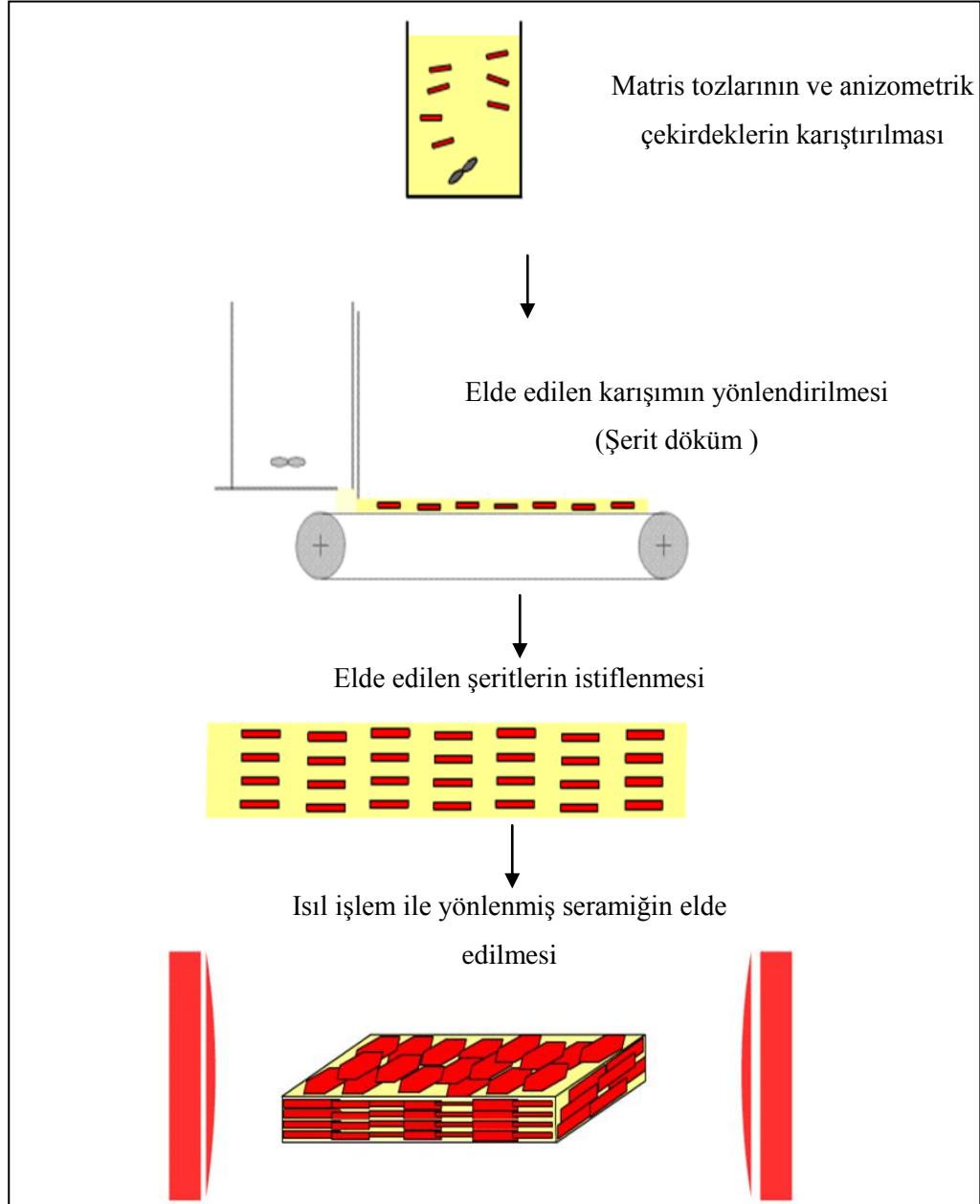
Malzemelerde yönlenme morfolojik ve kristalografik olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Morfolojik yönlenme ise Şekil 3.2’de sunulduğu gibi fiber ve düzlemsel olmak üzere ikiye ayrılmaktadır.



Şekil 3.2. Malzemelerdeki farklı yönlenme tipleri [20].

Ferroelektrik seramik malzemeler yönlendirilmiş mikroyapıya sahip şekilde üretildiklerinde tek kristale benzer yüksek performanslar sergileyerek gelişigüzel mikroyapıya sahip sistemlere göre iki kat daha yüksek piezoelektrik katsayılarına (d_{33}) ve gerinme değerlerine sahip olabilmektedirler [23]. Yönlendirilmiş mikroyapıya sahip seramiklerin üretilmesinde uygulanan TGG prosesinde ince toz matrisi içerisinde şerit döküm, ekstrüzyon, presleme gibi işlemlerle yönlendirilmiş anizometrik seramik tozların üzerinde istenen fazın çekirdeklenme-büyüme süreci gerçekleştirilmektedir (Şekil 3.3) [24]. TGG prosesi kullanılarak tek kristale benzer özelliklerde, ferroelektrik seramikler içerisinde önem arz eden PMN - PT [23], $Sr_2Nb_2O_7$ [25], $(Na_{1/2}Bi_{1/2})_{0.945}Ba_{0.055}TiO_3$ [26], $SrTiO_3$ [15] ve $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ [7] seramikleri üretilebilmektedir. Özetle TGG yönteminde başlangıçta belli bir yönde dizilen çekirdeklerin sistemin ısıtılmasıyla etraflarındaki kendilerinden daha küçük matris

tanelerini yiyerek büyümesi ve bunu yaparken de çekirdeklerin (anizometrik tozların) başlangıç yönlenmelerini korumalarıyla yönlenmiş mikroyapı elde edilir. Bu nedenle başlangıçta sistemde az olsalar bile TGG sistemi için anizometrik tozların başlangıç yönlenmeleri ve yönlenmeyi sağlayacak etkiyi göstermeleri çok önemlidir.



Şekil 3.3. Yönlendirilmiş çekirdekle kontrol edilen tane büyümesi (TGG) yöntemiyle yönlenmiş mikroyapı oluşumunun şematik gösterimi.

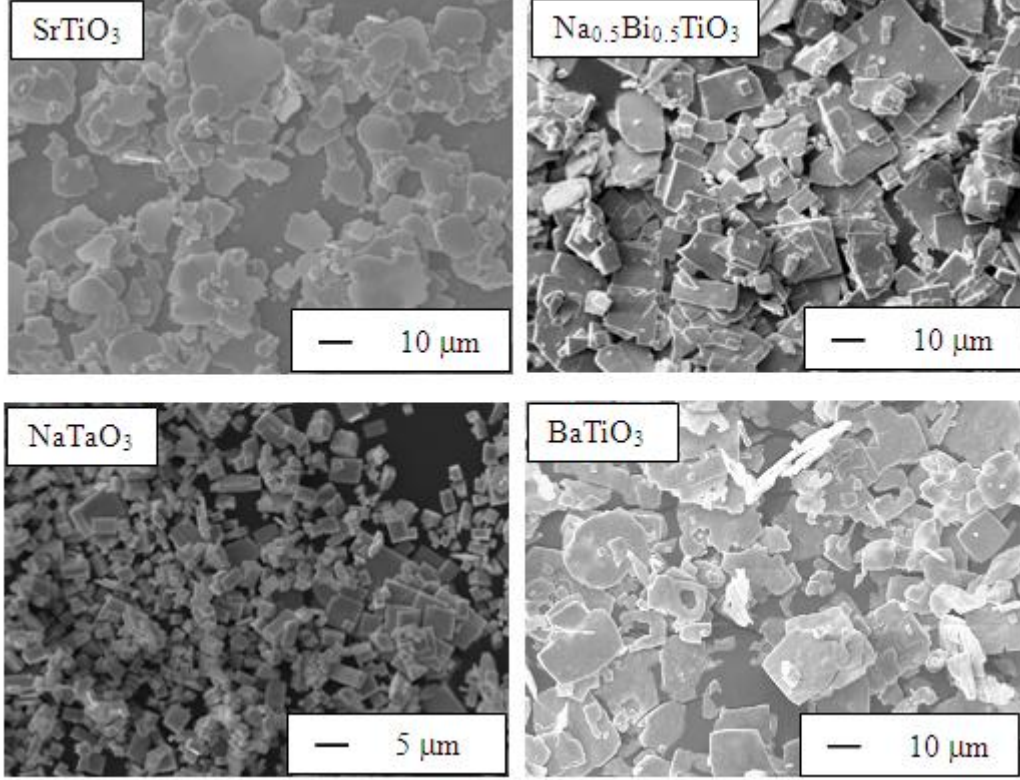
3.1 Anizometrik Tozlar (Çekirdekler)

TGG metodunda nihai yönlenmeyi sağlayan temel bileşen olmaları nedeniyle yüksek aspekt oranlı anizometrik seramik tozların üretilmesi konusu, kübik kristal yapıya sahip malzemelerin tek kristallerinin kristal simetrisine bağlı olarak genellikle eşeksenli kristaller olarak büyüme eğilimleri nedeniyle günümüzde ilgi odağı olmuş bir teknoloji alanıdır. Yönlendirilmiş çekirdekle kontrollü tane büyümesi prosesinde kullanılacak anizometrik seramik tozların şekillendirme prosesinde uygulanan kayma ile mekanik olarak yönlenebilmeleri için yeterli aspekt oranına, istenen fazın ve kristalografik yönlenmenin hetero eşeksenli çekirdeklenmesi için uygun atomik yapı ve latis parametrelerine ve proste uygulanan sıcaklıklarda termodinamiksel kararlılığa sahip olmaları gerekmektedir [14].

Anizotropik büyüme genellikle anizotropik yüzey enerjisi veya çekirdeklenme enerjisinden kaynaklanmakta ya da belirli kristal yüzeylerin zehirlenme -“poisoning” etkisi ile büyümesi sonucu meydana gelmektedir. Ancak bu mekanizmalar kübik perovskit sistemlerde yüksek simetriden dolayı yüksek aspekt oranlı partiküllerin oluşumuna genellikle izin vermez. Bu nedenle Ruddlesen- Popper, Dion-Jacobson, Aurivillius fazları gibi sistemlerden topokimyasal dönüşümlerle yüksek aspekt oranlı perovskit fazlar üretilebilir. İlk topokimyasal dönüşümle üç boyutlu perovskit üretimi hidrat tabakalı yapıdaki $H_2La_2Ti_3O_{10}$ fazının dehidrasyonu ile $La_{2/3}TiO_3$ perovskitinin sentezi ile gerçekleşmiştir [9]. Schaak ve arkadaşları perovskitlerin indirgenme reaksiyonları ile üretilebileceklerini göstermişlerdir [27]. Bu durumda $AEu_2Ti_3O_{10}$ genel formülündeki Dion-Jacobson bileşikleri Eu^{3+} kationunun Eu^{2+} ya indirgenmesi ile $AEu_2Ti_3O_9$ perovskitlerine dönüşmektedir. Bu metotta Eu^{3+} gibi kolay indirgenebilir kationlara ihtiyaç duyulmaktadır.

TGG prosesinin uygulandığı çalışmalarda $Bi_4Ti_3O_{12}$ [28,29], $BaTiO_3$ [30,31], $SrTiO_3$ [13,14], $NaNbO_3$ [7], $KNaNbO_3$ [32], $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ [29] gibi plaka şekilli tozlar (çekirdekler) sıklıkla kullanılmaktadırlar. Anadolu Üniversitesi laboratuvarlarında kübik kristal yapıya sahip anizometrik seramik toz üretim

projeleri dahilinde grubumuzca sentezlenen bazı ürünlere ait ikincil elektron görüntü fotoğrafları Şekil 3.4'te sunulmaktadır.

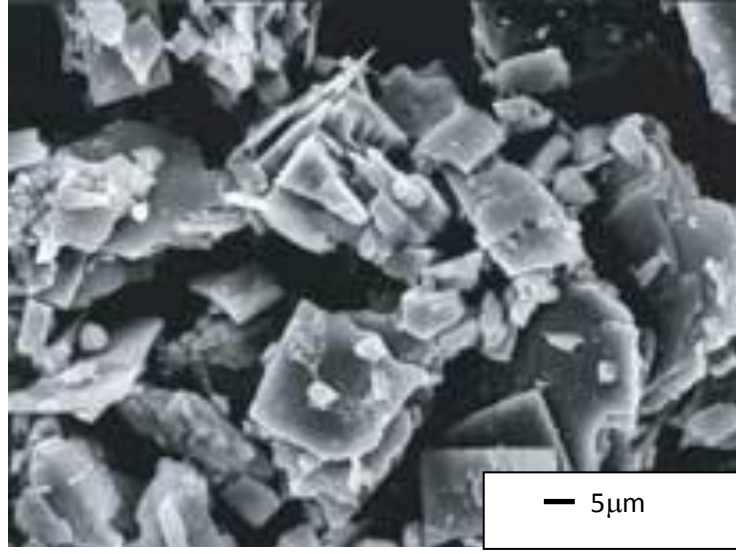


Şekil 3.4. Anadolu Üniversitesi laboratuvarlarında grubumuzca sentezlenmiş kübik kristal yapıya plaka şekilli çekirdeklere ait ikincil elektron görüntüleri.

Anizometrik tozların fiziksel ve kimyasal özelliklerinin kontrol edilmesinde katı hal, arayüz reaksiyonları ve kinetikleri, çözelti reaksiyon etkileşimleri gibi temellere dayanan bilimsel anlayışın geliştirilmesi gerekmektedir. Bu bilimsel anlayış geliştirilmeden en üst düzeydeki performanslarda yönlenmeye sahip seramik üretimleri için gerekli olacak çekirdek karakteristiklerini elde etmek ve her üretimde aynı özellikleri tekrarlı olarak elde etmek mümkün değildir. Endüstriyel boyutlu üretimler ele alındığında laboratuvar ölçeğinden büyük üretim boyutlarına geçişte ısı, kütle transferi, çözünme kinetikleri vb. birçok konu değişime uğrayacak, bu alanlarda yapılacak çalışmalarla geliştirilecek olan bilimsel anlayışla büyük boyutlu üretimlerden de istenen çekirdek karakteristikleri elde edilebilir olacaktır.

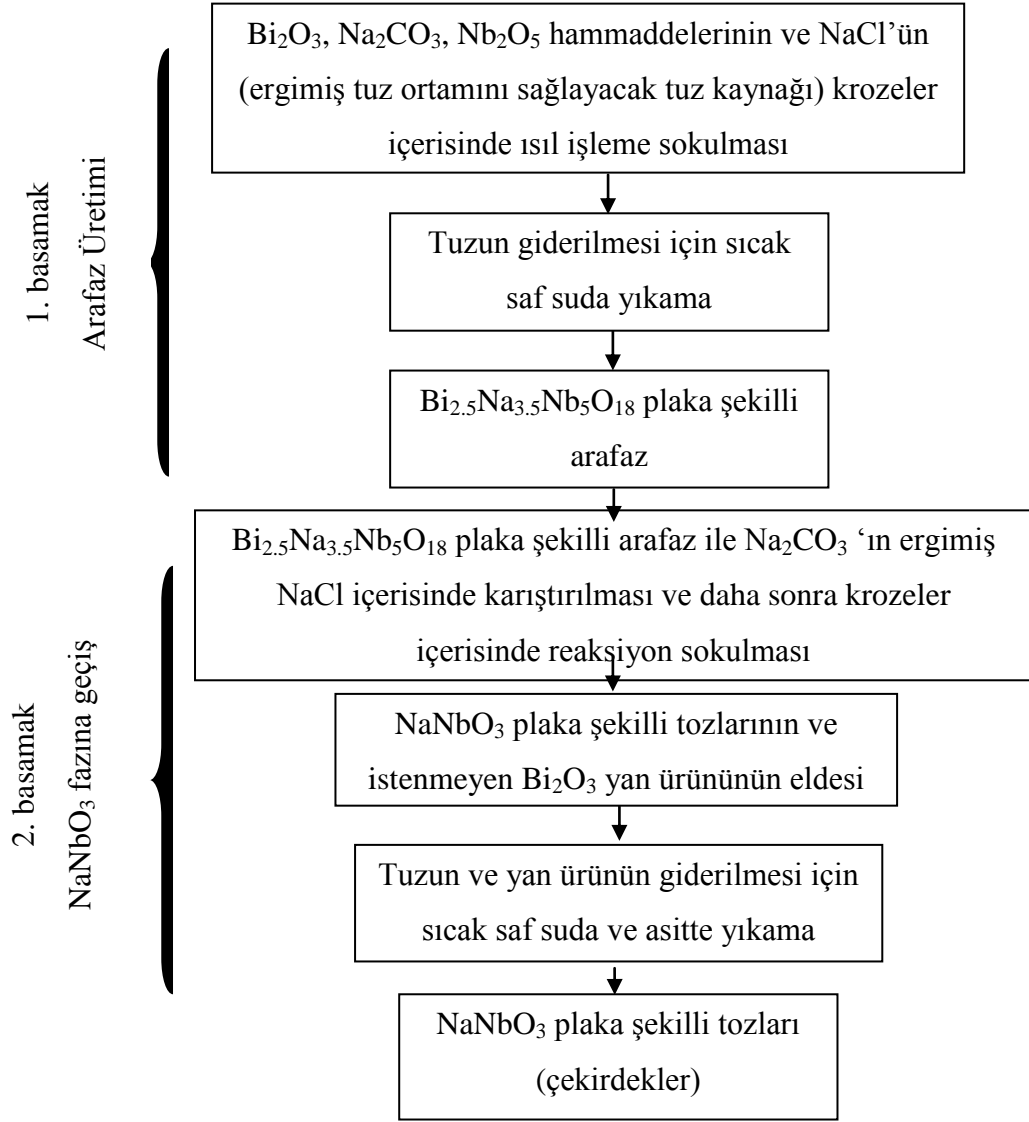
4. PLAKA ŞEKİLLİ NaNbO_3 ve SrTiO_3 TOZLARININ ÜRETİMİNDE UYGULANAN YÖNTEMLER

Saito ve ark. tarafından 7,560,089 nolu Amerika Birleşik Devletleri patentinde [33] üretimi rapor edilen ve Kasım 2004 tarihinde Nature dergisinde yayınlanan çalışmada [7] kullanılan plaka şekilli NaNbO_3 tozları topokimyasal reaksiyonlar kullanılarak ergimiş tuz ortamında sentezlenmişlerdir (Şekil 4.1). Sentez iki basamaklı olup ilk basamakta Aurivillius (Tabakalı Bizmut) yapısındaki $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ plaka şekilli tozları üretilmiş, ikinci ve son basamakta bu arafaz tozlarından topokimyasal reaksiyonlarla plaka morfolojisinin korunmasıyla 950°C gibi bir sıcaklıkta NaNbO_3 kompozisyonuna geçiş sağlanmıştır [33].



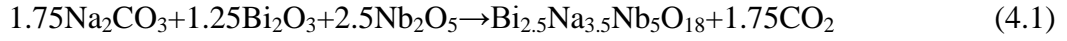
Şekil 4.1. Saito ve arkadaşları tarafından, $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ arafazından ergimiş tuz ortamı içerisinde 950°C sıcaklıkta sağlanan topokimyasal reaksiyonlarla üretilen plaka şekilli NaNbO_3 tozları [7].

Plaka şekilli NaNbO_3 tozlarının üretim akım şeması Şekil 4.2' de sunulmaktadır.

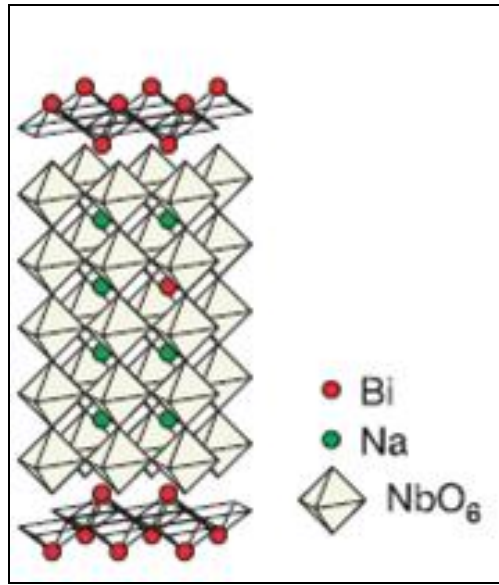


Şekil 4.2. Topokimyasal reaksiyonlarla $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ arafazından NaNbO_3 çekirdeklerinin üretim şeması.

Üretim akım şemasında belirtilmiş olan birinci basamak ürünü $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ arafaz tozlarının oluşum reaksiyonu Eşitlik 4.1' de sunulmaktadır.



Eşitlik 4.1’ de sentezlenen plaka şekilli arafaz tozları, tabakalı bizmut yapısına sahip olup, $[(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{m-1.5})\text{Nb}_m\text{O}_{3m+11}]$ perovskit blokları arasında Bi_2O_2 zayıf kovalent bağlı Bi^{2+} tabakalarını içeren bir bileşiktir. Bu yapı $((\text{Bi}_2\text{O}_2)[(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{m-1.5})\text{Nb}_m\text{O}_{3m+11}])$ şeklinde gösterilir. Aurivillius yapıdaki $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ kompozisyonunun kristal yapısı şematik olarak Şekil 4.3’ te sunulmuştur.



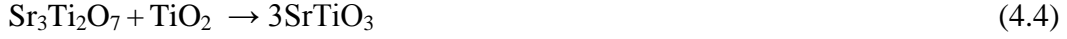
Şekil 4.3. Aurivillius yapısındaki $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ kompozisyonuna ait kristal yapının şematik gösterimi [7].

Üretim akım şemasında belirtilmiş olan ikinci basamak ürünü NaNbO_3 arafaz tozlarının oluşum reaksiyonu Eşitlik 4.2’ de sunulmaktadır.



Plaka şekilli SrTiO_3 tozlarının üretilmesinde ise literatürde iki farklı yaklaşım yer almaktadır. Bunlardan birincisi Watari ve ark.’nın geliştirdiği SrTiO_3 fazının $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ arafaz tozları üzerinde büyütülmesidir [13]. Bu yöntemde ilk olarak $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ arafaz tozları Eşitlik 4.3’ de belirtilen reaksiyon ile üretilmekte,

ikinci basamakta ise Eşitlik 4.4'deki gibi arafaz tozları ile TiO₂ hammaddesi reaksiyona sokularak arafaz yüzeyinde SrTiO₃ fazı büyütülmektedir.



SrTiO₃ çekirdeklerinin üretilmesinde uygulanan diğer yaklaşım Saito ve ark. tarafından geliştirilmiş olan, plaka şekilli SrBi₄Ti₄O₁₅ arafaz tozlarından topokimyasal dönüşüm reaksiyonları ile SrTiO₃ fazına morfolojinin korunarak geçilmesidir [15]. SrBi₄Ti₄O₁₅ arafaz tozları da Bi_{2.5}Na_{3.5}Nb₅O₁₈ kompozisyonuna benzer olarak Aurivillius kristal yapısına sahiptir (Şekil 4.3). Saito ve ark. tarafından arafazda gerçekleştirilen Sr-Bi difüzyonları ile Bi³⁺ katyonlarının dışarı atılıp yerlerine Sr⁺ katyonlarının getirilmesiyle perovskit yapıda SrTiO₃ tozlarının elde edilmesi amaçlanmıştır ancak Bi³⁺ katyonlarının verimli bir şekilde dışarı atılması ile morfolojinin istenen şekilde korunması sağlanamamıştır.

Sonuç olarak plaka şekilli SrTiO₃ tozlarının üretiminde uygulanan her iki yaklaşımda da saf ve TGG prosesi için istenen yüksek aspekt oranlı, düzgün yüzeyli tozların üretilmesinde bazı sıkıntılar yaşanmaktadır. Özellikle topokimyasal dönüşüm reaksiyonlarında seçilecek farklı bir arafazla daha verimli difüzyonlar sağlanarak daha saf ve düzgün morfolojili SrTiO₃ çekirdeklerinin sentezlenmesi sağlanabileceği düşünülmektedir.

5. AMAÇLAR

Yukarıda özetlenen literatüre dayanarak bu tez, birinci olarak plaka şekilli NaNbO_3 tozlarının sentezlenmesinde etken olan toz oluşum, faz dönüşüm ilkelerini açıklayan bilimsel anlayışı geliştirmeyi ve geliştirilen bilimsel temellerle istenen karakteristiklerde tozların sentezlenmesini sağlamayı hedeflemektedir. Bu amacı gerçekleştirmek için plaka şekilli tozların farklı reaksiyon adımlarında farklı proses parametrelerinden nasıl etkilendiği, kimyasal ve fiziksel karakterizasyonlarla takip edilmiş ve elde edilen sonuçlardan toz oluşum ve faz dönüşüm olguları belirlenmiştir.

İkinci olarak literatürde yer almayan, toz karakteristiklerinin kontrolü açısından daha kolay, daha düşük maliyetli sentezlere öncü olabilecek yeni bir üretim metodunun geliştirilmesi hedeflenmiştir. Bu hedefe ulaşmak için birinci amaçta ortaya konan kimyasal ve fiziksel toz karakteristiklerinin elde edilmesine olanak sağlayacak en uygun sentez metodu NaNbO_3 kompozisyonu için teorik ve deneysel olarak analiz edilmiştir. Tez çalışmasının son bölümünde ise (9.Bölüm) şimdiye kadar uygulanmış sentez metotları ile saf ve düzgün morfolojide üretilmesinde sorunlar yaşanan SrTiO_3 çekirdeklerinin, istenen kimyasal ve fiziksel özelliklerde üretilmesini sağlayacak yeni bir yaklaşımın geliştirilmesi amaçlanmıştır.

6. SÜREÇ PARAMETRELERİNİN ARAFAZ [$\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$] FAZ GELİŞİMİ VE TOZ ÖZELLİKLERİ ÜZERİNDEKİ ETKİLERİ

Birinci basamakta elde edilecek olan $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ (BiNN5) arafaz tozları sahip oldukları Aurivillius (tabakalı bizmut) kristal yapısına bağlı olarak uygun bir eriyik ortamda plaka şekilli büyüyeceklerdir. Bu tozların sahip olacakları morfolojiyi (tane boyutu, kalınlık vb.) kontrol edebilmek için temel olarak ergimiş tuz sentezi hakkındaki termodinamik ve kinetik kavramlarda bilimsel anlayışın geliştirilmesi gerekmektedir. Kristallerin eriyik içerisinde nasıl büyüdüğü, kristal büyümesine etki eden faktörler vb. konuların bilinmesi kimyasal kompozisyonların sahip oldukları fazlar ve morfolojilerin nasıl oluştuğuna dair yorumların yapılabilmesi için önemli konulardır. Eriyik ortamında kristal büyümesi ile ilgili dört temel konu ele alınmaktadır: 1) Hız kontrollü proseslerin yapısı, 2) Büyüyen kristal yüzeyi üzerine temas eden moleküler yapıları kontrol eden mekanizmalar, 3) Kristal-eriyik arayüzeyinin yapısı ve 4) Küresel arayüzlere göre düzlemsel arayüzeylerin kararlılığı [34].

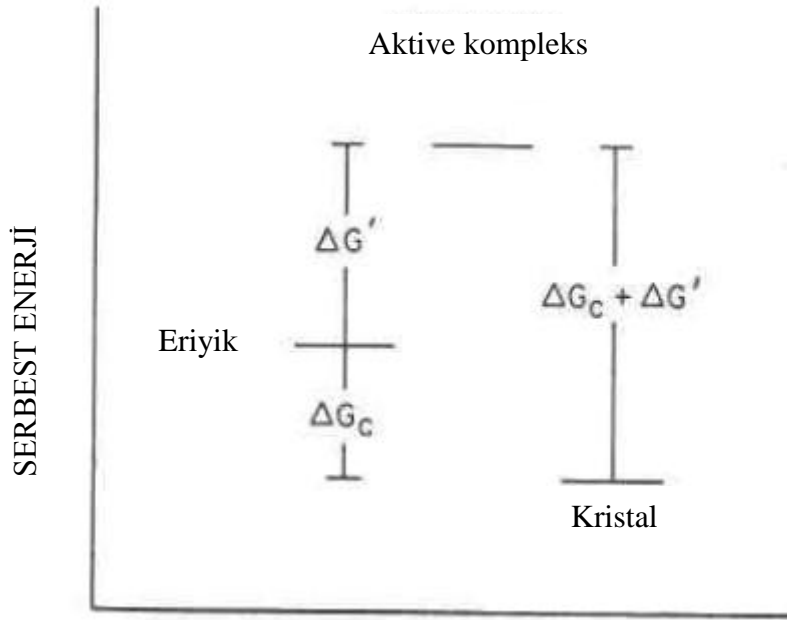
Eriyik içerisinde kristal büyüme davranışı ile ilgili ilk çalışma 1899 yılında Tamman tarafından, eriyikten ojit kristallerinin büyüme hızının ölçülmesiyle gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada büyüme hızının, sistem sıvı fazdayken sıfır olduğu daha sonra soğutma ile birlikte büyümenin maksimum hıza ulaştıktan sonra artan soğuma ile kristal büyüme hızının düştüğü anlaşılmıştır [35]. Volmer ve Marder 1931 yılında bu durumu açıklayan basit bir teori geliştirmişlerdir. Jeoloji literatüründe nefelinin kristal büyüme hızı 1947 yılında Winkler tarafından ölçülmüştür [36]. Leonteva ise 1948 yılında $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ sistemi içerisinde kristal büyüme hızı çalışmalarını gerçekleştirmişlerdir [37]. Eriyik sistem içerisinde büyüyen bir kristalin hızı üç faktör tarafından etkilenmektedir: 1) Eriyik içerisindeki difüzyonlar, 2) Büyüyen kristal yüzeyi dışındaki gizil ısı akışı ve 3) Kristal – eriyik ara yüzeyinde meydana gelen reaksiyonlar. Düz bir yüzeyin büyüme hızı (Y) uzun mesafeli difüzyon tarafından kontrol ediliyorsa, bu hız Christian tarafından 1965 yılında aşağıdaki Eşitlik 6.1' de olduğu gibi tanımlanmıştır [38].

$$Y = k (D/t)^{1/2} \quad (6.1)$$

Burada k, eriyik içerisindeki konsantrasyonları ifade eden sabittir. D, eriyik içerisindeki hız kontrollü bileşenlere ait difüzyon katsayısıdır. t ise zamandır. Bu eşitliğe göre kristal boyutu ile zamanın karekökü düz bir doğru içerisinde bulunacaktır. Eğer gözlenen kristal büyümesi bu ilişkiye uyarsa hız kontrollü proses, uzun mesafeli difüzyonlar ile gerçekleşmektedir. Kristal - eriyik ara yüzeyi yakınındaki kompozisyon dağılımları ve kısa mesafeli difüzyonlar ise kristalin, küresel ya da eşeksenli morfolojide olacak şekilde büyümesine neden olabilmektedir [39]. Bu durumda büyüme hızının zamandan bağımsız olmasıyla kararlı hal durumu meydana gelmektedir [40]. Kristal – eriyik ara yüzeyi dışındaki gizil ısı (sıcaklık değişimine neden olmayan hal değişimi ısısı) akışı hızı kontrolü proste mevcutsa ara yüzey genellikle küresel morfolojiye sahiptir. Ara yüzey mesafesi tarafından kontrol edilen düzlemsel ara yüzey büyümesine etki eden ısı akışı Hooper ve Uhlmann tarafından 1973 yılında araştırılmıştır [41]. Küçük bir soğuma bölgesinde araştırmacılar gizil ısının oluşma hızının bu ısının yok olma hızından daha yüksek olması durumunda, ara yüzeyde oluşan gizil ısının, kaybolacağı büyüme hızının düşme noktasına kadar sıcaklık yükselmesine neden olacağını saptamışlardır. Bu durumda büyüme hızı ara yüzey reaksiyonları tarafından kontrol edilecek, ancak ara yüzeydeki bölgesel sıcaklık, yığın sıcaklığından daha yüksek olacaktır. Homojen bir sistemde kristal – eriyik ara yüzeyindeki reaksiyonlar en düşük hızlı basamağı oluşturuyorsa büyüme hızı zamandan bağımsız olmaktadır. Bu durumda kristal boyutu – zaman eğrisi düz bir çizgi oluşturmaktadır.

Ara yüzey kontrollü büyüme hızı hakkındaki genel teori Volmer ve Marder [42] ile Turnbull ve Cohen [43] tarafından sırasıyla 1931 ve 1960 yıllarında geliştirilmişlerdir. Turnbull ve Cohen teorisi kristal yüzeyine temas eden ve ayrılan atom ya da molekül gruplarını göz önünde bulundurmaktadır. Reaksiyon hızı teorisine göre, eğer atom veya molekül grupları eriyikten kristale doğru hareket ediyorsa sahip oldukları enerji seviyesini eriyik içerisinde bırakmak zorundadırlar. Bu durumda aktive olmuş bir yapıya dönüştükten sonra kristalin yapı içerisine dahil olurlar. Açıklanan bu durumdaki haller Şekil 6.1’ de

gösterilmektedir. Aktive olmuş hal ile eriyik içinde buldukları hal arasındaki serbest enerji farkı $\Delta G'$; kristal ile eriyik arasındaki serbest enerji farkı ise ΔG_c dir.



Şekil 6.1. Kristal - eriyik arayüzündeki temas proseslerinde serbest enerji ilişkileri [34].

Moleküler yüzeye eklenme hızı Eşitlik 6.2 ile ifade edilmektedir:

$$r_a = v \exp(-\Delta G'/RT) \quad (6.2)$$

v , girişim frekansı, R , gaz sabiti, T ise Kelvin cinsinden sıcaklıktır.

Moleküler ayrılma hızı ise Eşitlik 6.3 ile ifade edilmektedir:

$$r_d = v \exp[-(\Delta G_c + \Delta G')/RT] \quad (6.3)$$

Eşitlik 6.2 ve 6.3'ten kristalin büyüme hızı Eşitlik 6.4' de olduğu gibi ifade edilmektedir.

$$Y = fa_0 \exp(-\Delta G'/RT) [1 - \exp(-\Delta G_c/RT)] \quad (6.4)$$

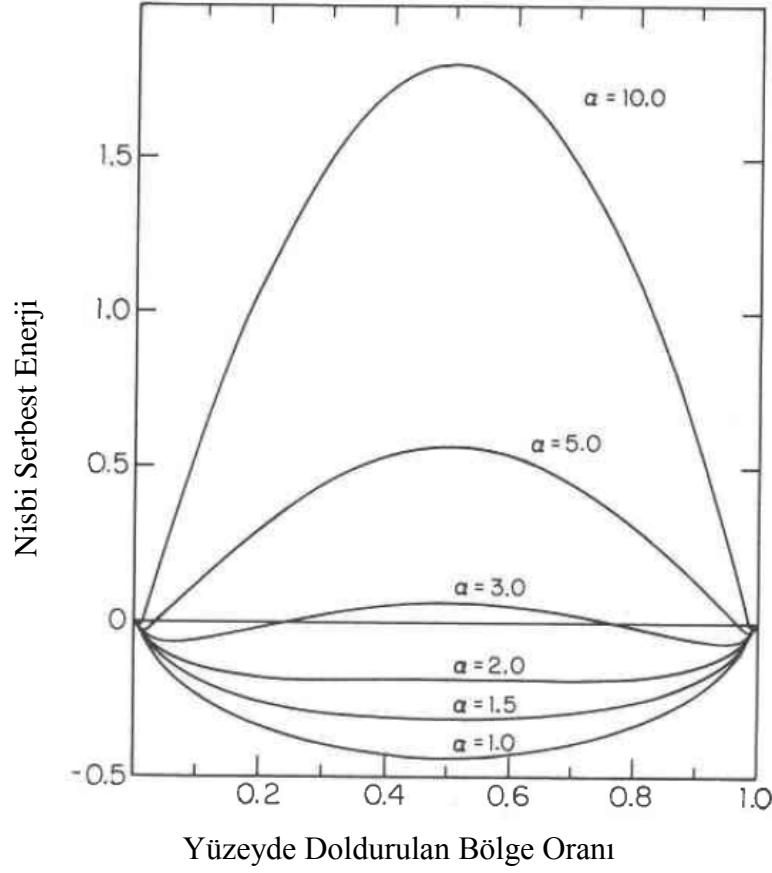
Eşitlik 6.4' deki a_0 , her molekül için katman kalınlığı, f ise kristal yüzey üzerindeki eklenmeye uygun bölge oranıdır. Sıvılaşıma eğrisinde kimyasal serbest enerji farkı sıfırdır ve artan soğuma ile serbest enerji artar. Büyüme mekanizması atom veya molekül gruplarının büyüyen kristal yüzeyine eklenmesi durumunda açıklanabilir. Gizil ve sürekli olmak üzere iki mekanizma göz önünde bulundurulabilir. Sürekli büyüme mekanizması ara yüzeyin uniform olarak ilerlemesine izin verecek şekilde moleküllerin kristal yüzeyinin herhangi bir bölgesine tutunması durumunda etkilidir. Gizil büyümede sadece kristalin belirli bir bölgesinde büyüme meydana gelir. Çünkü moleküller kristalin sadece belirli yüzeyine eklenirler. Gizil büyümede yüzey çekirdeklenmesi ve vida büyüme mekanizmaları (spiral growth) ele alınır [34]. Teorik çalışmalarda kristal – eriyik ara yüzeyi yapısında iki durum ele alınmaktadır. Bunlardan birincisi ara yüzey difüzyonu ve ara yüzey pürüzlülüğüdür. Ara yüzey difüzyonu eriyik ve kristal arasında geçiş halinde olan moleküllerin mesafesi olarak tanımlanabilir. Cahn, Millig ve Sears arayüzey difüzyonunu araştırmışlar ve küçük soğumalarda gizil mekanizma ile kristal büyümesinin meydana geleceğini, büyük miktarda soğumalarda ise sürekli büyüme mekanizmasının etkili olacağını öngörmüşlerdir [34]. Jackson ve ark., Cahn metodunun ikincil dereceden faz dönüşümleri için geçerli olacağını, ancak kristal büyümesi gibi birincil dereceden dönüşümler için geçerli olmadığını göstermişlerdir [44]. Jackson ara yüzey pürüzlülüğünü incelemiş, oluşturduğu modelde ara yüzeyin ilk olarak düz yüzey olduğunu ve moleküllerin bu yüzeye gelişigüzel eklendiğinkabul etmiştir [45]. Bu modelde atomlarla doldurulan bölge kısımlarının fonksiyonu olarak (α) serbest enerji değişimi hesaplanabilmektedir [46]. Model, Eşitlik 6.5 ile ifade edilmektedir:

$$\alpha = \Delta H_c / RT_L \xi \quad (6.5)$$

Burada ΔH_c , kristalizasyon gizil ısı, T_L , sıvılaşıma sıcaklığı, R , gaz sabiti, ξ , her bir molekülün arayüzeye paralel olan ve diğer moleküllerle arasındaki toplam bağ enerjisi fonksiyonudur. α değeri 0-1 arasında değişir ve



birçok sıkı paket kristolografik düzlem için 0.5 değerinden yüksek, daha az sıkı paket düzlemler içinse 0.5 değerinden düşüktür. Farklı α değerleri için doldurulan bölge kısımlarının fonksiyonu olarak serbest enerji değişimi grafiği Şekil 6.2 ile gösterilmiştir.



Şekil 6.2. Farklı α değerleri için doldurulan bölge kısımlarının fonksiyonu olarak serbest enerji değişimi grafiği [34].

α değeri 2' den az olan latis düzlemleri için minimum serbest enerji düzenlenişi $\frac{1}{2}$ bölgenin dolu olduğunu, α değeri 2'den büyük olan düzlemler için iki minimum noktanın varlığı ise birkaç bölgenin dolu ve yine birkaç bölgenin boş olduğunu göstermektedir. Buna göre α değeri 2 den düşük olan birçok sıkı paket düzlem pürüzlü olacaktır ve yeni katmanlar kolayca oluşabilecektir. Büyüme hızı anizotropisi düşük olacak ve mikroskopik seviyede kristaller köşeli olmayan morfolojiye sahip olacaklardır. α değeri 4'den yüksek olan sıkı paket düzlemler atomik seviyede pürüzsüzdürler, ancak daha az sıkı paket düzlemler

pürüzlüdürler. Bu durumda büyüme hızı oldukça yüksek seviyelerde anizotropiktir ve mikroskopik olarak kristaller köşeli morfolojiye sahiptirler. Bu bilimsel anlayışı takip eden çalışmalar içerisinde Park ve ark. stronsiyum ferrit tanelerinin ergimiş KCl içerisinde sıcaklıkla şekil değişimini gözlemlemişlerdir [46]. Stronsiyum ferrit kristallerinin KCl ergime sıcaklığının $\sim 100^\circ\text{C}$ üzerindeki 900°C ' de atomik olarak köşeli yüzeye sahip olmalarından kaynaklanan, köşeli yapıda büyüdüğünü gözlemlemişlerdir. Bu sıcaklıkta tane büyümesinin difüzyon mesafesinden bağımsız olarak ara yüzey reaksiyonları ile gerçekleştiğini rapor etmişlerdir. Aynı tozların 1200°C ' de küresel morfolojiye sahip olduğunu ve farklı tane boyutlarının değişen difüzyon mesafesine bağlı olarak meydana geldiğini ve büyüme prosesinin difüzyonla kontrol edildiğini belirtmişlerdir. Sonuç olarak Park ve ark. stronsiyum ferrit tozları için reaksiyon sıcaklığının artmasıyla ara yüzey reaksiyon kontrollü mekanizmadan, difüzyon kontrollü mekanizmaya dönüşümle tane büyümesinin gerçekleştiğini açıklamışlardır [46]. Cai ve ark. ise tek faz $(\text{Pb}_{0.95}\text{La}_{0.03})(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.45})\text{O}_3$ tozlarını nisbi olarak düşük sıcaklıklarda sentezleyebilmek için NaCl-KCl ötektik karışımını ve 850°C 'lik ısı işlem sıcaklığını kullanmışlardır [47]. Tozların ötektik karışımı içerisindeki büyüme mekanizmalarını anlayabilmek için $700-900^\circ\text{C}$ ve $900-1000^\circ\text{C}$ 'lerdeki tane boyutlarını ölçmüşler ve tane boyutunun Arrhenius bağıntısına göre oluşum sıcaklığı ile değiştiğini belirlemişlerdir. Bu sıcaklık aralıklarında $2\ln D - 1/T$ grafiğinden aktivasyon enerjilerini hesaplamışlardır. Sıcaklık ve aktivasyon enerjisi değişimi ile Park ve ark.'nın çalıştığı stronsiyum ferrit oluşum - büyüme mekanizmasının tersine, difüzyon kontrollü mekanizmadan ara yüzey reaksiyon kontrollü mekanizmaya geçişin gerçekleşmesi ile PLZT tanelerinin küresel şekilden köşeli şekillere dönüştüğünü açıklamışlardır [47]. Ergimiş tuz sentezi metodunda oluşum mekanizması açıklanmaya çalışılmış kompozisyonlardan biri de $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ ' dir.

Ebrahimi ve ark. $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ kompozisyonu ile çalışırken toz oluşumu sırasındaki mekanizmayı dört ayrı basamaktaki prosesle tanımlamışlardır [48]:

- 1) Kullanılan hammaddelerin çözünmesi,
- 2) Eriyik içerisindeki kütle transferi,
- 3) Ürünün çekirdeklenmesi,

4) Var olan çekirdek üzerinde ürünün büyümesi.

Bu dört basamak kısaca çözünme – çekirdeklenme – difüzyon – büyüme mekanizmasını tanımlamaktadır. Bu mekanizmaya göre $Sr_3Ti_2O_7$ oluşum prosesinde tuzun ergimesinden önce $Sr_3Ti_2O_7$ çekirdeklerini oluşturmak üzere katı hal reaksiyonları ile $SrCO_3$ ve TiO_2 tepkimeye girmektedirler. Tuz ergidikten sonra $SrCO_3$, SrO ya dönüşmektedir. SrO tuz içerisinde düşük çözünürlüğe sahiptir. Bu düşük çözünürlük katı TiO_2 tanecikleri üzerindeki Sr^{2+} ve O^{2-} difüzyonunu etkilemektedir ve toz boyutunu çözünmeyen TiO_2 belirlemektedir [48]. Liu ve ark. ergimiş tuz içerisinde plaka şekilli $Sr_3Ti_2O_7$ tozlarının oluşum mekanizmasını açıklamaya yönelik çalışmalarında XRD ve SEM analizlerinden aldıkları sonuçlara göre sentezin ilk aşamasında mikron altı kübik $SrTiO_3$ kristallerinin oluştuğunu, daha sonra sıcaklığın yükselmesiyle plaka şekilli $Sr_3Ti_2O_7$ tozlarının oluştuğunu belirlemişlerdir. Liu ve ark., Ebrahimi ve ark.'nın tanımladığı dört basamaklı mekanizmayı geliştirmişler ve beş basamaktan oluşan, ergimiş tuzda $Sr_3Ti_2O_7$ taneciklerinin oluşumunu açıklayan mekanizmayı rapor etmişlerdir. Bu mekanizmaya göre:

1) $SrTiO_3$ çekirdeğini oluşturan $SrCO_3$ ve TiO_2 reaksiyonu (çekirdeklenme),

2) Çekirdeklerin büyük bir kısmının tuz iyonları tarafından çevrilmesi ve sistemin geniş bir şekilde yayılmış $SrTiO_3$ matrisi oluşturmak üzere yeniden yapılanması (yapının yeniden düzenlenmesi),

3) Fazla $SrCO_3$, SrO 'e bozunmakta, ergimiş tuz içerisinde çözünmektedir,

4) Ergimiş tuz içerisinde çözülmüş SrO , $SrTiO_3$ matrisine yayılmakta ve plaka şekilli $Sr_3Ti_2O_7$ oluşturmak üzere yapı içerisine nüfuz etmektedir,

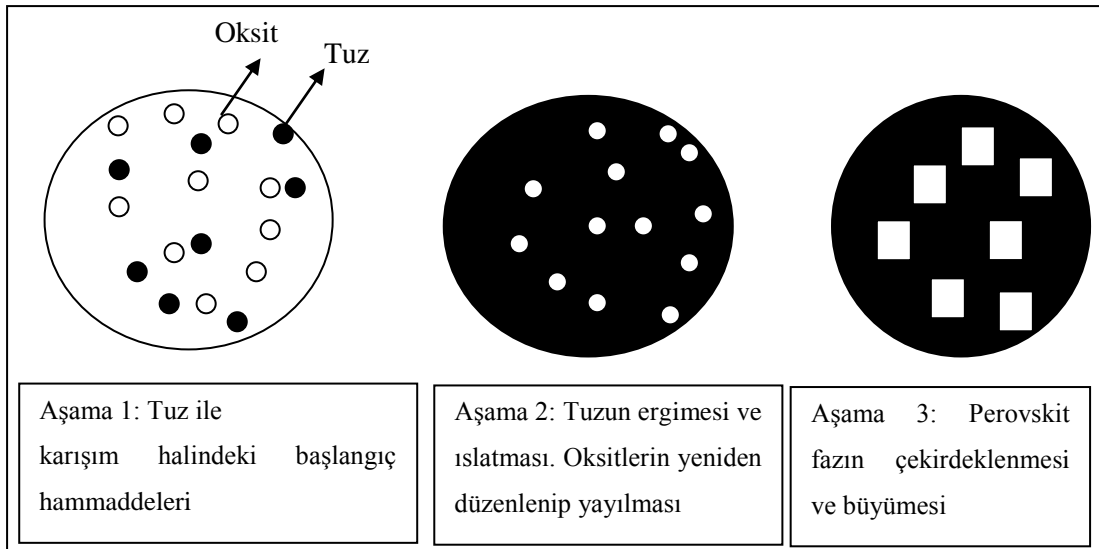
5) Fazlalık SrO ve $SrTiO_3$ çekirdeğinin, $Sr_3Ti_2O_7$ plaka yüzeyine difüzyonu, daha büyük $Sr_3Ti_2O_7$ plaka şekilli kristalleri oluşturmak üzere yeniden kristalizasyonu, (Difüzyon ve epitaksi büyümesi)

Liu ve ark. tanımladıkları $Sr_3Ti_2O_7$ oluşum mekanizmasında tane oluşumunu çekirdeklenme, çözünme, difüzyon ve büyüme basamaklarına ayırmışlardır [48]. Ishida ve ark. benzer bir çalışma ile $Sr_3Ti_2O_7$ plaka şekilli tozlarının oluşumunu iki aşamaya ayırmışlardır. İlk eşeksenli $SrTiO_3$



çekirdeklerinin oluştuğu aşamada difüzyon kontrollü mekanizmanın etkili olduğunu, ikinci aşamada, plaka şekilli $Sr_3Ti_2O_7$ tozlarının morfolojisini belirleyen arayüzey difüzyon kontrollü mekanizmanın etkili olduğunu açıklamışlardır [49].

$Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ tozlarının oluşumu ele alındığında ergimiş tuz sentezi ve katı hal reaksiyon metotları için farklı reaksiyon mekanizmaları rapor edilmiştir [50,51]. Ergimiş tuz sentezinde perovskit faz oluşumu Yoon ve ark. tarafından şu şekilde açıklanmaktadır: Tuzun ergime sıcaklığında oksit hammaddeler çözünmekte ve hızlıca sıvı haldeki tuz içerisine yayılmaktadırlar. Daha yüksek sıcaklıklarda istenen fazın taneleri çekirdeklenme ve büyüme prosesi ile Şekil 6.3'teki gibi oluşmaktadırlar [52].



Şekil 6.3. Yükselen sıcaklıklardaki ergimiş tuz sentezi metodu faz oluşumu gösterimi [52].

Perovskit fazların nisbi olarak daha düşük sıcaklıklarda ve ısı işlem bekleme sürelerinde elde edilmesinde, ergimiş tuz ortamının verimli reaksiyonlar elde edilmesi açısından önemi bilinmektedir [53]. Ergimiş tuz sentezi metodundaki tuzun kullanılabilir olması için, istenen nihai fazın oluşum sıcaklığından daha düşük sıcaklıkta eriyebilmesi, reaksiyon sonrasında kolaylıkla sistemden uzaklaştırılabilmesi ve reaksiyon sırasında hammaddelerle herhangi bir reaksiyona girmemesi gerekmektedir. Yoon ve ark. farklı ergimiş tuz

ortamlarında kurşun esaslı perovskit fazların 750°C gibi nisbi olarak düşük bir sıcaklıkta oluşum verimliliklerini Çizelge 6.1’ deki gibi incelemiştir [54].

Çizelge 6.1. 750°C’ de 30 dakika süre ile farklı ergimiş tuz ortamlarında sentezlenen perovskit fazların oluşum analizleri [54].

Kompozisyon	Ergimiş tuz ortamı	Tuz ergime sıcaklığı (°C)	Perovskit faz (%)
Pb(Mg _{1/3} Nb _{2/3})O ₃	KCl	769	73
	NaCl – KCl	650	86
	Li ₂ SO ₄ – Na ₂ SO ₄	594	97
Pb(Fe _{1/2} Nb _{1/2})O ₃	NaCl – KCl	650	93
	Li ₂ SO ₄ – Na ₂ SO ₄	594	91
Pb(Zn _{1/3} Nb _{2/3})O ₃	NaCl – KCl	650	9
	Li ₂ SO ₄ – Na ₂ SO ₄	594	6
Pb(Ni _{1/3} Nb _{2/3})O ₃	NaCl – KCl	650	11
	Li ₂ SO ₄ – Na ₂ SO ₄	594	21
Pb(Co _{1/3} Nb _{2/3})O ₃	NaCl – KCl	650	25
	Li ₂ SO ₄ – Na ₂ SO ₄	594	33

Çizelge 6.1’ de perovskit fazının oluşumunda klorür eriyiğinin çoğunlukla sülfat eriyiğinden daha az etkili olduğu görülmektedir. Yoon ve arkadaşları farklı ergimiş tuz ortamlarında tane boyut gelişimini ikincil elektron görüntüleri ile gözlemlemiştir. Buna göre sülfat eriyiğinde oluşan tozların klorür tuzunda sentezlenenlerden daha büyük tane boyutuna sahip oldukları gözlenmiştir [53]. Ergimiş tuz sentezinde ısıl işlem koşullarının, tuz içeriği ve miktarının sentezlenen toz özelliklerini etkilediği bilinmektedir [55]. Başlangıç hammaddeleri ve tuz arasındaki yüzey ve ara yüzey enerjilerine bağlı olarak morfoloji kontrolünde enerjinin azaltılması etkili olmaktadır. Tuz çeşidinin belirlenmesi morfolojinin gelişimini sağlayan çevre şartlarını kontrol edecektir ve tuz miktarı ise toz karakteristiklerinde reaksiyon ve büyüme şartlarına etki etmesi nedeniyle önemlidir.

Yoon ve arkadaşlarının rapor ettikleri çalışmada kurşun esaslı perovskit malzemelerin sentezinde tane özelliklerine birincil derecede etkili olan ve daha zayıf şekilde etkili olan ergimiş tuz sentezi parametreleri Çizelge 6.2’de sunulmaktadır [52].

Çizelge 6.2. Reaksiyon hızı ve toz karakteristiklerini etkileyen proses parametreleri. #:Birincil derecede etkili olan, *: daha az etkili olan [52].

Proses parametreleri	Reaksiyon hızı	Tane boyutu	Tane şekli
Isıl işlem sıcaklığı	#	#	#
Isıl işlem zamanı	*	#	#
Tuz miktarı	*	#	*
Tuz tipi:			
-Anyon boyutu	*	#	#
-Çözünürlük etkisi	#	#	#
-Ergime noktasındaki farklılık	#	*	*
Farklı iki tuz kullanıldığında kullanılan tuz oranı	#	*	*

Çizelge 6.2’de görüldüğü gibi ısıtma sıcaklığı, ısıtma süresi, kullanılan tuz miktarı gibi proses parametreleri ergimiş tuz sentezi ile elde edeceğimiz tozların istenen kimyasal ve fiziksel özelliklerde olmasını ve bu özellikleri kontrol altında tutmamızı önemli ölçüde etkileyecektir. Her ne kadar bu çizelgede genel olarak proses parametrelerinin etkileri gösterilse de her sistem için proses parametrelerinin faz gelişimi ve toz özellikleri üzerindeki etkileri sistematik olarak incelenmeli ve elde edilecek bilgiyle yüksek kaliteli ürünler üretilmelidir.

Kim ve arkadaşları $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ tozlarının oluşumunda ergimiş tuz ortamının etkisini incelemek üzere bu tozları hem ergimiş tuz sentezi metodu ile

hem de katı hal reaksiyon metodu ile sentezlemişlerdir [56]. 900°C’ de 3 saat süreyle gerçekleştirdikleri ergimiş tuz ortamındaki sentezde NiO gibi safsızlıklar olmadan tek faz $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ tozlarını üretmişlerdir. Bunun nedenini ergimiş tuz ortamında daha hızlı reaksiyon koşulları elde etme olarak açıklamaktadırlar. Ayrıca Kim ve ark. daha büyük tane boyutlu ve daha dar tane boyut dağılımlı tozları daha yüksek miktardaki LiCl tuzu ortamında sentezlemişlerdir. Bu çalışmadan da anlaşıldığı gibi ergimiş tuz miktarı ve türü tane boyutunda önemli bir rol üstlenmektedir.

$\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ arafaz tozlarının üretimindeki proses parametrelerinin termodinamik ve kinetik açıdan ele alınması bu tozlarla birlikte nihai plaka şekilli NaNbO_3 tozlarının da istenen fiziksel ve kimyasal özelliklerde sentezlenmesine büyük katkılar sağlayacaktır. Literatür incelendiğinde Saito ve ark.’nın plaka şekilli NaNbO_3 tozlarının üretiminde birinci basamakta $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$ ve $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ kompozisyonlarını kullandıklarını, ergimiş tuz ortamı olarak hammadde miktarına göre NaCl tuzu miktarını %50 olarak belirlediklerini, arafaz üretimi için ısı işlem sıcaklığını 1050°C olarak belirlediklerini, bunun haricinde proses değişkenleri hakkında farklı ısı işlem süreleri, sıcaklıkları gibi değişkenlerin etkilerini incelememiş olduklarını görmekteyiz [7,33]. Yongke ve ark. arafaz olarak kullanılacak tabakalı bizmut yapısındaki kompozisyonlarda $((\text{Bi}_2\text{O}_2)[(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{m-1.5})\text{Nb}_m\text{O}_{3m+11}])$ m değerinin 2-5 değerlerini alabileceğini ancak diğer kompozisyonlara göre $m=5$ olduğundaki $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ kompozisyonunun son üretim basamağında daha az miktarda A bölgesi kation yer değişimine sebep olması ile en uygun arafaz kompozisyonu olduğunu belirtmişlerdir [10]. Yunfei ve arkadaşları ise rapor ettikleri çalışmalarında ergimiş tuz sentezi metodu ile üretilen $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ arafazının özelliklerini etkileyebilecek, tuz miktarı, sentez sıcaklığı parametrelerini incelemişlerdir. Yunfei ve ark. çalışmalarında hammadde- tuz oranının 0.75 olduğu oranlarda arafaz tozlarının aglomeralar halinde sentezlendiğini, 1.5 oranı gibi tuz miktarının artması ile daha düzgün plaka şekilli arafaz tozlarının elde edildiğini gözlemlemişlerdir. 1100°C gibi nisbi olarak düşük sıcaklıklarda yine aglomeralar halinde arafaz tozları üretmişler, sıcaklık incelemelerinde ise sıcaklığın 1125°C’ ye yükselmesi ile daha uniform tozların elde edildiğini gözlemlemişlerdir. Ayrıca

1150°C gibi daha yüksek sıcaklıklarda yönlendirilmiş çekirdekle kontrollü tane büyümesi yönteminde kullanılmayacak kadar iri arafaz tozları üretmişlerdir [11]. Poterala ve ark. $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ arafazını Yunfei ve arkadaşlarının uyguladığı şartlarla üretmişler, ancak arafaz sentezi hakkında proses değişkenleri incelemesi yapmamışlardır [57].

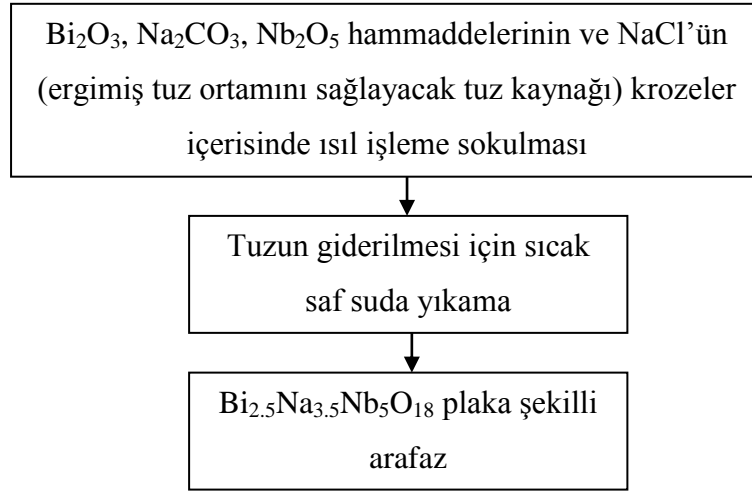
Arafaz tozlarının sahip olacağı tane boyutu, şekil ve aspekt oranı gibi fiziksel özelliklerin, nihai NaNbO_3 çekirdeklerinin de fiziksel özelliklerini etkilemesi açısından kontrol edilmesi gerekmektedir. Arafaz tozlarının kimyasal özellikleri de topokimyasal dönüşüm ile NaNbO_3 fazına geçişte reaksiyon verimliliğini belirleyici olması nedeniyle kontrol edilebilmelidir. Tüm termodinamik ve kinetik şartların arafaz sentezi koşulları içerisinde belirlenmesi ile endüstriyel boyutta $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ arafaz tozlarının üretilmesi mümkün olabilecektir. Elde edilecek veriler konu ile ilgili bilimsel anlayışın gelişmesine de önemli katkılar sağlayacaktır.

Bu çalışmada proses parametrelerinin faz gelişimi ve toz özellikleri üzerindeki etkilerini anlamak ve bu alanda temel bir anlayış geliştirmek için $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ arafaz tozlarının faz gelişimi ve toz özelliklerine ısıl işlem sıcaklığının ısıl işlem süresinin, tuz miktarının ve kroze çeşidinin etkisi incelenmiştir.

6.1. Deneysel Çalışmalar

$\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ arafaz tozlarının üretiminde sentez saflığındaki Bi_2O_3 , Na_2CO_3 , Nb_2O_5 hammaddeleri sırasıyla 1.25:1.75:2.5 mol oranlarında kullanılmışlardır. Hammaddelerin ve NaCl tuzunun yatay değirmende 15 saat süreyle etanol ve zirkonya bilye ortamında karıştırılmasından sonra elde edilen süspansiyon etüvde kurutulmuştur. Reaksiyon termodinamiklerini belirleyici bir parametre olan ısıl işlem sıcaklığının etkisi incelenirken alumina krozelere hammaddelerle birlikte, hammadde miktarı toplamının %100'ü ($R=1$) olacak şekilde NaCl tuzu yüklemesi yapılmış ve ayrı ayrı 750°C - 1150°C'de 5 saatlik sürelerle ısıl işlemler uygulanmıştır. Reaksiyon kinetiklerini belirleyici bir parametre olan ısıl işlem süresinin etkisi incelenirken de alumina krozelere hammaddelerle birlikte, hammadde miktarı toplamının %100'ü ($R=1$) olacak

şekilde NaCl tuzu yüklemesi yapılmış ve 1100°C’ de ayrı ayrı 0, 10, 60, 120 ve 300 dakika sürelerle ısıtım işlemleri uygulanmıştır. Difüzyon mesafelerini ve hammadde çözünürlüğünü belirleyen tuz miktarının etkisi incelenirken, önce alumina krozelere hiç tuz eklemeyen (R=0) hammadde yüklemesi yapılmıştır. Daha sonra hammaddelerle birlikte, hammadde miktarı toplamının %25 (R=0,25), %50 (R=0,5), %100 (R=1) ve %200’ü (R=2) olacak şekilde NaCl tuzu yüklemesi yapılarak 1100°C’ de 5 saatlik ısıtım işlemi uygulanmıştır. Kroze çeşidinin etkisi incelenirken ise farklı ısıtım iletkenlik katsayılarına sahip olan alumina ve platin krozelere, hammaddelerle birlikte, hammadde miktarı toplamının %100’ü (R=1) olacak şekilde NaCl tuzu yüklemesi yapılmış ve 1100°C’ de 5 saatlik ısıtım işlemi uygulanmıştır. Gerçekleştirilen her deney sonrasında NaCl tuzunun uzaklaştırılması için sıcak suda yıkama işlemi gerçekleştirilmiştir. Yıkanan tozlar daha sonra etüvde kurutulmuşlardır. $Bi_{2.5}Na_{3.5}Nb_5O_{18}$ arafaz tozlarının üretiminde uygulanan akım şeması Şekil 6.4’ te sunulmaktadır.



Şekil 6.4. $Bi_{2.5}Na_{3.5}Nb_5O_{18}$ arafaz tozlarının üretiminde uygulanan akım şeması.

6.2. Karakterizasyonlar

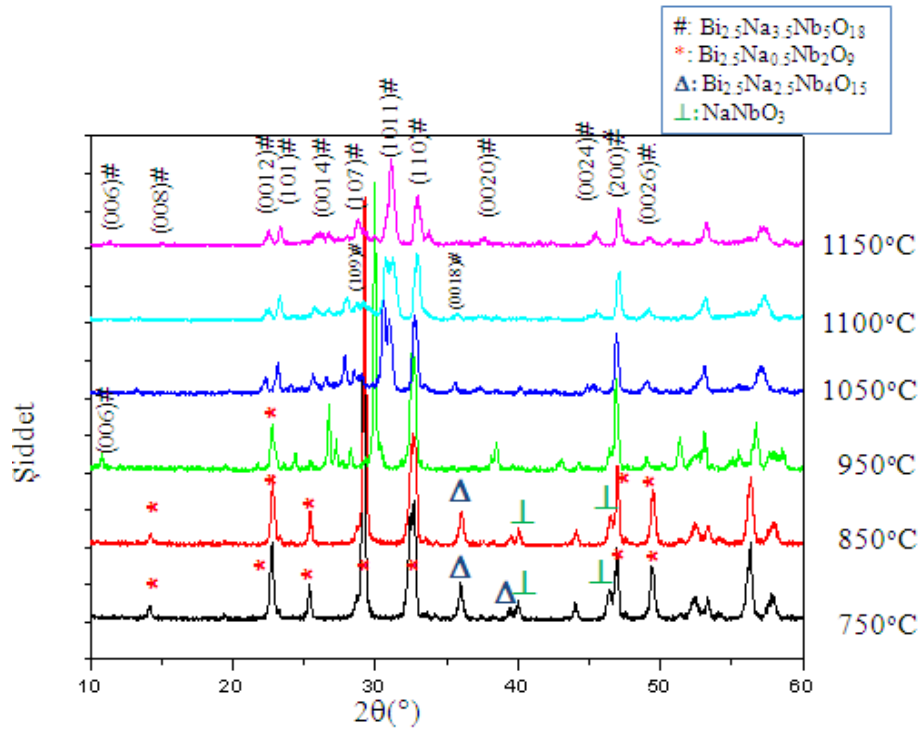
Elde edilen arafaz tozlarının kimyasal karakterizasyonu x-ışını difraksiyonu analizi (Rigaku Rint 2200) ile gerçekleştirilmiştir. XRD pikleri 30 mA - 40 kV akım ve voltaj değerlerinde, Cu K α radyasyonu ile, 2(°)/ dak. tarama

hızıyla elde edilmiştir. Mikroyapı karakterizasyonu ise taramalı elektron mikroskobu (SEM, EVO 50) ile gerçekleştirilmiştir. Tozların tane boyut analizi ise tane boyut ölçüm cihazı (Malvern, Mastersizer) ile gerçekleştirilmiştir.

6.3. Deneysel Sonuçlar ve Sonuçların Tartışılması

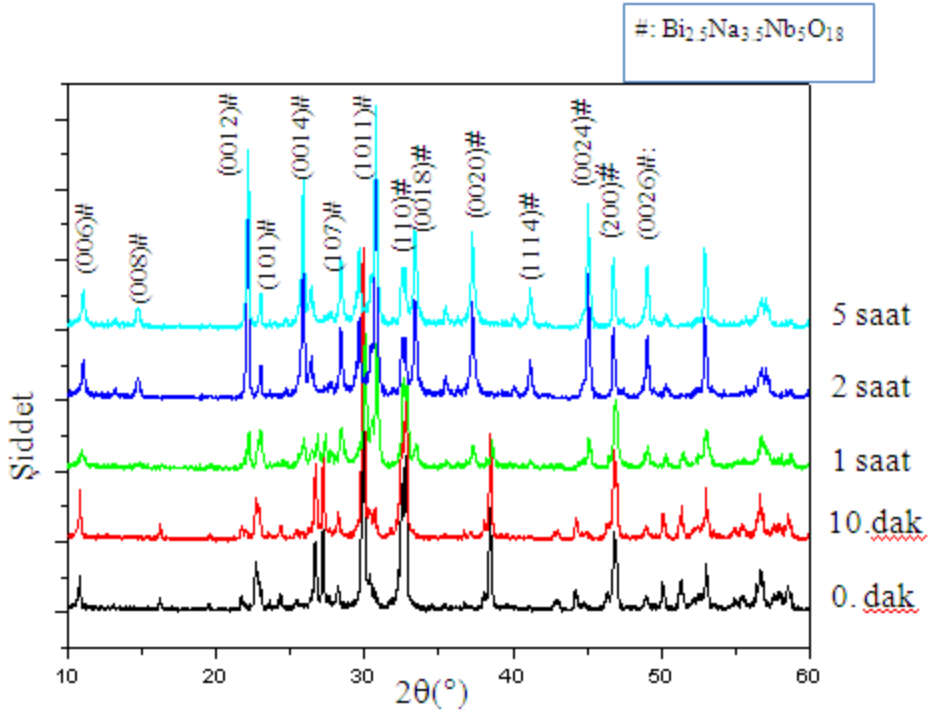
6.3.1. Faz gelişimi

Şekil 6.5’ de ısıtma işlem sıcaklığının faz gelişimine etkisi XRD analiz sonuçlarıyla gösterilmektedir. XRD analizi sonuçlarından $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ fazının 950°C ’ den sonra oluştuğu ve bu değerden düşük sıcaklıklarda NaNbO_3 , $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$ ve $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{2.5}\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ ikincil fazlarının sistemde yer aldığı anlaşılmaktadır. $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ fazının indekslemesi 42-0399 numaralı JCPDS kartına göre yapılmıştır [11]



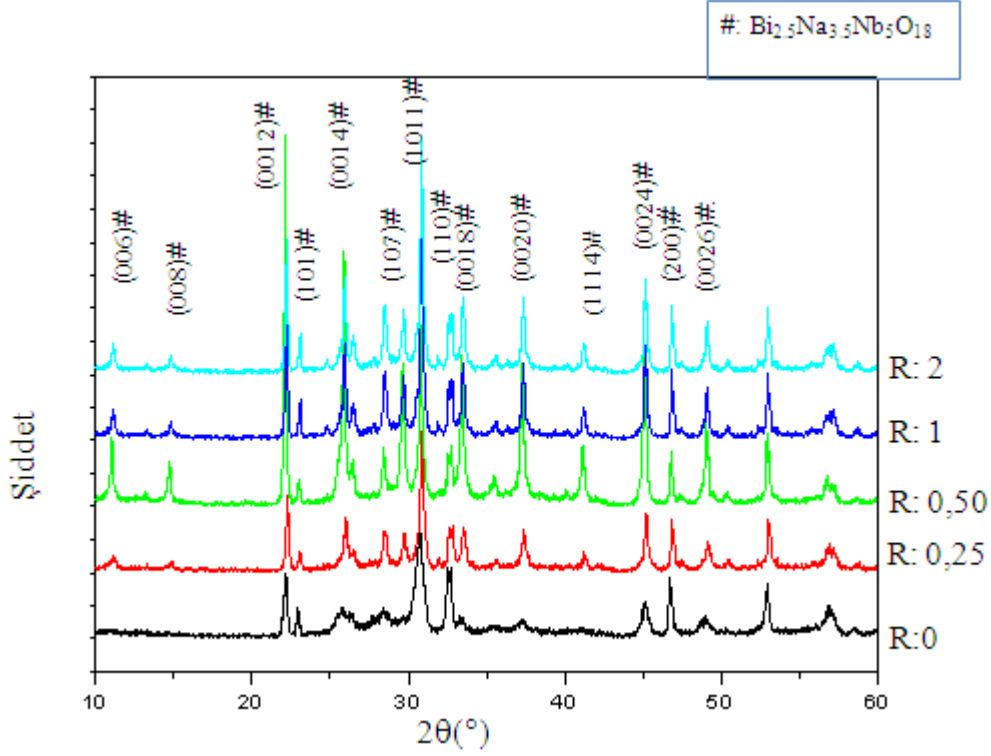
Şekil 6.5. Farklı sıcaklıklarda ısıtma işlem gören arafaz kompozisyonlarına ait x- ışını difraksiyonu paternleri.

Şekil 6.6' da ısıtılma süresinin faz gelişimine etkisi XRD analiz sonuçlarıyla gösterilmektedir. XRD analiz sonuçlarından arafaz tozlarının faz gelişiminin onuncu dakikadan sonra oluştuğu ve bu değerden kısa sürelerde sistemde NaNbO_3 ikincil fazının yer aldığı görülmektedir. Bu duruma neden olarak Borg ve arkadaşlarının yayınladıkları çalışmadaki şu tespit öngörülebilir: $((\text{Bi}_2\text{O}_2)[(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{m-1.5})\text{Nb}_m\text{O}_{3m+11}])$ formülündeki m değeri arttıkça hücre parametreleri olan a ve b değerleri artmaktadır. Yapı içerisinde $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{+2}$ tabakaları ile perovskit blokları arasındaki uyumsuzluk nedeniyle önemli miktarda bir gerilme meydana gelmektedir. Böylece perovskit blokta oktahedral bir açı değişimi meydana geldiği öngörülmektedir [58]. Bu yapı karakteristikleri $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ fazının oluşumunu, NaNbO_3 perovskit fazına göre daha fazla zorlaştırmakta, ısıtılma işleminin ilk anlarında NaNbO_3 fazının görülmesine neden olmaktadır.



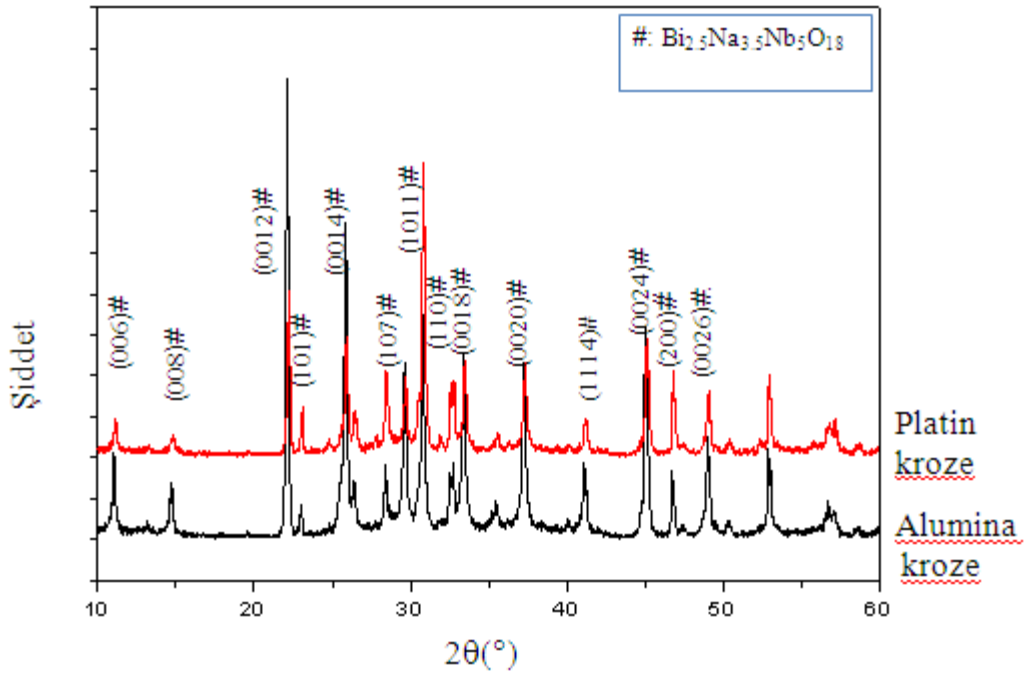
Şekil 6.6. Farklı sürelerde ısıtılma işleminin arafaz kompozisyonlarına ait x- ışını difraksiyonu paternleri.

Şekil 6.7' de tuz miktarının faz gelişimine etkisi XRD analiz sonuçlarıyla gösterilmektedir. XRD analizlerinden, uygulanan 1100°C ısıtma işlem sıcaklığı ve beş saatlik ısıtma işlem süresi ile tüm tuz-hammadde oranlarında istenen $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ fazının elde edildiği anlaşılmaktadır.



Şekil 6.7. Farklı tuz miktarları ile ısıtma işlem gören arafaz kompozisyonlarına ait x- ışını difraksiyonu paternleri.

Şekil 6.8' de farklı kroze kullanımının faz gelişimine etkisi XRD analiz sonuçlarıyla gösterilmektedir. XRD analizi sonuçlarından farklı krozelerde uygulanan 1100°C ısıtma işlem sıcaklığı ve beş saat ısıtma işlem süresi parametrelerinde her iki alumina ve platin krozede de istenen $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ fazının elde edilebileceği anlaşılmaktadır.

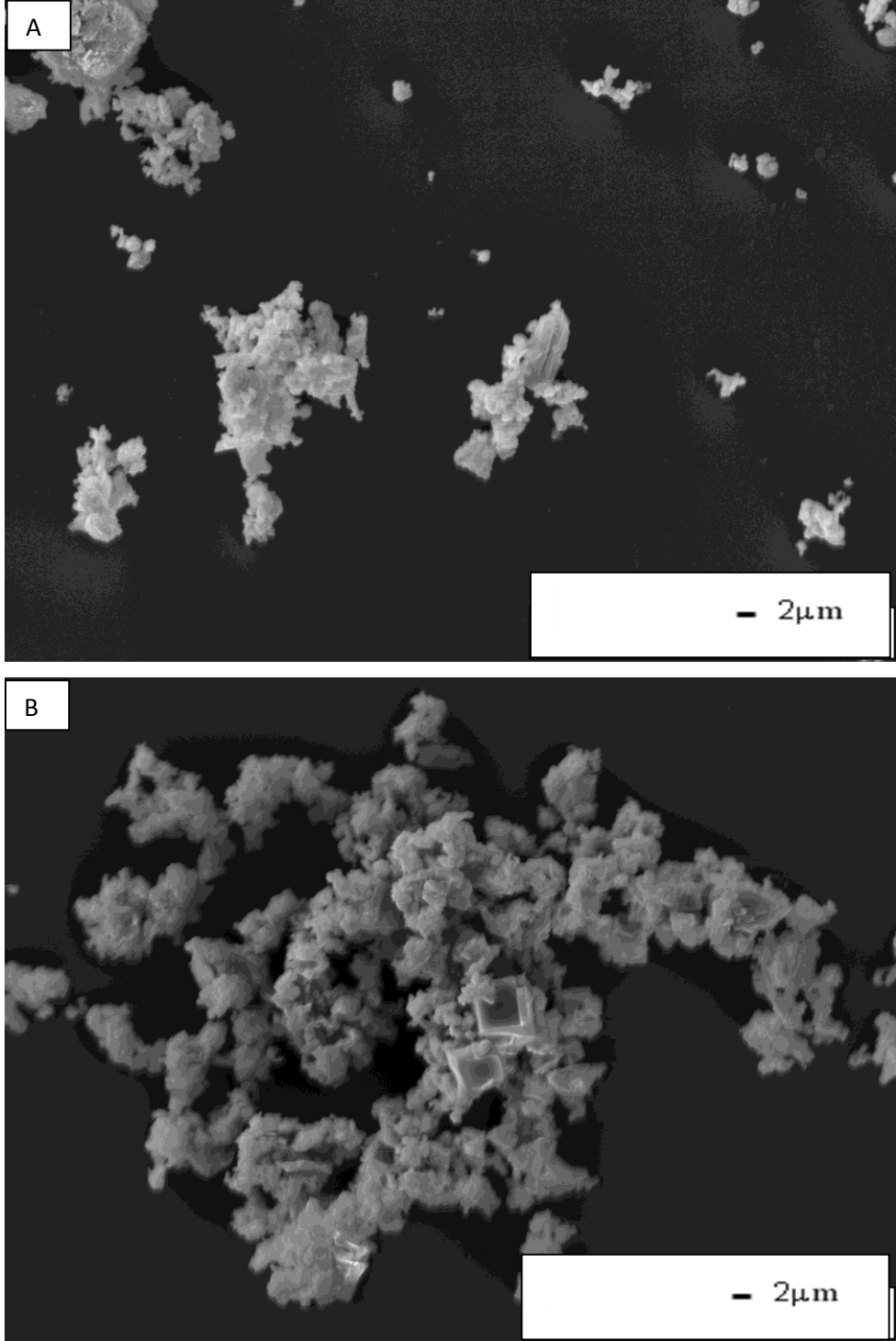


Şekil 6.8. Farklı krozelerde ısıl işlem gören arafaz kompozisyonlarına ait x- ışını difraksiyonu paternleri (ısıl işlem sıcaklığı 1100°C, ısıl işlem süresi 5 saat R:1).

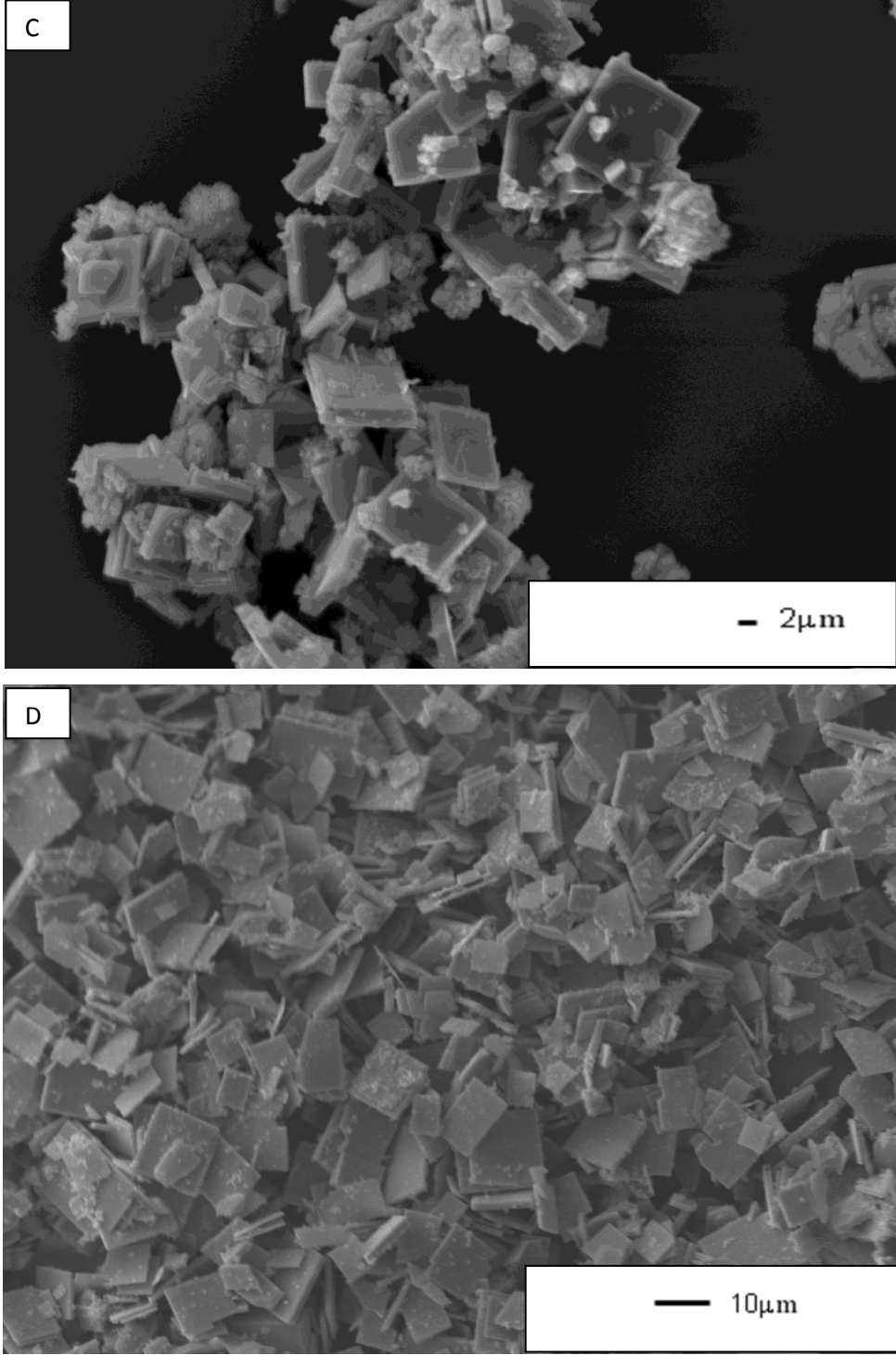
6.3.2. Morfoloji gelişimi

Şekil 6.9’ da taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri ile arafazlara ait ısıl işlem sıcaklığı ile değişen morfolojik gelişimler gözlemlenmiştir. SEM incelemeleri sonrası arafaz tozları için plaka morfolojisinin yine 950°C’ de geliştiği, 1050°C’ de üretilmiş arafaz tozlarında 5-10 µm boyutlarında ve 0.5 µm kalınlıklarında plaka şekilli partiküllerin yanı sıra istenmeyen ~0.5 µm boyutlu eşeksensiz partiküllerin de, nisbi olarak düşük seviyede kalan ısıl işlem sıcaklığı ile istenen tane büyümesinin elde edilememesi durumuna bağlı olarak sentezlenmiş olduğu gözlemlenmektedir. Oluşan 1 µm altı tanelerin düşük sıcaklıkta sistemde bulunuyor olmaları arafaz tozlarının “Oswalt irileşmesi” ile oluştuğunu önermektedir. 1100°C’ de üretilen arafaz tozlarının ise 5-10 µm boyutlarında ve 0.5 µm kalınlıklarına sahip olarak uniform şekilde sentezlendikleri görülmektedir. Sentez sıcaklığı nisbi olarak arttığında “Oswalt irileşmesi”nden dolayı küçük taneler büyük taneler tarafından yutulur, tane boyut dağılımı daha dar bir

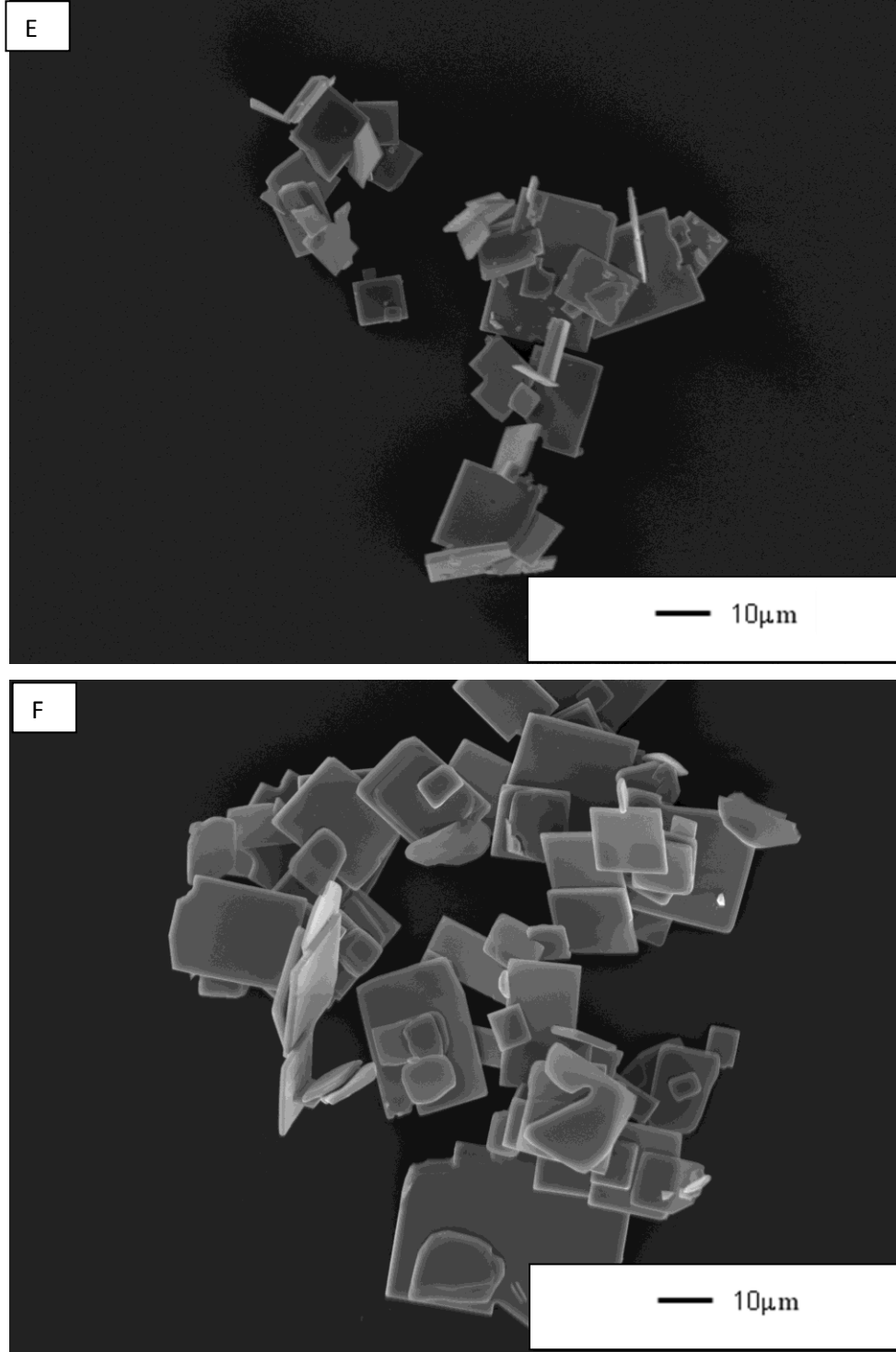
aralıkta seyredecektir. 1150°C ısı işlem sıcaklığının arafaz tozlarının 5-30 µm boyutlarında daha geniş bir tane boyut dağılımı ile üretilmelerine neden olduğu görülmektedir. Sıcaklığın daha çok artması çözünme-çökme kinetiklerinin artmasına, faz oluşumunu sağlayan başlangıç kimyasalları arası kütle taşınımının kolay hale gelmesine neden olarak 30 µm gibi daha büyük tanelerin oluşmasına neden olmaktadır. Geniş tane boyutu dağılımı, arafaz tozlarından üretilen NaNbO_3 çekirdeklerine de yansiyacaktır, çünkü arafazdan topokimyasal reaksiyonlarla istenen perovskit yapıya geçişte morfoloji korunmaktadır. Bu durumda geniş tane boyutu dağılımına sahip çekirdekler meydana getirilen farklı yoğunlaşma kinetikleri ile birlikte TGG prosesindeki sinterleme davranışlarını da olumsuz yönde etkileyebilir. Ayrıca 1150°C ısı işlem sıcaklığının kullanılan alumina kroze ömrünü de kısalttığı, bu sıcaklıkta gerçekleştirilen sentezler sonrası krozelerin birkaç kullanımda çatladığı gözlemlenmiştir. Alumina krozelerin 1150°C 'deki arafaz üretimlerinde çatlamasının Bi_2O_3 ile Al_2O_3 'in ötektik oluşturmasından kaynaklandığı düşünülmektedir [59]. 1100°C'de gerçekleştirilen arafaz üretimlerinde ise kroze kayıpları daha sık tekrar eden üretimler sonrası meydana gelmektedir. Bu nedenle de 1100°C ısı işlem sıcaklığının arafaz üretimi için en uygun sıcaklık olduğu düşünülmektedir.



Şekil 6.9. Farklı sıcaklıklarda ısıtılma işlemi gören ara faz kompozisyonlarına ait ikincil elektron görüntüleri: A) 750°C, B) 850°C, C) 950°C, D)1050°C, E)1100°C, F) 1150°C’de ısıtılma işlemi gören ara fazlar.

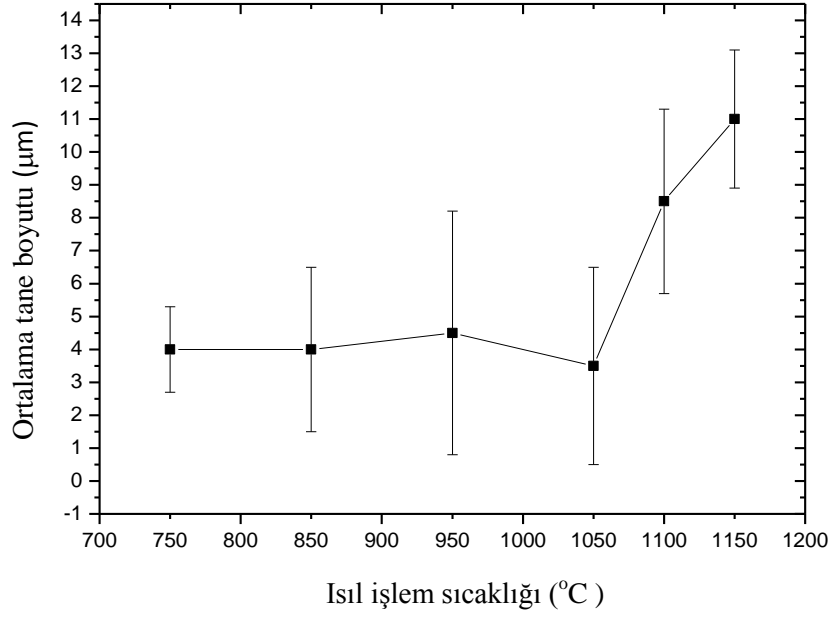


Şekil 6.9. (Devam) Farklı sıcaklıklarda ısıtıl işlem gören arafaz kompozisyonlarına ait ikincil elektron görüntüleri: A) 750°C, B) 850°C, C) 950°C, D)1050°C, E)1100°C, F) 1150°C'de ısıtıl işlem gören arafazlar.



Şekil 6.9. (Devam) Farklı sıcaklıklarda ısı işleme gören arafaz kompozisyonlarına ait ikincil elektron görüntüleri: A) 750°C, B) 850°C, C) 950°C, D)1050°C, E)1100°C, F) 1150°C'de ısı işleme gören arafazlar.

Şekil 6.10' da ise farklı sıcaklıklarda ısıtılma işlemi gören arafaz tozlarına ait tane boyut ölçümleri sonrası elde edilen ortalama tane boyut grafiği sunulmaktadır. Sıcaklık artışı ile tane boyutu artışı tane boyut ölçümleri sonrası gözlemlenmektedir.

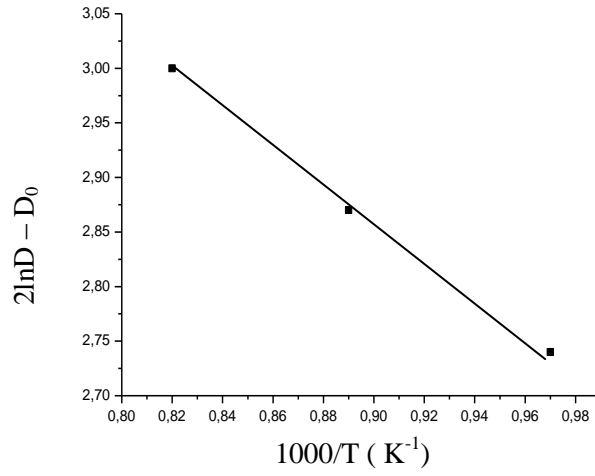


Şekil 6.10. Farklı sıcaklıklarda ısıtılma işlemi gören arafaz kompozisyonlarına ait tane boyutu grafiği.

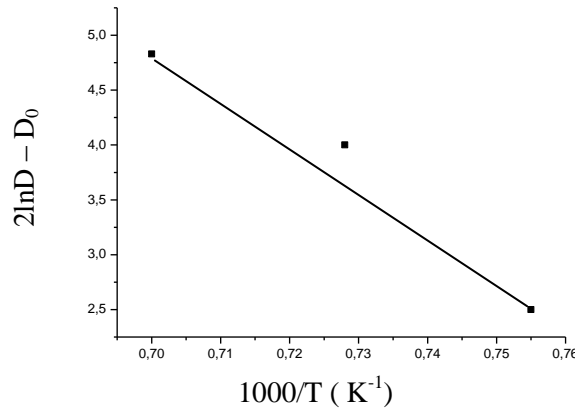
Şekil 6.10' da görüldüğü gibi 750-950°C arasındaki tane boyut değişimi ile 1050-1150°C arasındaki tane boyut değeri değişimi farklılık göstermektedir. İlk olarak 750-950°C arasındaki tane boyut değişimindeki aktivasyon enerjisi hesaplanacaktır. Daha sonra 1050-1150°C aralığındaki tane büyümesi için gereken aktivasyon enerjisi hesaplanacaktır. Aktivasyon enerjisini hesaplarken 750, 850, 950, 1050, 1100 ve 1150°C' de 5 saat ısıtılma işlemi görmüş arafaz tozlarının ortalama tane boyut verileri kullanılmış, t_0 anındaki tane boyutu göz ardı edilmiştir. $Bi_{2.5}Na_{3.5}Nb_5O_{18}$ taneciklerinin sıcaklıkla birlikte meydana gelen büyüme davranışı Eşitlik 6.6 ile gösterilebilir.

$$D^2 - D_0^2 = k(t - t_0) \exp(-E/RT) \quad (6.6)$$

Burada D , t zamanındaki ortalama tane boyutudur, k hız sabitidir, R gaz sabiti, T ısıtma işlem sıcaklığı, E ise tane büyümesine ait aktivasyon enerjisidir. Eşitlikteki t_0 zamanındaki başlangıç D_0 tane boyutu ortalama tane boyutuna göre çok düşük olacağından hesaplamalarda göz ardı edilebilmektedir. 750-950°C ve 1050-1150°C arasındaki tane büyümesi için gerekli aktivasyon enerjisini hesaplamada kullanılacak $2\ln D - 1/T$ grafiği Şekil 6.11 ve 6.12’de gösterilmektedir.



Şekil 6.11. Bi_{2,5}Na_{3,5}Nb₅O₁₈ sentezinde 750-950°C arasında gerçekleşen tane büyümesi aktivasyon enerjisinin bulunmasında kullanılacak $2\ln D - 1/T$ grafiği.



Şekil 6.12. Bi_{2,5}Na_{3,5}Nb₅O₁₈ sentezinde 1050-1150°C arasında gerçekleşen tane büyümesi aktivasyon enerjisinin bulunmasında kullanılacak $2\ln D - 1/T$ grafiği.

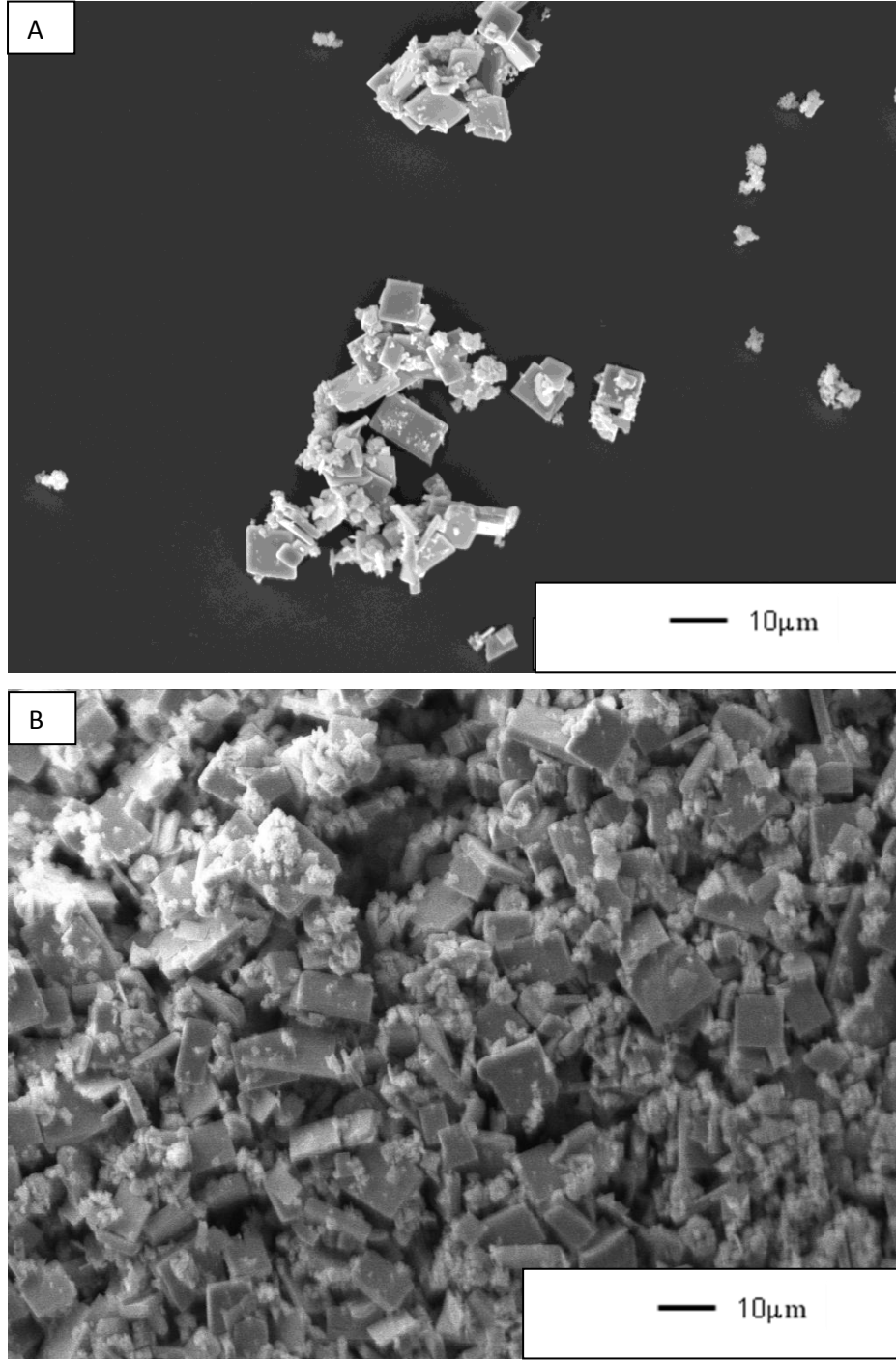
Hız sabiti k 'yı bulmada faydalanılan bu grafikten elde edilen eğimler yani k , 750-950°C aralığı için 2.0, 1050-1150°C aralığı için 42.3 olarak bulunmuştur. $D^2 - D_0^2 = k(t - t_0) \exp(-E/RT)$ denklemi Eşitlik 6.7 gibi düzenlenerek aktivasyon enerjileri de hesaplanabilmektedir.

$$2 \ln D = \ln [(k(t - t_0))] - E/RT \quad (6.7)$$

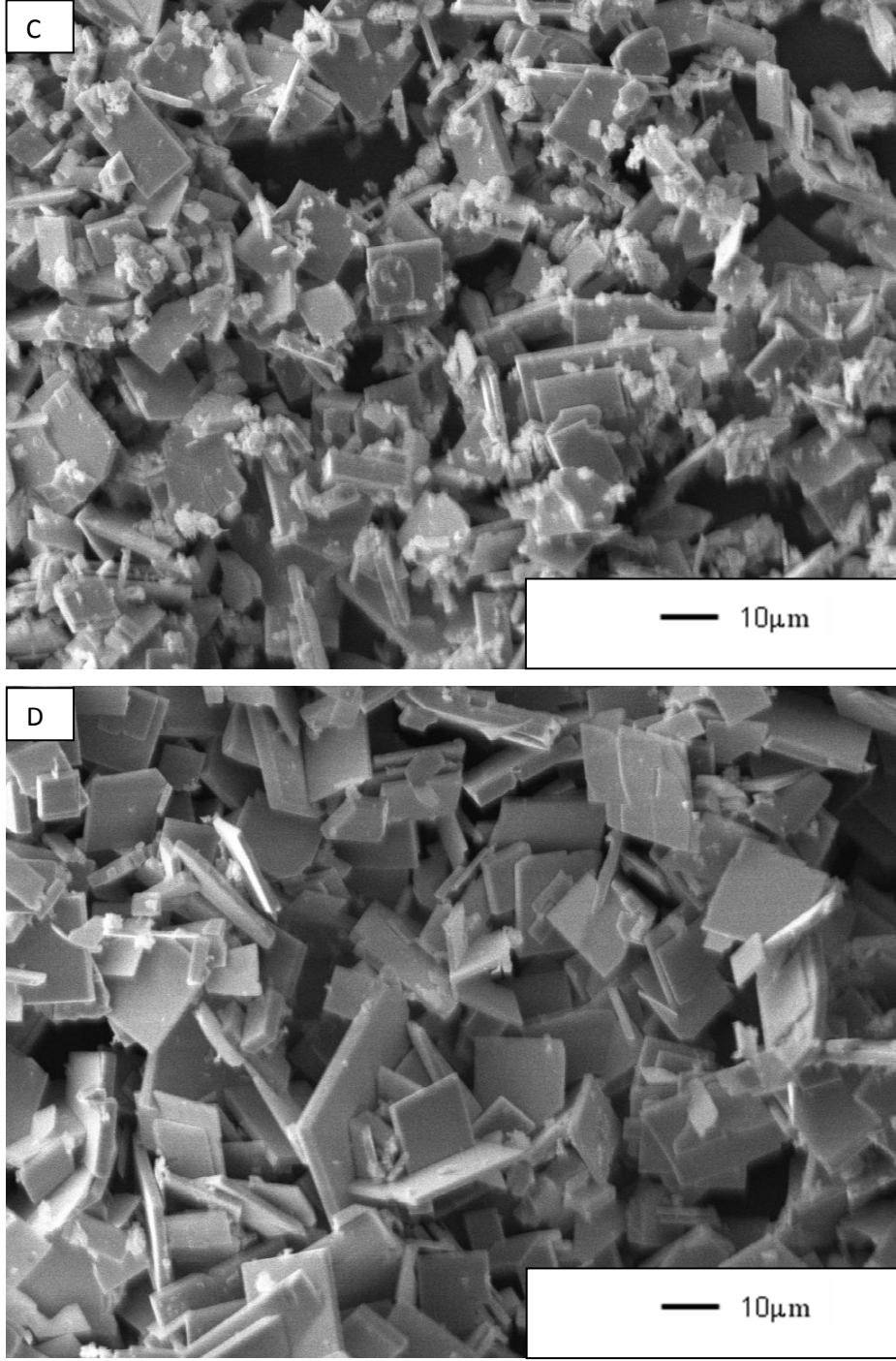
R: Gaz sabiti (8,314 JK⁻¹mol⁻¹)

Şekiller 6.11 ve 6.12'deki veri noktalarına göre uyumlu hale getirilen doğrunun eğimine göre hesaplanmış olan aktivasyon enerjileri 750-950°C aralığındaki tane büyümesi için 75 ± 5 KJ mol⁻¹, 1050-1150°C aralığındaki tane büyümesi için 110 ± 10 KJ mol⁻¹ olarak bulunmaktadır.

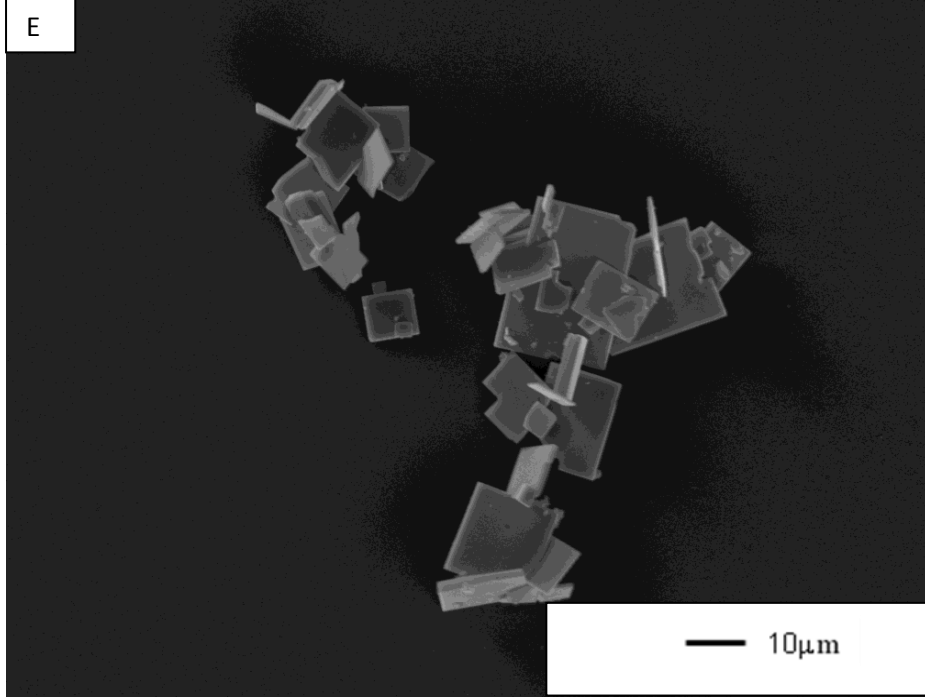
Şekil 6.13' de taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri ile arafazlara ait ısı işlem süresi ile değişen morfolojik gelişimler gözlemlenmiştir. SEM görüntülerinden anlaşıldığı gibi ikinci saate kadar eşeksenli, tam olarak plaka şeklinde büyüyememiş 0-5 µm boyutundaki tozlar sistemde yer almaktadır. Bu süreden sonra istenen çekirdek özelliklerini fiziksel anlamda taşıyan ortalama 8 µm boyutunda, uniform arafaz tozları elde edilebilmektedir. İkinci saatten sonra tane boyut artışı gerçekleşmemektedir.



Şekil 6.13. Farklı sürelerde ısıtılma gören arafaz kompozisyonlarına ait ikincil elektron görüntüleri: A) 0 dakika, B) 10 dakika, C) 60 dakika, D) 120 dakika, E) 300 dakika sürelerde ısıtılma gören arafazlar.

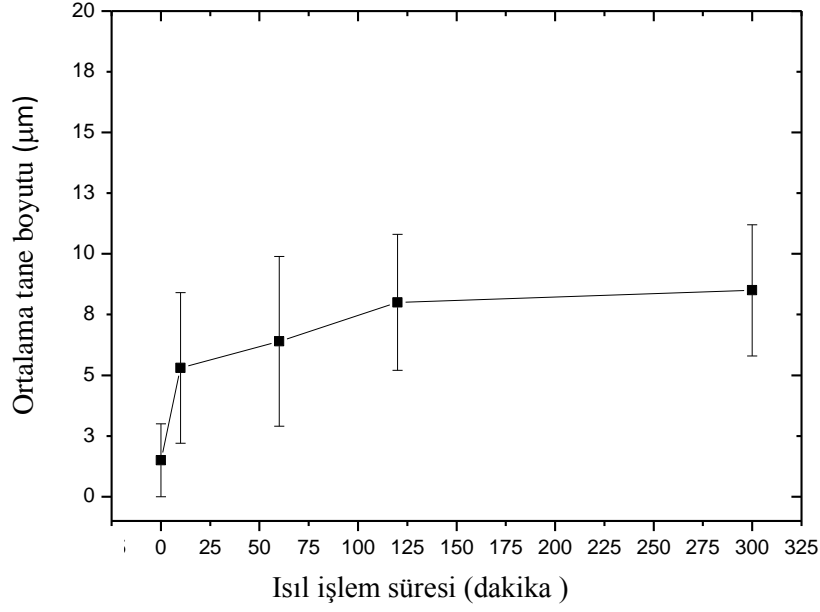


Şekil 6.13. (Devam) Farklı sürelerde ısıtılma gören arafaz kompozisyonlarına ait ikincil elektron görüntüleri: A) 0 dakika, B) 10 dakika, C) 60 dakika, D) 120 dakika, E) 300 dakika sürelerde ısıtılma gören arafazlar.



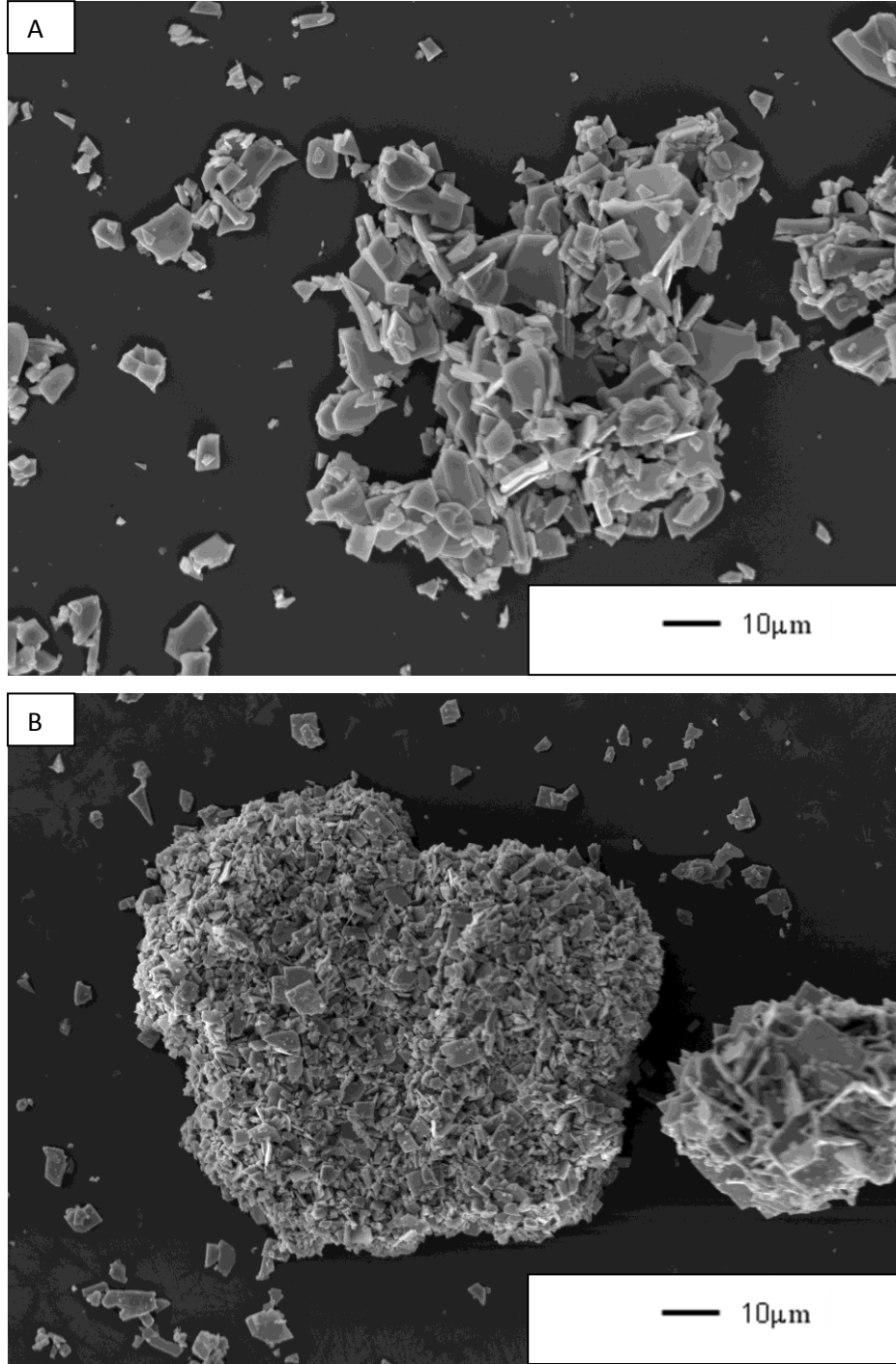
Şekil 6.13. (Devam) Farklı sürelerde ısıt işlem gören arafaz kompozisyonlarına ait ikincil elektron görüntüleri: A) 0 dakika, B) 10 dakika, C) 60 dakika, D) 120 dakika, E) 300 dakika sürelerde ısıt işlem gören arafazlar.

Şekil 6.14' de ise farklı sürelerde ısıt işlem gören arafaz tozlarına ait tane boyut ölçümleri sonrası elde edilen tane boyut grafiği sunulmaktadır. İkinci saate kadarki tane boyut artışı ve bu süreden sonraki boyutsal sabitlenme tane boyutu - zaman grafiğinden de anlaşılmaktadır.

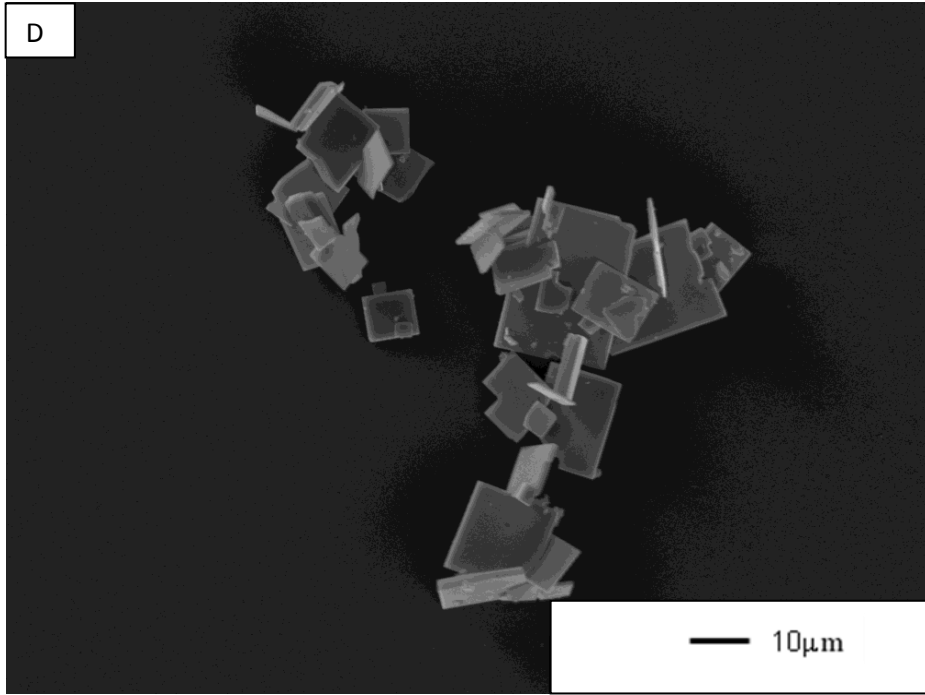
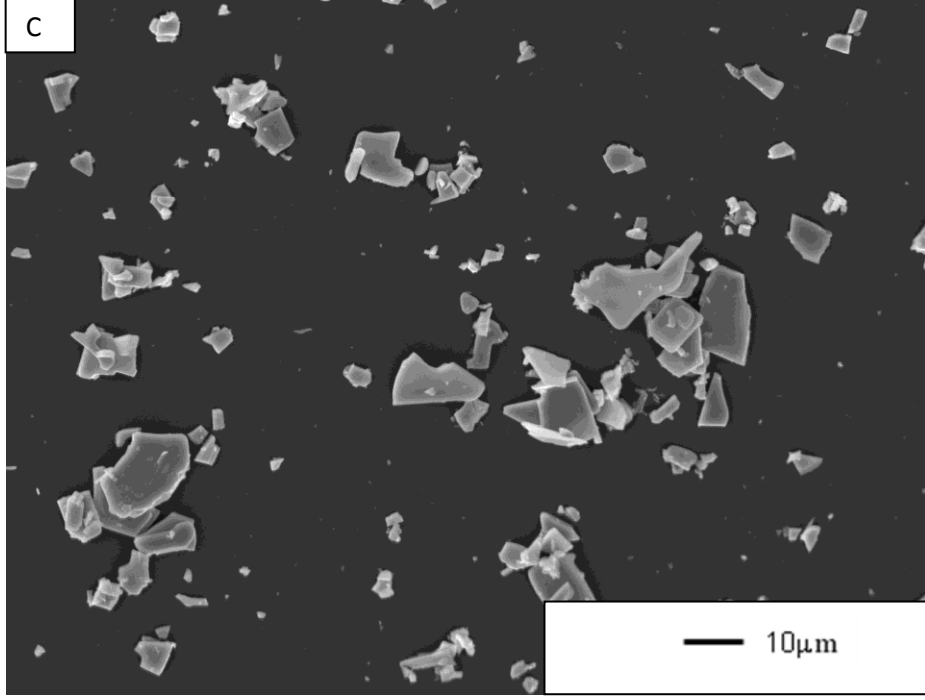


Şekil 6.14. Farklı sürelerde ısıl işlem gören arafaz kompozisyonlarına tane boyutu grafiği.

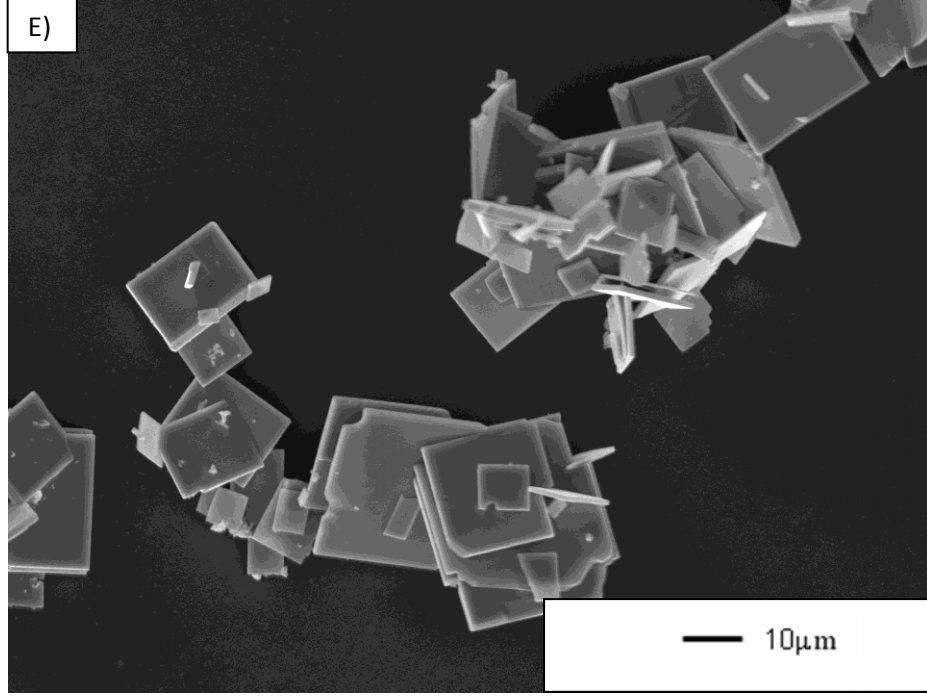
Şekil 6.15’ de SEM analizleri ile arafazlara ait tuz miktarı ile değişen morfolojik gelişimler gözlemlenmiştir. Tuz miktarının azalması plaka şekilli arafaz tozlarının bireysel olarak büyümesini engellemekte, $R= 0.5$ olana dek sistem topaklanmıyıpı göstermektedir. TGG prosesi için en uygun uniform arafaz morfolojisine sahip tozların $R=1$ iken sentezlendiği Şekil 6.15’ den de anlaşılmaktadır.



Şekil 6.15. Farklı tuz miktarları ile ısıtılmış arafaz kompozisyonlarına ait ikincil elektron görüntüleri: A) R:0, B) R:0.25, C) R:0.5, D) R:1, E) R:2 tuz-hammadde oranları ile ısıtılmış arafazlar.

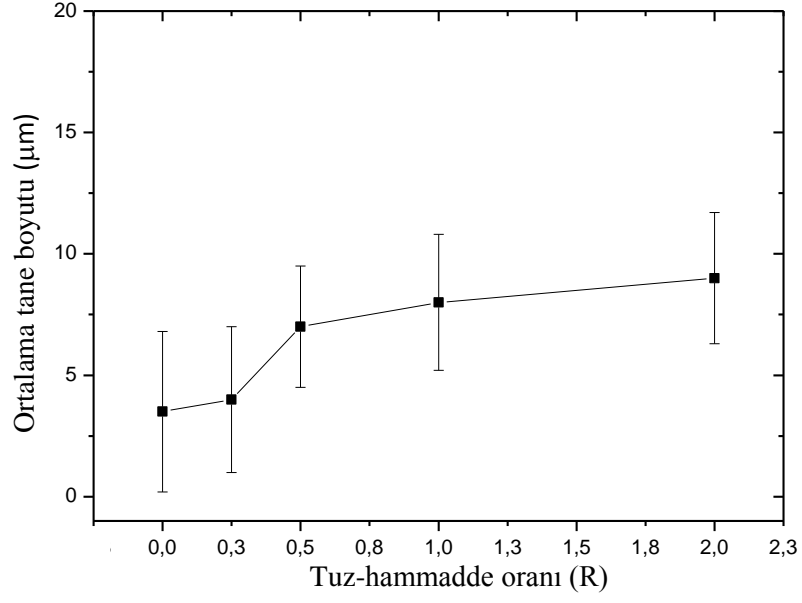


Şekil 6.15. (Devam) Farklı tuz miktarları ile ısıtılmış arafaz kompozisyonlarına ait ikincil elektron görüntüleri: A) R:0, B) R:0.25, C) R:0.5, D) R:1, E) R:2 tuz-hammadde oranları ile ısıtılmış arafazlar.



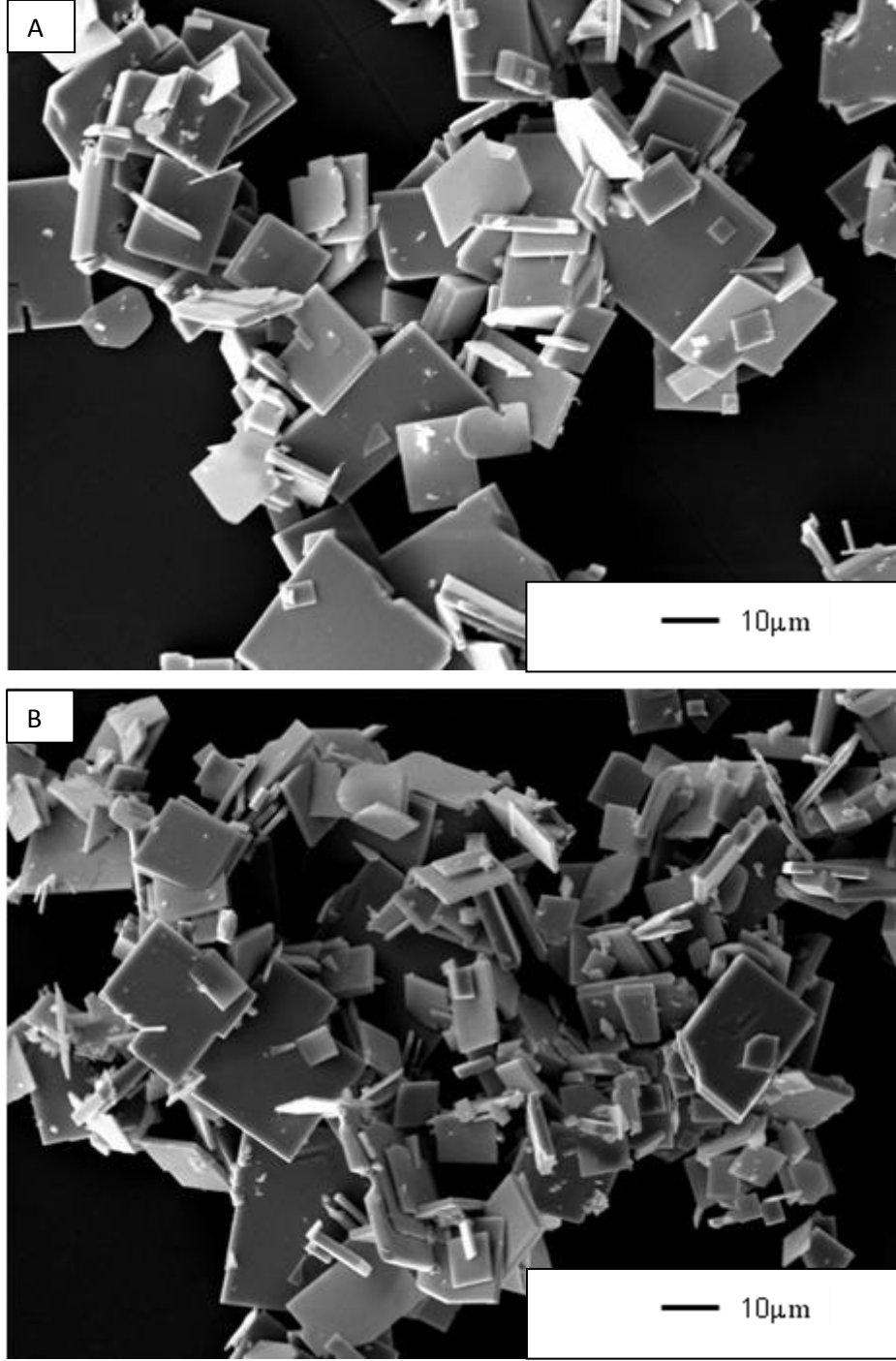
Şekil 6.15. (Devam) Farklı tuz miktarları ile ısıtılmış arafaz kompozisyonlarına ait ikincil elektron görüntüleri: A) R:0, B) R:0.25, C) R:0.5, D) R:1, E) R:2 tuz-hammadde oranları ile ısıtılmış arafazlar.

Şekil 6.16' da ise farklı tuz miktarlarında ısıtılmış arafaz tozlarına ait tane boyut ölçümleri sonrası elde edilen tane boyut grafiği sunulmaktadır. SEM görüntülerinde gözlenen tuz miktarı artışı ile ortalama tane boyutunun 5 µm'den 10 µm'a artışı durumunu tane boyut analizi doğrulamaktadır.

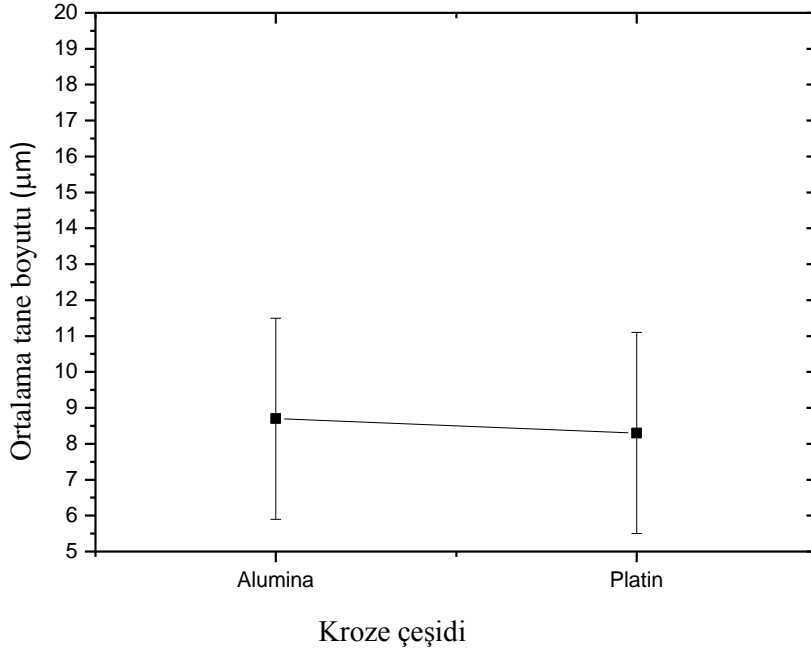


Şekil 6.16. Farklı tuz miktarları ile ısıl işlem gören arafaz kompozisyonlarına ait tane boyut grafiği.

Şekil 6.17 ve 6.18 verileri bize arafaz morfolojisinin kroze farklılığı ile değişmediğini göstermektedir.



Şekil 6.17. Farklı krozelerde ısıt işlem gören arafaz kompozisyonlarına ait ikincil elektron görüntüleri: A) Alumina kroze, B) Platin krozelerde ısıt işlem gören arafazlar.



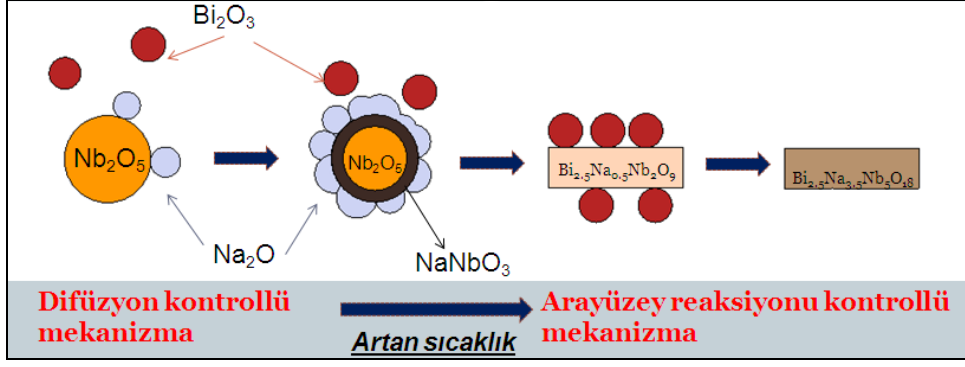
Şekil 6.18. Farklı krozelerde ısıl işlem gören arafaz kompozisyonlarına ait tane boyut grafiği.

6.4. Önerilen Tane Oluşum Modeli

Ergimiş tuz sentezinde taneler ergimiş tuz içerisindeki kütle transferi tarafından oluşur ve büyürler. Reaksiyon sıcaklığı, ergimiş tuz ortamı gibi parametrelerin değiştirilmesi ile birincil tanelerin şekli ve boyutu değiştirilebilmektedir. Ergimiş tuz sentezi metodunda ergimiş tuz içerisinde tane oluşumu ve büyümesi sırasındaki tanecikler arası gerilimler önlenmektedir. Bu nedenle ergimiş tuz metodu büyüme mekanizmasının ve arayüzey davranışlarının araştırılabilmesi yönüyle oldukça uygun bir metottur. Tane büyümesi, difüzyon kontrollü mekanizma ya da arayüzey reaksiyon kontrollü mekanizmalar tarafından açıklanmaktadır. Lifshitz-Slyozov-Wagner (LSW) teorisine göre tane boyutu difüzyon kontrollü mekanizmada zamanın küpü ile orantılıdır; arayüzey reaksiyon kontrollü mekanizmada ise zamanın karesi ile orantılıdır. Bölümün giriş kısmında da bahsedildiği gibi Jackson, difüzyon kontrollü mekanizmada arayüzeyde atomik seviyede bir pürüzlülüğün meydana

geldiğini, arayüzey reaksiyon kontrollü mekanizmada ise pürüzsüz bir arayüzeyin oluştuğunu rapor etmiştir [46]. Cahn ise tane şeklinin büyüme mekanizması tarafından belirlendiğini rapor etmiştir [46]. Cahn'ın çalışması tanelerin difüzyon kontrollü mekanizmada küresel olarak büyüdüğünü, arayüzey reaksiyon kontrollü mekanizmada ise köşeli olarak büyüdüğünü ispatlamıştır. Ardell, difüzyon kontrollü mekanizmada sıvı faz miktarı değişiminin tane büyümesi hızını değiştireceğini açıklamıştır [46]. Tüm bu bilgiler $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ plaka şekilli tozlarının ergimiş NaCl ortamı içerisinde nasıl oluştuğu ve büyüdüğü anlaşılabilmemiz için temel oluşturmaktadır.

Sıcaklığa bağlı olarak gerçekleştirilen $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ sentezi deneylerinin karakterizasyon sonuçlarında 750-850°C gibi düşük sıcaklıklarda NaNbO_3 ve $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$ fazlarının ilk oluşan fazlar olarak gözlemlenmesi, yine anılan sıcaklıklarda 0.5 µm boyutlarında eşeksenli taneciklerin sistemde yer almaları, Borg ve arkadaşlarının ön gördüğü $((\text{Bi}_2\text{O}_2)[(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{m-1.5})\text{Nb}_m\text{O}_{3m+11}])$ formülündeki m değerinin artmasıyla NaNbO_3 fazından $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ fazına geçişin zor olduğu durumunu ispatlamaktadır. Bu verilerle Ishida ve arkadaşlarının $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ taneciklerinin ergimiş tuz ortamındaki oluşumları için öngördükleri oluşum mekanizmasına [49] benzer bir oluşum mekanizması Şekil 6.18' de olduğu gibi $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ tozlarının ergimiş tuz ortamındaki oluşumları için öngörülebilir. Öngörülen $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ tanecik oluşum mekanizmasında ilk olarak Nb_2O_5 ve Na_2CO_3 'ün bozunmasından sonra meydana gelen Na_2O reaksiyona girerek eşeksenli NaNbO_3 fazını oluşturmaktadır. Daha sonra Bi_2O_3 difüzyonlarının da etkisiyle, oluşması $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{2.5}\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ (m=4)'e göre daha kolay olan, $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$ (m=2) fazı oluşmakta ve sisteme girilen yeterli enerji ile nihai $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ tozları Oswald irileşmesi ile 10-20 µm boyutlarında sentezlenebilmektedir. Ayrıca yukarıda bahsedilen bilgiler ışığında düşük sıcaklıklarda gözlemlenen ilk 0.5 µm boyutlu eş ekstenli taneciklerin difüzyon kontrollü mekanizma ile daha sonra sıcaklığın artması ile 10-20 µm plaka şekilli tozların ise ara yüzey reaksiyonu kontrollü mekanizma ile oluştuğu anlaşılmaktadır.



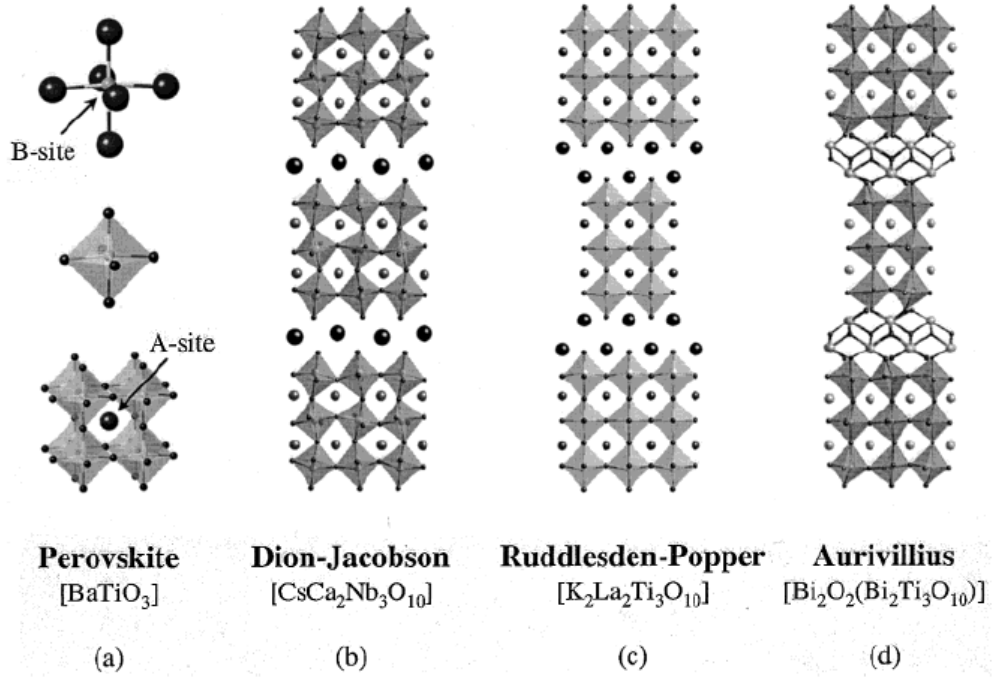
Şekil 6.19. $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ taneciklerinin ergimiş tuz ortamında sıcaklığa bağlı öngörülen oluşum mekanizması.

6.5. Genel Değerlendirme

$\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ arafaz üretim koşulları değerlendirildiğinde faz gelişimi ve kullanılan alumina kroze ömrü açısından en uygun sıcaklığın 1100°C olduğu anlaşılmaktadır. 1050°C ısı işlem sıcaklığı ile birlikte istenen $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ fazı elde edilse de TGG prosesi için istenen 5-25 μm tane boyutları belirlenen 5 saatlik ısı işlem süresinde en uygun şekilde 1100°C 'de elde edilmiştir. Arafaz üretiminde uygulanacak 5 saatlik ısı işlem süresinin Oswald irileşmesi prosesine uygun zamanın verilerek daha dar tane boyut dağılımlı tozların elde edilmesi açısından en uygun süre olduğu, tane boyut ölçümleri ve SEM incelemeleri sonrası anlaşılmıştır. Arafaz üretiminde ergimiş tuz ortamı olarak kullanılan NaCl miktar oranı ele alındığında istenen tane boyut ve dağılımlarında, aglomerasız, bireysel tanelerin en uygun şekilde hammadde miktarının %100'ü olacak şekilde tuz kullanılması ile elde edildiği anlaşılmaktadır. Belirlenen bu ısı işlem ve eriyik ortam koşullarında platin krozenin alumina krozeyle avantaj oluşturacak ısı iletim vb. özellikler göstermemesi, üretimlerde alumina krozelerin rahatlıkla kullanılabilceğini göstermektedir. Ayrıca gerçekleştirilen kimyasal karakterizasyonlarda alumina krozenin arafaz saflığına olumsuz etkilerine de rastlanmamıştır.

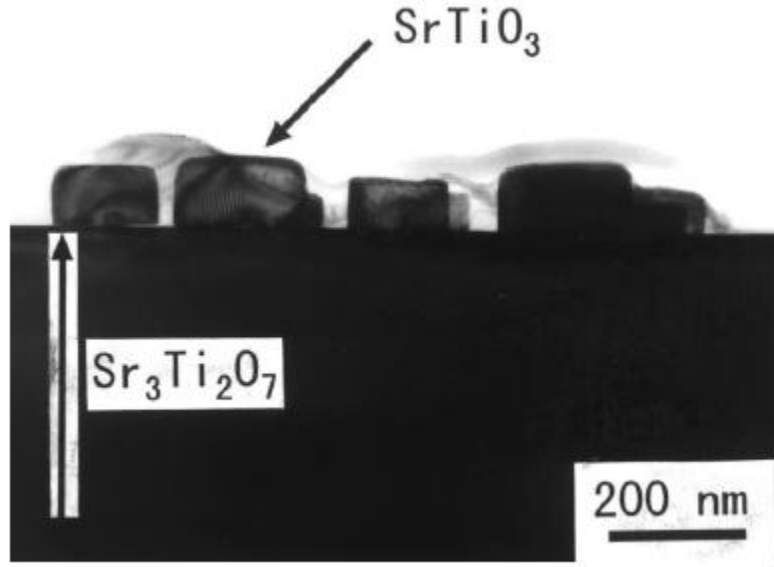
7. İKİNCİ BASAMAK TOPOKİMYASAL DÖNÜŞÜM REAKSİYONU İLE ARAFAZDAN PLAKA ŞEKİLLİ NaNbO_3 TOZLARINA GEÇİŞ

Birçok katı hal reaksiyonunda yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyulmasının nedeni difüzyonun hız sınırlayıcı olmasıdır [27]. Yüksek sıcaklık reaksiyonlarının neden olabileceği bazı dezavantajları önlemek amacıyla yüksek sıcaklık katı hal reaksiyonlarına alternatif olarak daha düşük reaksiyon sıcaklıklarının yeterli olduğu, kimyasal ve fiziksel özelliklerin daha kolay kontrol edilebildiği topokimyasal dönüşüm reaksiyonları geliştirilmiştir. Topokimyasal dönüşüm reaksiyonu ile ilk üç boyutlu perovskit malzemenin üretilmesi, hidrat katman yapılı $\text{H}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ bileşiğinin dehidrasyonu ile hatalı yapıdaki $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ perovskit malzemesinin elde edilmesi ile gerçekleştirilmiştir. $\text{H}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ malzemesindeki katmanlı yapıdaki yük dengesinin dehidrasyon reaksiyonları ile bozulmasıyla A- bölgesi hatalı $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ perovskiti elde edilmiştir [57]. A- bölgesi hatalı bu malzeme iyon iletkenleri ve dielektrik uygulamaları gibi elektriksel uygulamalar için önemlidir [60]. Schaak ve ark. ise indirgenme reaksiyonları ile hatasız perovskitlerin sentezlenebileceğini göstermişlerdir. Çalışmalarında $\text{AEu}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ genel formülüne sahip Dion – Jacobson bileşiklerinden E^{3+} ’dan E^{2+} ’ye indirgeme ile $\text{AEu}_2\text{Ti}_3\text{O}_3$ perovskitlerini elde etmişlerdir. Topokimyasal dönüşüm reaksiyonları ile elde edilen perovskit malzeme ve bu perovskitlerin elde edilmesinde kullanılan farklı yapıdaki arafazlara ait örnek yapı gösterimleri Şekil 7.1’ de gösterilmektedir [61].



Şekil 7.1. Bazı perovskit ve tabakalı perovskit (arafaz) yapılarına ait gösterimler a) Perovskit birim hücredeki köşe paylaşımli BO₆ oktahedrası b) Dion - Jacobson, c) Ruddlesden- Popper, d) Aurivillius tabakalı perovskitleri [61].

Yukarıda belirtilen yarı kararlı kompozisyonların düşük sıcaklıklarda elde edilmesine yönelik gerçekleştirilen topokimyasal dönüşüm reaksiyonlarının uygulama alanları son on yılda genişletilerek morfoloji kontrollü perovskitlerin üretilmesi için de kullanılmışlardır [57]. Anizometrik perovskit toz üretimi amacıyla topokimyasal reaksiyonları Watari ve ark. SrTiO₃ kompozisyonu için kullanmışlardır. Watari ve ark. çalışmalarında Ruddlesen – Popper fazındaki Sr₃Ti₂O₇ arafazını kullanmışlar, arafazın TiO₂ ile birlikte KCl eriyiği içerisinde reaksiyonuyla, (001) yönlü tabular SrTiO₃ sentezlemişlerdir. Dönüşüm süresince SrTiO₃ fazının Sr₃Ti₂O₇ arafazının (001) yüzeylerinde çekirdeklendiği ve içeriye doğru arafazı tüketerek büyüdüğü anlaşılmıştır [13]. Çekirdek- kabuk yapısı (core-shell) olarak da adlandırılan bu oluşum şekline ait geçirimli elektron mikroskobu görüntüsü Şekil 7.2’ de gösterilmektedir [62].

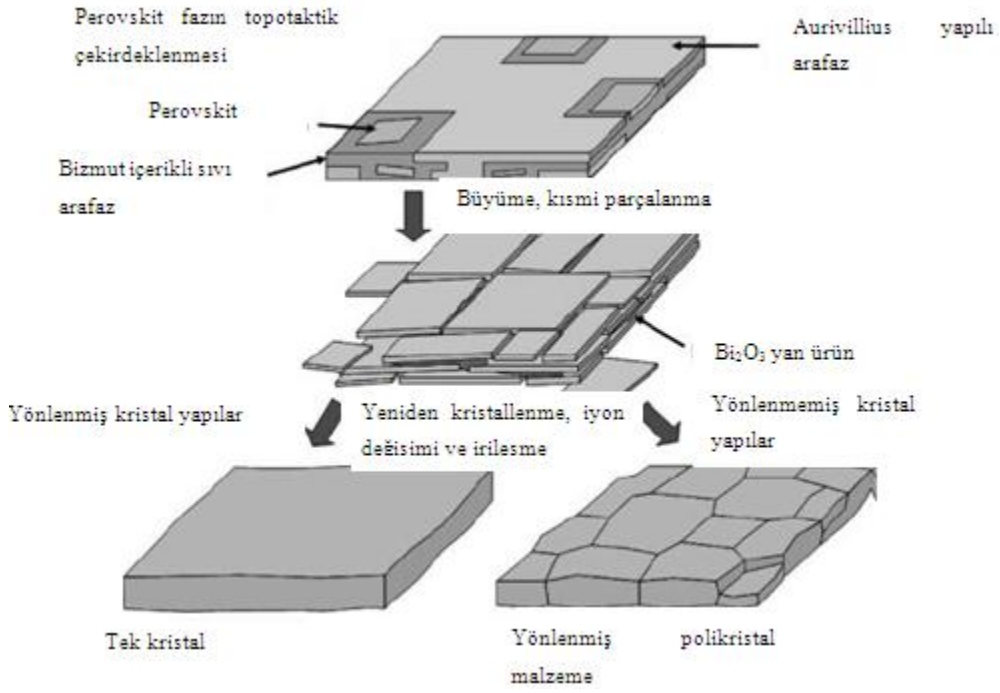


Şekil 7.2. SrTiO₃ perovskitinin Sr₃Ti₂O₇ arafazı üzerinde topokimyasal dönüşüm reaksiyonları ile çekirdek-kabuk yapısında büyümesini gösteren geçirimli elektron mikroskobu görüntüsü [62].

Aurivillius yapıdaki $[\text{Bi}_2\text{O}_2^{2-}(\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1})^{2+}]$ kompozisyonların arafaz olarak kullanılması durumunda ise yukarıda SrTiO₃ perovskitinin dönüştüğü Ruddlesen – Popper fazdan farklı olarak, perovskit faza dönüşüm daha karmaşık bir şekilde sadece yüzeylerde değil arafazdaki birden çok çekirdeklenme bölgesi üzerinde gerçekleşmektedir [57]. Aurivillius fazlar dönüşüm için kullanıldığında bu fazların sahip olduğu Bi₂O₂ tabakalar hedef perovskit ile bütünleşmiş halde bulunmadığından bu tabakaların topokimyasal dönüşüm reaksiyonları sırasında sistemden yan ürün olarak uzaklaştırılması gerekmektedir. Aurivillius fazlardaki anılan karmaşık duruma karşın bu arafaz malzemeleri yüksek aspekt oranına sahip plaka şekilli perovskitlerin sentezlenmesi için ideal başlangıç malzemeleridir. Aurivillius fazlardaki yapısal anizotropi, yüksek derecede anizotropik büyüme hızlarına neden olmakta ve büyüme $\{001\}$ düzlemine dik olacak şekilde hızlı bir şekilde meydana gelmektedir. Buna ek olarak topokimyasal reaksiyonların ergimiş tuz ortamı içinde gerçekleştirilmesi ile plaka tozlar birbirinden ayrı olacak şekilde büyüebilmekte ve hızlı reaksiyon kinetikleri elde edilebilmektedir.

Poterale ve ark. plaka şekilli Bi_{2.5} Na_{3.5}Nb₅O₁₈, PbBi₄Ti₄O₁₅ ve BaBi₄Ti₄O₁₅ Aurivillius yapılarındaki arafazlardan NaNbO₃, PbTiO₃ ve BaTiO₃

perovskitlerine topokimyasal dönüşüm reaksiyonlarını incelemişler ve bu dönüşümler için Şekil 7.3' de gösterilen modeli oluşturmuşlardır. Poterala ve ark.'nın oluşturduğu bu model iki aşamalı bir modeldir. İlk aşamada arafaz tozu üzerinde birden çok topotaktik çekirdeklenme bölgesi oluşmaktadır. Çekirdeklenme topokimyasal olsa da büyüyen perovskit kristaller arafaz ile epitaksiye sahip değildirlir ve ana Aurivillius yapısından az da olsa farklı yönde yönelmişlerdir. Bu farklı yönlü yapılar arasında Bi_2O_3 esaslı sıvı bir faz, dönüşüm reaksiyonunun yan ürünü olarak sınır fazı şeklinde bulunmaktadır. Tüm topokimyasal dönüşümlerde kısmi olarak dönüşmüş mikrokristallerde pul pul ayrılma görülmekte ve bu epitaksi eksikliğine ve pul pul ayrılma olayına bağlı olarak orijinal mikrokristal, yönelmiş bir perovskit fazlı agregata ile yer değiştirmektedir. Topokimyasal dönüşüm reaksiyon modelinin ikinci aşamasında birinci aşamada yönelen kristaller tekrar kristallenmekte ve yoğun perovskit fazlı plakaları oluşturmak üzere yoğunlaşmaktadırlar. Bu yoğunlaşma aşaması kısa sürede meydana gelen faz dönüşümünün tersine 2-6 saatleri alan uzun süreli bir aşamadır [57].

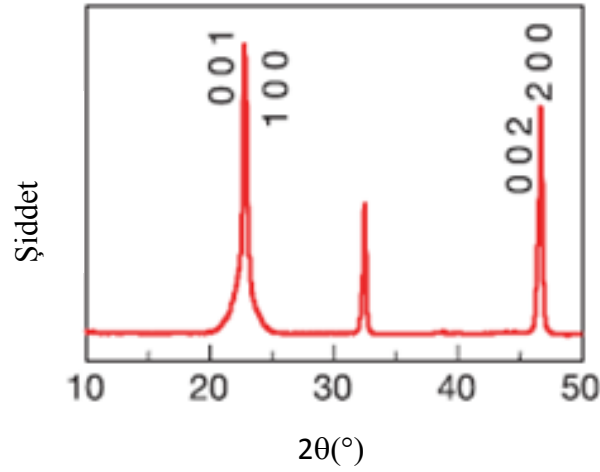


Şekil 7.3. Aurivillius fazlardan perovskit fazlara topokimyasal dönüşüm reaksiyonlarını açıklayan şematik model [57].

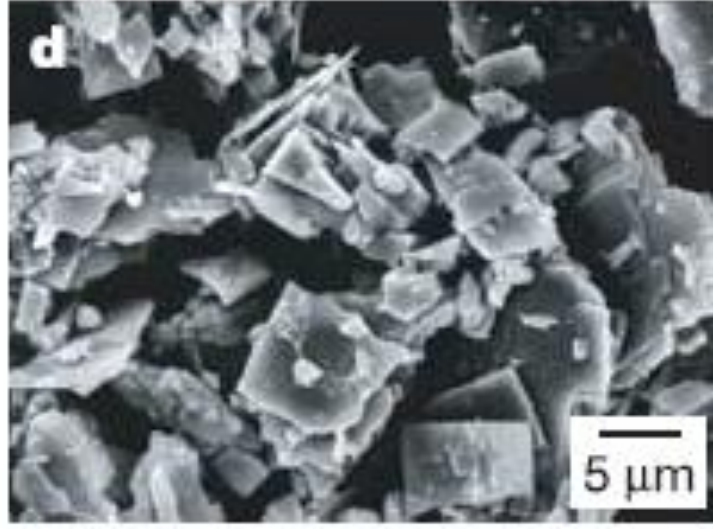
Topokimyasal reaksiyonlarda sentezlenen perovskit plakalar polikristalin ya da tek kristal olabilirler. Bu durumu birinci aşamada meydana gelen kısmi dönüşmüş parçalar arasındaki dizilimdeki sapmanın derecesi ve tekrar kristallenme için verilen zaman belirlemektedir. Poterala ve ark.'nın oluşturduğu model ile oluşum mekanizmaları açıklanan topokimyasal dönüşüm reaksiyonu metodu anizometrik çekirdeklerin üretilmesinde kullanılan en pratik sentez metodudur. Bu sentez metodunun uygun arafaz kompozisyonlarına optimizasyonu sağlanmış reaksiyon koşulları ile birlikte uygulanması ile SrTiO_3 [15], BaTiO_3 [31], $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ [63], PbTiO_3 [64], KNbO_3 [65], CaTiO_3 [66] ve NaNbO_3 [7] gibi perovskit malzemeler sentezlenmiştir.

Aurivillius yapıya sahip $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ arafaz tozlarından plaka şekilli NaNbO_3 tozlarının topokimyasal dönüşüm reaksiyonuyla üretilmesinde Saito ve ark.'nın sodyum niyobata dönüşüm için yeterli miktarda Na_2CO_3 kullandıklarını [7], reaksiyonu platin kroze içerisinde 8 saat süreyle gerçekleştirdiklerini [33], bunun haricinde kullanılan Na_2CO_3 miktarı, farklı sıcaklık ve ısıl işlem süreleri, farklı krozelerin reaksiyona etkilerini vb. proses değişkenlerinin üretilen NaNbO_3 tozlarına etkilerini incelememiş oldukları görülmektedir. Saito ve ark.'nın

sentezledikleri NaNbO_3 plaka şekilli tozlarının XRD analizinden aldıkları sonuca göre tek faz perovskit olduğunu rapor etmişler (Şekil 7.4), ancak sentezlenen NaNbO_3 çekirdeklerinin ayrıntılı kimyasal (elementel) karakterizasyonu hakkında bilgi vermemişlerdir. Bu durumda $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ tozlarının kristal yapısı düşünüldüğünde arafazın sahip olduğu pseudo-perovskit tabakalar, Bi_2O_2 tabakalarının tamamen sistemden uzaklaştırılması durumunda XRD paterninde sadece perovskit piklerini almamızı sağlayacaktır. Ancak anılan patern nihai üründe ne kadar bizmut yer aldığı bilgisini vermeyecektir. Bu nedenle elde edilen nihai plaka şekilli NaNbO_3 tozlarının sahip olduğu bizmut safsızlığını takip edebilmek için XRF gibi kimyasal (elementel) analizlerin gerçekleştirilmesi gerekmektedir. Ayrıca Saito ve ark.'nın sentezledikleri plaka şekilli NaNbO_3 tozlarının Şekil 7.5'deki gibi $0.5 \mu\text{m}$ kalınlığında $10\text{-}15 \mu\text{m}$ boyutlarında olduğunu rapor etmişler; toz kalınlığı ve boyutlarının hangi proses değişkenlerinden nasıl etkilendiği bilgisini vermemişlerdir.

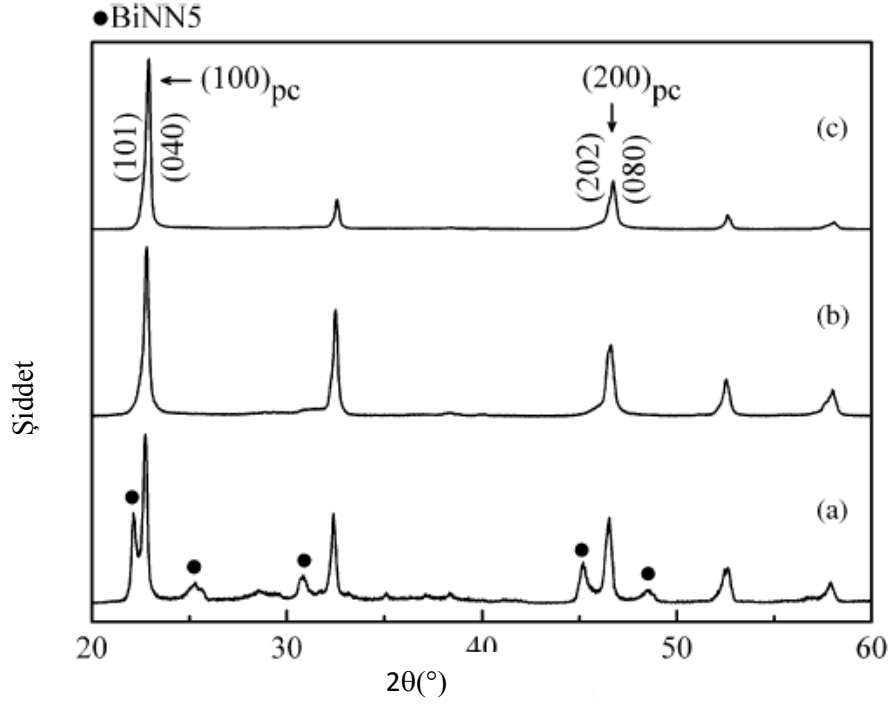


Şekil 7.4. Saito ve ark sentezlediği plaka şekilli NaNbO_3 tozlarına ait XRD analizi sonucu [7].



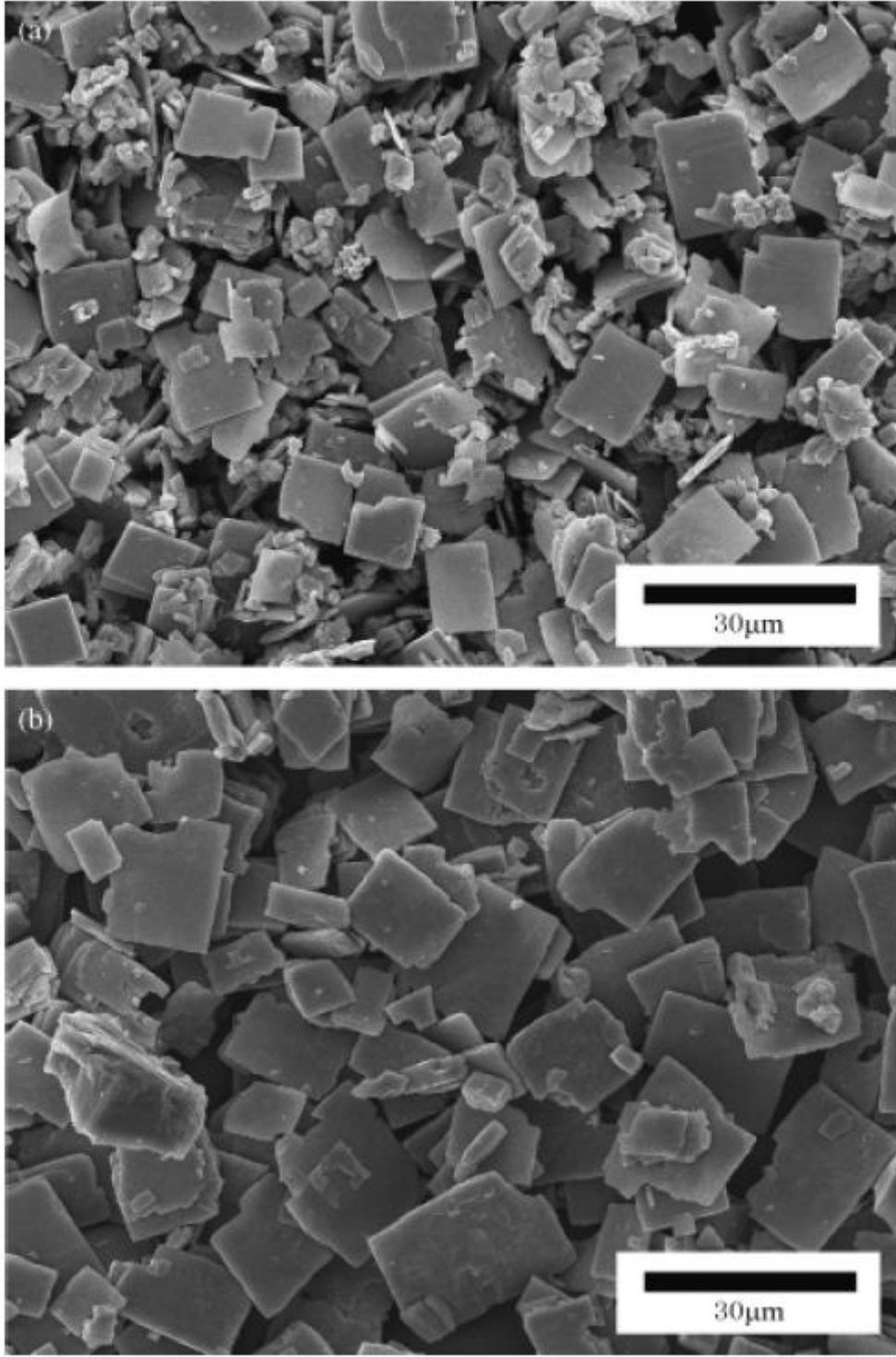
Şekil 7.5. Saito ve ark. sentezlediği plaka şekilli NaNbO_3 tozlarına ait ikincil elektron görüntü fotoğrafı [7].

Yongke ve ark. ise çalışmalarında $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ arafazını kullanarak topokimyasal dönüşüm reaksiyonu ile plaka şekilli NaNbO_3 tozlarına geçişte iki boyutlu perovskit tabakalar arasındaki $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ tabakalarının sahip olduğu kovalent bağın zayıf olması nedeniyle önce bu $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ tabakalarının uzaklaştığını rapor etmişlerdir. Uzaklaşan bu tabakaların Bi_2O_3 yan ürününü oluşturduğunu daha sonra Na_2CO_3 hammaddesinden gelen Na^+ iyonlarının latis içerisine çözüldüğünü ve perovskit yapı içinde fazladan kalan Bi^{3+} iyonu ile yer değiştirdiğini açıklamışlardır [10]. Yongke ve ark. topokimyasal dönüşüm için 950°C ve 4 saat ısıtma süresini uygulamışlardır. Dönüşüm için teorik arafaz - Na_2CO_3 mol oranını 1:0.75 olarak kullandıklarında Şekil 7.6' da görüldüğü gibi saf NaNbO_3 elde edememişler, kütlece %10 daha fazla Na_2CO_3 kullandıklarında saf NaNbO_3 elde edebilmişlerdir [10].



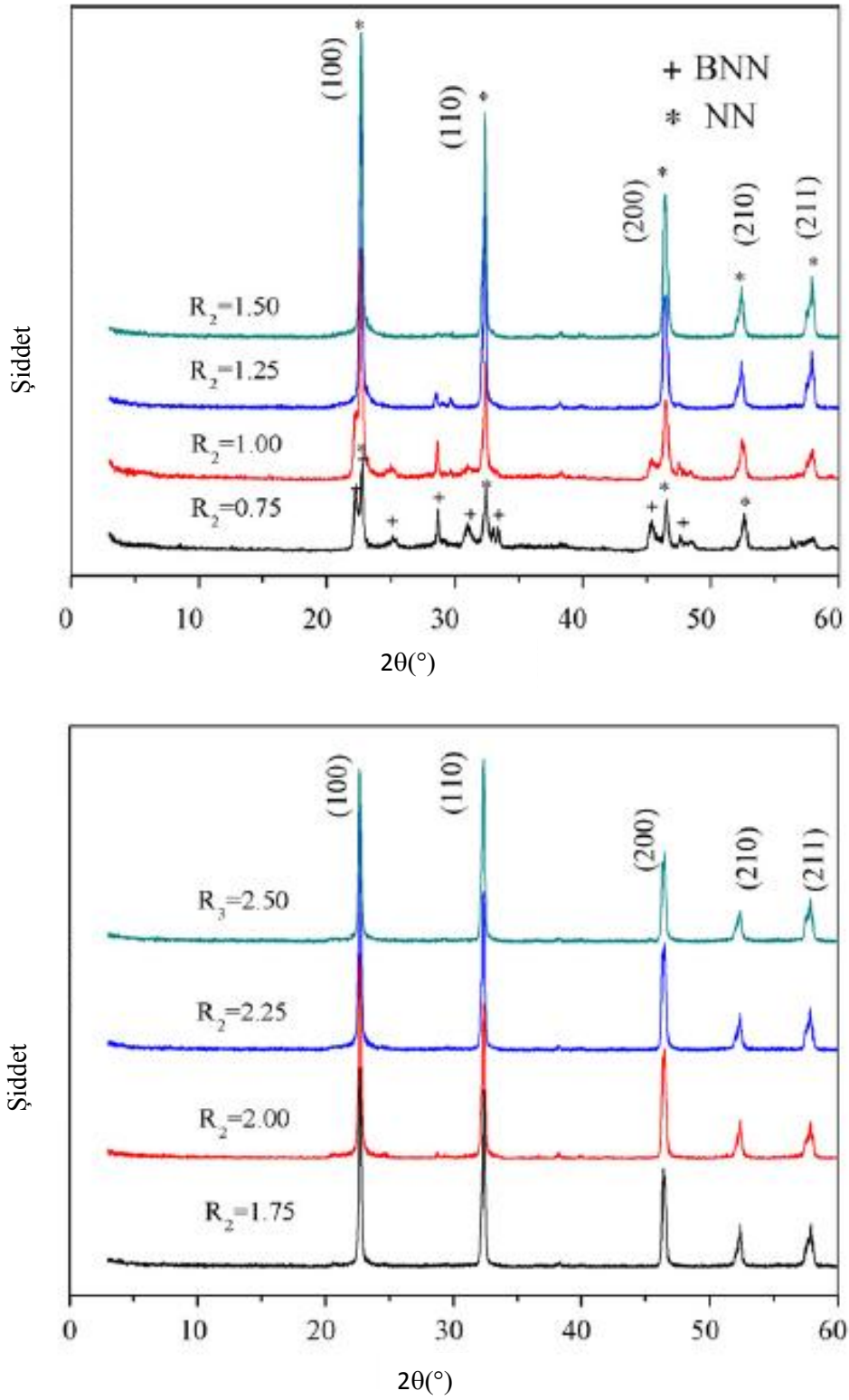
Şekil 7.6. Yongke ve ark farklı a) 0.75, b)0.85, c)0.95 Na_2CO_3 – arafaz mol oranları ile sentezledikleri NaNbO_3 tozlarına ait XRD analizi sonuçları [10].

Yongke ve ark. $10^\circ\text{C}/\text{d}$ ısıtma hızı uyguladıklarında dönüşüm sırasında hızlı Bi_2O_3 uzaklaşmasına bağlı olarak arafaz tozlarının parçalandığını, 850°C ' den sonra $1^\circ\text{C}/\text{d}$ ısıtma hızı uyguladıklarında ise arafaz morfolojisinin korunduğunu ve böylece parçalanmamış NaNbO_3 tozları elde ettiklerini rapor etmişlerdir [10]. Yongke ve ark.'nın dönüşüm hızının morfolojiye etkisi çalışmalarının sonucu Şekil 7.7' de sunulmaktadır.



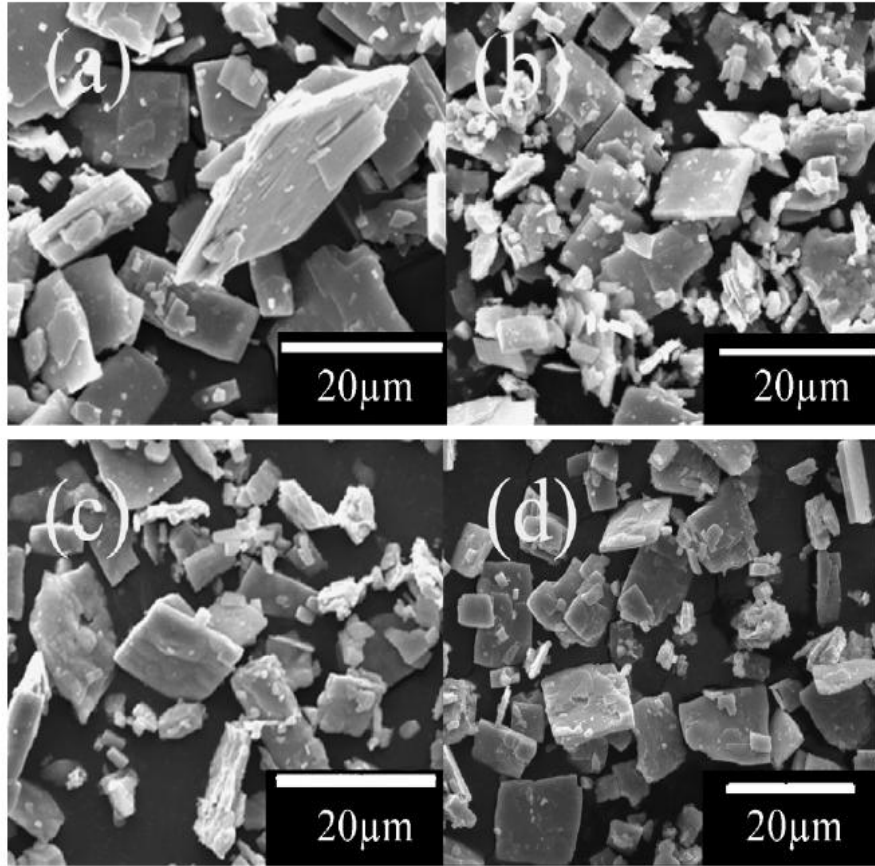
Şekil 7.7. Yongke ve ark dönüşüm hızının morfolojiye etkisi çalışmalarının sonucu olarak farklı morfolojilerde elde ettikleri NaNbO_3 tozlarına ait ikincil elektron görüntüleri, a) $10^\circ\text{C}/\text{d}$ ısıtma hızı, b) 850°C ' den sonra $1^\circ\text{C}/\text{d}$ ısıtma hızı [10].

Yunfei ve ark. çalışmalarında $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ arafazı ile Na_2CO_3 'ı topokimyasal dönüşüm reaksiyonu için 1:0.75, 1:1, 1:1.25, 1:1.5, 1:1.75, 1:2, 1:2.25, 1:2.5 mol oranlarında kullanmışlardır. NaCl tuzunu ise 1.5:1 tuz-hammadde oranını kullanarak sisteme eklemişlerdir. Şekil 7.8' de Yunfei ve ark. 975°C ' de farklı $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ mol oranları ile gerçekleştirdikleri NaNbO_3 sentezlerinin XRD analizi sonuçları gösterilmektedir. 0.75 oranının kullanıldığı dönüşüm reaksiyonu ürününden hem arafaz hem de NaNbO_3 pikleri elde edilmiş, tek faz NaNbO_3 sentezlenememiştir. $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ oranının artması ile arafaz piki ortadan kalkarak tek faz NaNbO_3 tozları sentezlenebilmiştir [11].



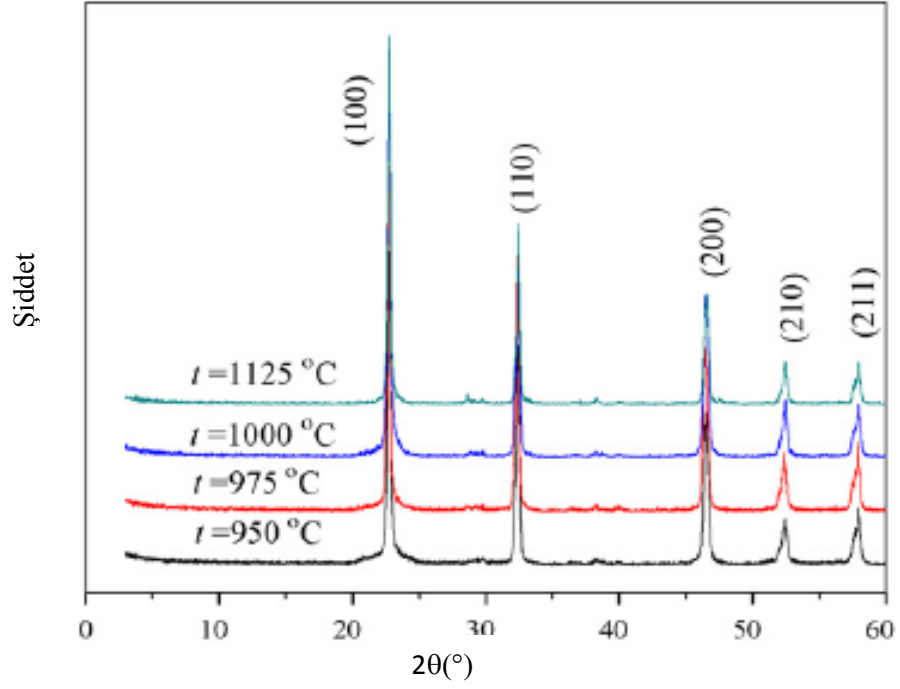
Şekil 7.8. Yunfei ve ark'.nın 975°C' de farklı $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ mol oranları ile gerçekleştirdikleri NaNbO_3 sentezlerinin XRD analizi sonuçları (R: $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ mol oranları) [11]

Şekil 7.9’ da 975°C’ de farklı $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ mol oranları ile gerçekleştirilen NaNbO_3 sentezlerinin ikincil elektron görüntüleri sunulmaktadır. 0.75:1 mol oranında plakaların düz yüzeyli olduğu, 0.75 oranından sonraki artışlarda plaka yüzeylerinin engebeli olduğu görülmektedir.



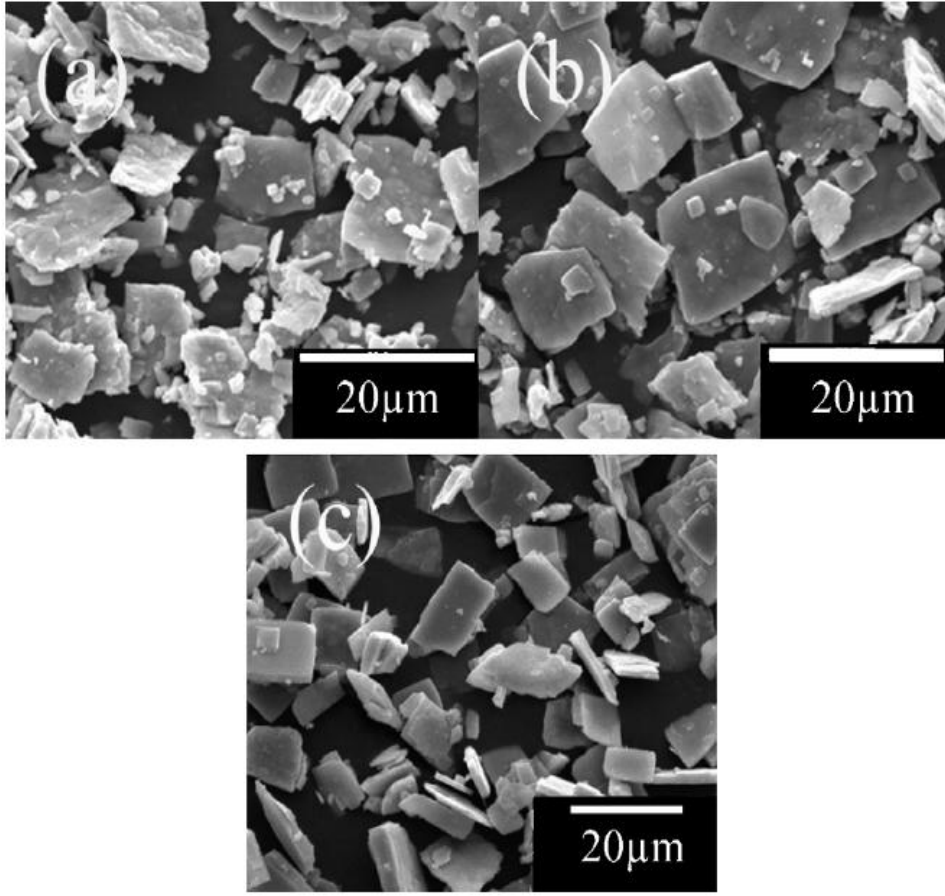
Şekil 7.9. Yunfei ve ark.’nın 975°C’ de farklı $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ mol oranları ile gerçekleştirdikleri NaNbO_3 sentezlerine ait ikincil elektron görüntüleri: a)0.75, b)1.00, c)1.5, d) 1.75 [11].

Şekil 7.10’da $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ mol oranının 1.5 olduğu koşulda farklı sıcaklıklarda sentezlenmiş NaNbO_3 tozlarına ait XRD analizi sonuçları gösterilmektedir. Tüm sıcaklıklarda tozların tek faz olarak (h00) yönünde yönlendiği görülmektedir [11].



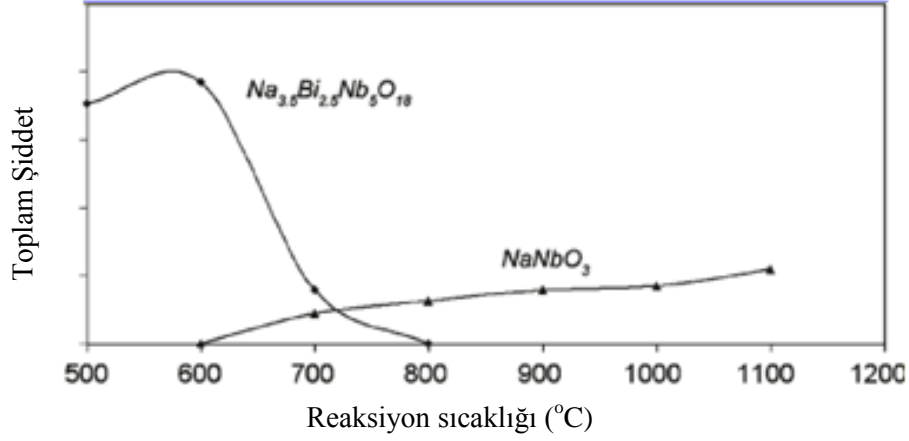
Şekil 7.10. $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ mol oranının 1.5 olduğu koşulda farklı sıcaklıklarda sentezlenmiş NaNbO_3 tozlarına ait XRD analizi sonuçları [11].

Şekil 7.11’de $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ mol oranının 1.5 olduğu koşulda 950°C , 975°C ve 1000°C ’ de sentezlenmiş NaNbO_3 tozlarına ait ikincil elektron görüntüleri gösterilmektedir. Yunfei ve ark. çalışmalarındaki SEM görüntülerine dayanarak arafaz morfolojisine benzer büyük plakaların ve az miktarda küçük partiküllerin bir arada olduğu ve sıcaklığa bağlı olarak morfolojinin değişmediğini rapor etmişlerse de [11] $950 - 1000^\circ\text{C}$ arasında plakaların farklı morfolojilerde oldukları görülmektedir. 950°C ’de sentezlenen plakalarda fazla miktarda olan küçük partiküllerin sıcaklık yükseldikçe azaldıkları ve 1000°C ’de yok oldukları gözlemlenmektedir.



Şekil 7.11. $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ mol oranının 1.5 olduğu koşulda 950°C , 1000°C ve 975°C 'de sentezlenmiş NaNbO_3 tozlarına ait ikincil elektron görüntüleri: a) 950°C , b) 1000°C , c) 975°C [11].

Poterala ve ark. topokimyasal dönüşüm reaksiyonu için $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ arafazını Na_2CO_3 ile NaCl eriyiği içerisinde 975°C ' de reaksiyona sokmuşlardır. Reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak arafaz ve NaNbO_3 tozlarının XRD paternlerindeki pik şiddet değişimini Şekil 7.12'deki gibi rapor etmişlerdir. Buna göre 800°C ' ye kadar tam dönüşümün gerçekleşmediği anlaşılmaktadır [57].



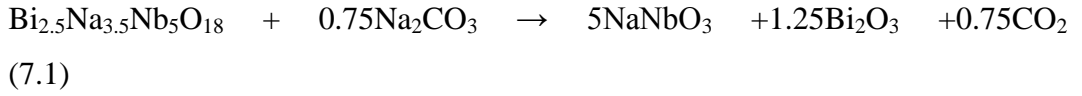
Şekil 7.12. Reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak arafaz ve NaNbO₃ tozlarının XRD paternlerindeki pik şiddet değişimi [57].

Literatürde görüldüğü gibi plaka şekilli NaNbO₃ tozlarının üretimini etkileyecek proses değişkenlerinin kapsamlı olarak gözlemlenmesi ve bu parametrelerin tozların fiziksel ve kimyasal özellikleri üzerindeki etkilerinin belirlenmesi ile bu parametrelerin optimizasyonu gerçekleştirilebilir, bu optimizasyonlarla plaka şekilli NaNbO₃ tozlarının endüstriyel boyutta üretilmesi sağlanabilir. Ayrıca proses değişkenlerinin toz özellikleri üzerindeki etkilerinin araştırılması topokimyasal dönüşüm reaksiyonları ile ilgili bilimsel anlayışın gelişmesine de önemli katkılar sağlayacaktır. Bu nedenle NaNbO₃ tozlarının sentezinde incelenecek proses parametreleri aşağıdaki gibi belirlenmiştir:

- Na₂CO₃ – arafaz mol oranı,
- Isıl işlem sıcaklığı,
- Isıl işlem süresi,
- Tuz miktarı,
- Kroze çeşidi ve
- Arafazın bizmut içeriği etkisi.

7.1. Deneysel Çalışmalar

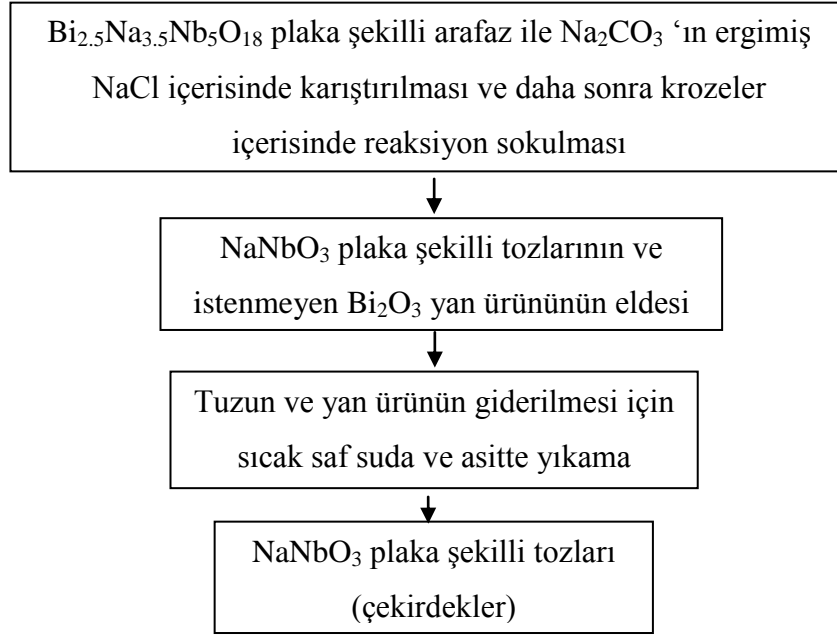
Deneysel çalışmalarda topokimyasal dönüşümde arafaz olarak kullanılan $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ tozları, $R=1$ oranındaki NaCl tuzu ile birlikte alumina krezelerde 1100°C 'de 5 saat süreyle sentezlenmişlerdir. Plaka şekilli NaNbO_3 tozlarının sentezlenmesinde kullanılan topokimyasal dönüşüm reaksiyonu Eşitlik 7.1 ile ifade edilmektedir.



Topokimyasal dönüşüm reaksiyonlarına Na_2CO_3 – arafaz mol oranının etkisini incelemek amacıyla Eşitlik 7.1'de olduğu gibi öncelikle 0.75 oranında Na_2CO_3 , arafaza eklenmiş ve bu oranın yanı sıra 0.85, 0.95, 1, 1.1, 1.2 mol oranları kullanılarak reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Her bir topokimyasal dönüşüm reaksiyonu, $R=1$ oranında eklenen NaCl tuzu içerisinde 950°C 'de 5 saat süreyle gerçekleştirilmiştir. Na_2CO_3 – arafaz mol oranının incelenmesi Na^+ miktarının ortamda oluşacak Na^+ derişim farkı ile difüzyon yoğunluğunu belirlemesi ve Bi^{3+} ile verimli bir şekilde yer değiştirmenin gerçekleştirileceği sistemin belirlenmesi açısından önemlidir. Isıl işlem sıcaklığının etkisini incelemek amacıyla topokimyasal reaksiyonlar, Na_2CO_3 – arafaz mol oranının 1.1 olarak belirlendiği sistemlere, $R=1$ oranında NaCl tuzu eklenmesiyle, alumina krezelerde 850°C , 900°C , 950°C , 1000°C ve 1050°C 'de 5 saat süreyle gerçekleştirilmiştir. Isıl işlem sıcaklığı reaksiyon termodinamiklerini ve kinetiğini belirleyici bir parametredir ve istenen fazın oluşumunda önemli bir role sahiptir. Reaksiyon kinetiklerini belirlemek amacıyla ısı işlem süresinin etkisini incelemek için her bir deneyde Na_2CO_3 – arafaz mol oranı 1.1 olarak belirlenmiş, $R=1$ oranında NaCl tuzu eklenmiş, reaksiyonlar 950°C 'de 5, 30, 60, 120 ve 480 dakika sürelerle alumina krezeler içerisinde gerçekleştirilmiştir. Difüzyon mesafelerini belirleyici role sahip tuz miktarının etkisini incelemek amaçlı olarak ise Na_2CO_3 – arafaz mol oranının 1.1 olarak belirlendiği sistemlere, $R=0$, $R=0.5$, $R=1$ ve $R=2$ oranlarında NaCl tuzu eklenmiş, reaksiyonlar alumina krezeler içerisinde 950°C '

de 5 saat süreyle gerçekleştirilmiştir. Sahip olacakları farklı ısıl iletkenlik katsayıları gibi özelliklerin etkilerini incelemek amacıyla ikinci basamak deneyleri alumina ve platin krezeler olmak üzere farklı krezelerde de gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerde Na_2CO_3 – arafaz mol oranının 1.1 olarak belirlendiği sistemlere, $R=1$ oranlarında NaCl tuzu eklenmiş, reaksiyonlar 950°C ' de 5 saat süreyle gerçekleştirilmiştir. Literatürde şimdiye kadar hiç incelenmemiş olan arafaz bizmut içeriğinin etkisini incelemek amacıyla $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ arafaz tozlarının üretiminde gerçekleştirilen Bi_2O_3 , Nb_2O_5 ve Na_2CO_3 hammaddelerinin tartımında stokiometrik oranlara ek olarak kütlece %1, %2, %3 ve %4 fazla Bi_2O_3 içeriği uygulanmıştır. Farklı oranlarda bizmut içeriği ile hazırlanan hammaddeler yine $R=1$ oranındaki NaCl tuzu ile birlikte alumina krezelerde 1100°C 'de 5 saat süreyle sentezlenmişlerdir. Bu Bi_2O_3 oranları ile endüstriyel üretim reçetelerinde de uygulanabilecek en az ve en yüksek Bi_2O_3 miktarlarının belirlenebilmesi hedeflenmiştir. Farklı bizmut içerikli arafazlardan topokimyasal reaksiyonlar Na_2CO_3 – arafaz mol oranının 1.1 olarak belirlendiği sistemlere, $R=1$ oranlarında NaCl tuzu eklenmesiyle, alumina krezelerde 950°C ' de 5 saat süreyle gerçekleştirilmiştir. Arafazdaki fazla bizmut içeriğinin, topokimyasal reaksiyonlar sırasında “yapıştırıcı” vazifesi görerek nihai tozların parçalanmadan, arafaz morfolojisine benzer plaka morfolojisine sahip olarak elde edilmesine yardımcı olacağı düşünülmektedir.

Gerçekleştirilen her deney sonrasında elde edilen NaNbO_3 tozları, NaCl tuzundan ve Bi_2O_3 yan ürününden ayrılması için asitli saf su ile yıkanmıştır. Topokimyasal dönüşümlerde uygulanan deney akım şeması Şekil 13' de sunulmaktadır.



Şekil 7.13. Topokimyasal dönüşümlerde uygulanan deney akım şeması.

7.2. Karakterizasyonlar

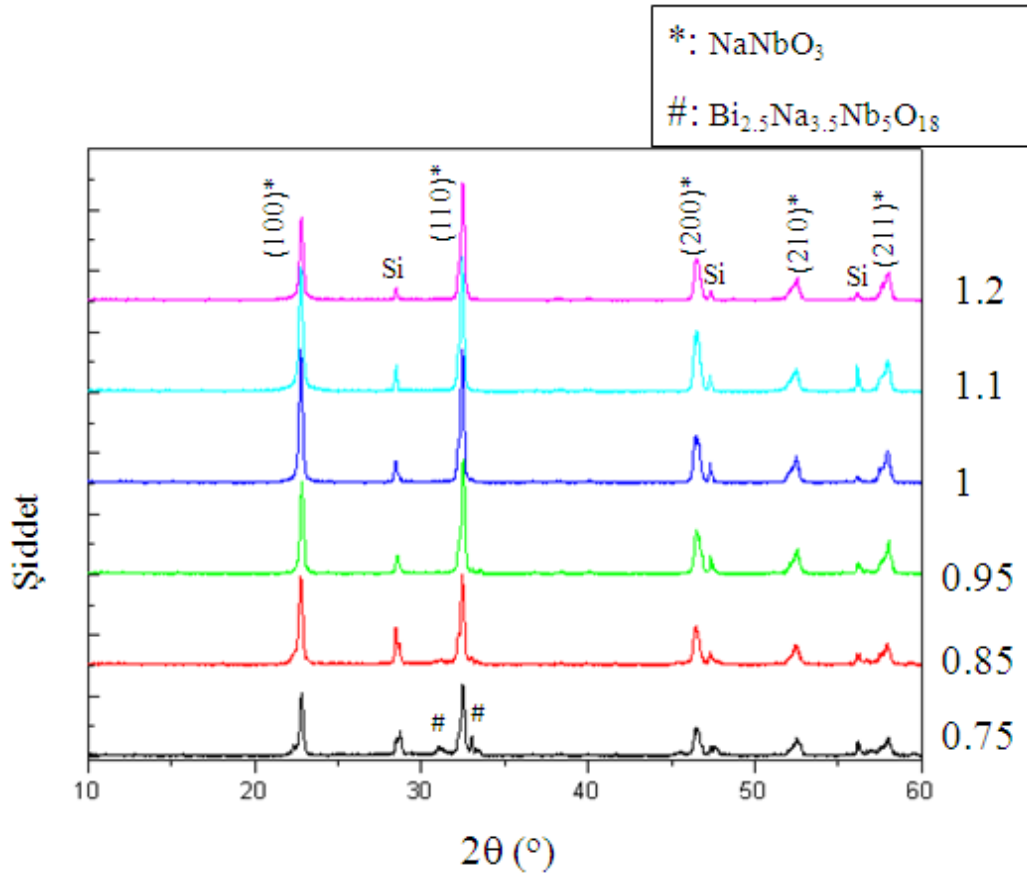
Elde edilen NaNbO₃ tozlarının kimyasal karakterizasyonu x-ışını difraksiyonu analizi (Rigaku Rint 2200) ile gerçekleştirilmiştir. XRD pikleri 30 mA - 40 kV akım ve voltaj değerlerinde, Cu K α radyasyonu ile, 2($^{\circ}$)/ dak. tarama hızıyla elde edilmiştir. Mikroyapı karakterizasyonu ise taramalı elektron mikroskobu (SEM, EVO 50) ile gerçekleştirilmiştir. Tozların elementel analizleri ise x-ışını floresansı spektroskopisi ((Rigaku, ZSX Primus) ile gerçekleştirilmiştir.

7.3. Deneysel Sonuçlar ve Sonuçların Tartışılması

7.3.1. Faz gelişimi

Şekil 7.14' de Na₂CO₃ – arafaz oranının faz gelişimine etkisi XRD analiz sonuçlarıyla gösterilmektedir. XRD analiz numuneleri hazırlanırken meydana gelebilecek pik kaymalarının numune hazırlama gibi dış etkilerle mi yoksa

kompozisyon farklılığından mı oluştuğunu tespit etmek için silisyum iç referans malzemesi kullanılmıştır. XRD analizi sonuçlarından tek perovskit fazın 0.75 oranında elde edilemediği, bu oranda NaNbO_3 fazı ile birlikte $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ (BiNN5) fazı piklerinin de olduğu görülmektedir. 0.75 oranından sonraki artışlarda 0.85, 0.95, 1.00, 1.10, 1.20 oranlarında tek faz olarak perovskit NaNbO_3 fazının elde edildiği görülmektedir



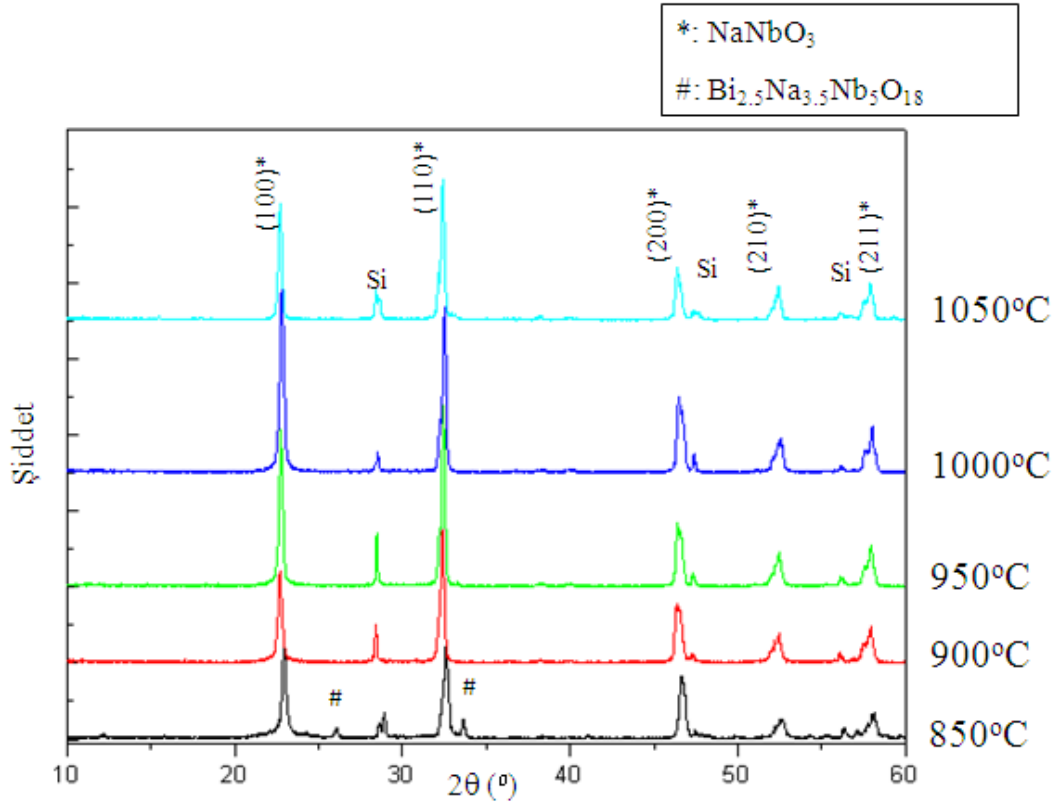
Şekil 7.14. Farklı Na_2CO_3 –arafaz oranlarında 950°C ' de 5 saat süreyle ısıtılma işlemi gören topokimyasal dönüşüm reaksiyonu sonucu oluşan NaNbO_3 tozlarına ait x- ışını difraksiyonu paterni.

Çizelge 7.1’ de farklı Na_2CO_3 – arafaz mol oranlarıyla sentezlenmiş plaka şekilli NaNbO_3 tozlarına ait XRF analizi sonuçları verilmektedir. 0.75 mol oranından 1.1 mol oranına artışla plaka şekilli NaNbO_3 tozlarının sahip olduğu bizmut miktarı düşmüş, 1.2 mol oranında bizmut miktarı %6 oranında sabit kalmıştır. Bu durumda plaka şekilli NaNbO_3 tozlarında 950°C ’ de 5 saat süreyle ısıtma işlem şartlarında en az % 6 bizmut oranına düşülebileceği yorumlanabilmektedir.

Çizelge 7.1. Farklı Na_2CO_3 - arafaz mol oranlarıyla sentezlenmiş plaka şekilli NaNbO_3 tozlarına ait XRF analizi sonuçları.

Element	Na_2CO_3 - Arafaz Mol Oranı					
	0,75	0,85	0,95	1,0	1,1	1,2
Bi (kütlece %)	28,5	20,5	11,2	7,9	6,0	6,0

Şekil 7.15’ te farklı ısıtma sıcaklıklarının topokimyasal dönüşüm reaksiyonlarına etkisi XRD analiz sonuçlarıyla gösterilmektedir. XRD analizi sonuçlarından 850°C ’ de gerçekleşen topokimyasal dönüşüm reaksiyonunun tek faz perovskit sentezlemek için yeterli olmadığı, anılan sıcaklıkta gerçekleştirilen reaksiyon sonucu üretilen tozlardan NaNbO_3 piklerinin yanında $\text{Bi}_{2,5}\text{Na}_{3,5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ piklerinin de elde edildiği görülmektedir. 850°C ’ den sonraki sıcaklık artışlarında XRD paternlerinden tek faz NaNbO_3 piklerinin elde edildiği gözlenmektedir.



Şekil 7.15. Farklı sıcaklıklarda, arafaz- Na_2CO_3 mol oranının 1.1 olduğu hammadde karışımıyla, 5 saat süreyle ısıl işlem gören topokimyasal dönüşüm reaksiyonu sonucu oluşan NaNbO_3 tozlarına ait x- ışını difraksiyonu paterni.

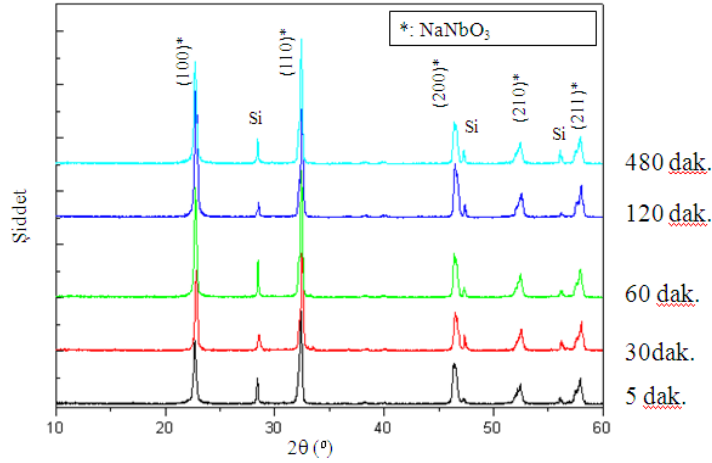
Çizelge 7.2’ de farklı sıcaklıklarda, Na_2CO_3 –arafaz mol oranının 1.1 olduğu hammadde karışımıyla, 5 saat süreyle ısıl işlem gören topokimyasal dönüşüm reaksiyonu sonucu oluşan NaNbO_3 tozlarına ait XRF analizi sonuçları verilmektedir. Plaka şekilli NaNbO_3 tozlarındaki bizmut miktarı. 850°C ısıl işlem sıcaklığında kütlece % 20,7 değerinden 1000°C’ de % 5.4 değerine kadar düşmüş, 1050°C’de %17.8 değerine yükselmiştir. Bu durum arafazdan topokimyasal reaksiyonlarla sistemden dışarı atılan bizmutun 1050°C sıcaklığında tekrar perovskit NaNbO_3 yapısına girmesi şeklinde yorumlanabilir. Alınan sonuçlara göre farklı topokimyasal dönüşüm reaksiyonu sıcaklıklarının elde edilen NaNbO_3 tozlarında farklı bizmut içeriği elde edilmesine neden olduğu anlaşılmaktadır. Bu durum endüstriyel boyutlu 500 ml ve daha büyük krozelerde gerçekleştirilen sentezlerde, ergimiş tuz ortamından kaynaklanabilen, kroze içerisinde meydana gelebilecek farklı sıcaklık dağılımlarının her ayrı sentez sonrasında farklı bizmut

içerikli yani farklı kalitede NaNbO_3 tozlarının elde edilmesine neden olabileceği düşüncesiyle önemlidir.

Çizelge 7.2. Farklı sıcaklıklarda, Na_2CO_3 – arafaz mol oranının 1.1 olduğu hammadde karışımıyla, 5 saat süreyle ısıtılma işlemi gören topokimyasal dönüşüm reaksiyonu sonucu oluşan NaNbO_3 tozlarına ait XRF analizi sonuçları.

Element	Sıcaklık				
	850°C	900°C	950°C	1000°C	1050°C
Bi (kütlece %)	20,7	7,3	6,0	5,4	17,8

Şekil 7.16’ da farklı ısıtılma sürelerinin topokimyasal dönüşüm reaksiyonlarına etkisi XRD analiz sonuçlarıyla gösterilmektedir. XRD analizi sonuçlarına göre tüm ısıtılma sürelerinde tek faz NaNbO_3 tozlarının elde edildiği anlaşılmaktadır.



Şekil 7.16. Farklı ısıtılma sürelerinde, Na_2CO_3 – arafaz mol oranının 1.1 olduğu durumda, 950°C’de ısıtılma işlemi gören topokimyasal dönüşüm reaksiyonu sonucu oluşan NaNbO_3 tozlarına ait x- ışını difraksiyonu paternleri.

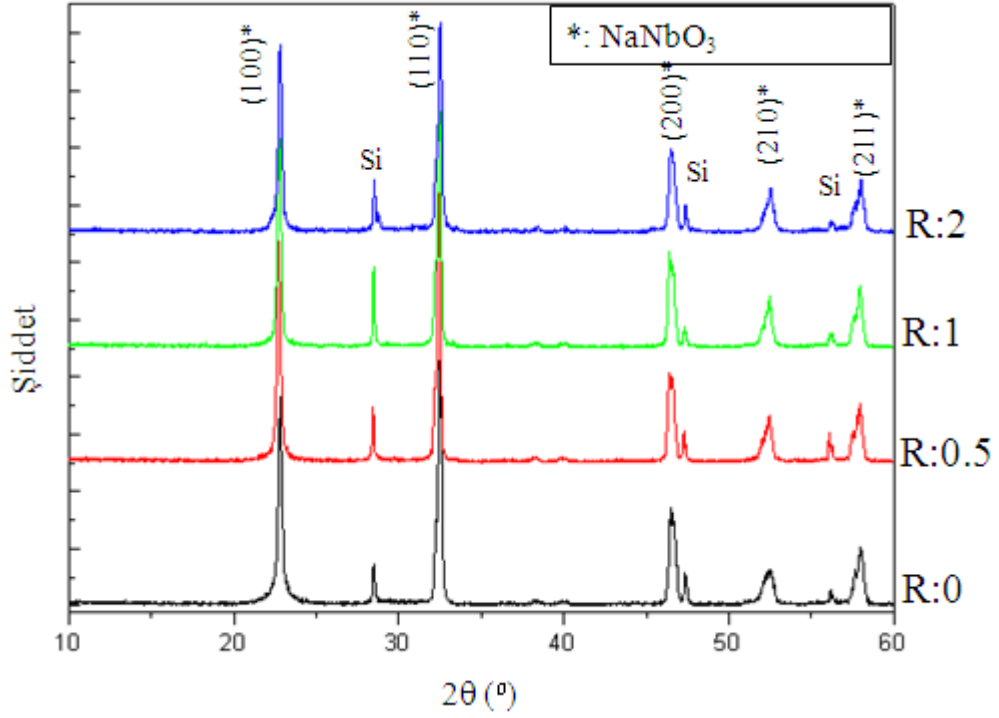
Çizelge 7.3’ de farklı ısıtılma sürelerinde, Na_2CO_3 – arafaz mol oranının 1.1 olduğu hammadde karışımıyla, 950°C’ de, ısıtılma işlemi gören

topokimyasal dönüşüm reaksiyonu sonucu oluşan NaNbO_3 tozlarına ait XRF analizi sonuçları verilmektedir. 5, 30, 60, 120, 480 dakika süreli ısıtılmalarda sadece 5 dakikada bizmutun tam verimle arafazdan uzaklaştırılmadığı ve diğer ısıtılma sürelerine göre daha yüksek bizmut miktarlarının elde edildiği, diğer ısıtılma sürelerinde ise birbirine çok yakın bizmut miktarlarının elde edildiği gözlemlenmektedir.

Çizelge 7.3. Farklı ısıtılma sürelerinde Na_2CO_3 –arafaz mol oranının 1.1 olduğu hammadde karışımıyla, 950°C ’ de ısıtılma gören topokimyasal dönüşüm reaksiyonu sonucu oluşan NaNbO_3 tozlarına ait XRF analizi sonuçları.

Element	Süre				
	5 dak.	30 dak.	60 dak.	120 dak.	480 dak.
Bi (kütlece %)	9,5	6,0	6,0	5,9	5,9

Şekil 7.17’ de farklı tuz miktarlarının topokimyasal dönüşüm reaksiyonlarına etkisi XRD analiz sonuçlarıyla gösterilmektedir. XRD analizi sonuçlarına göre tüm NaCl miktarlarında tek faz NaNbO_3 tozlarının elde edildiği anlaşılmaktadır.



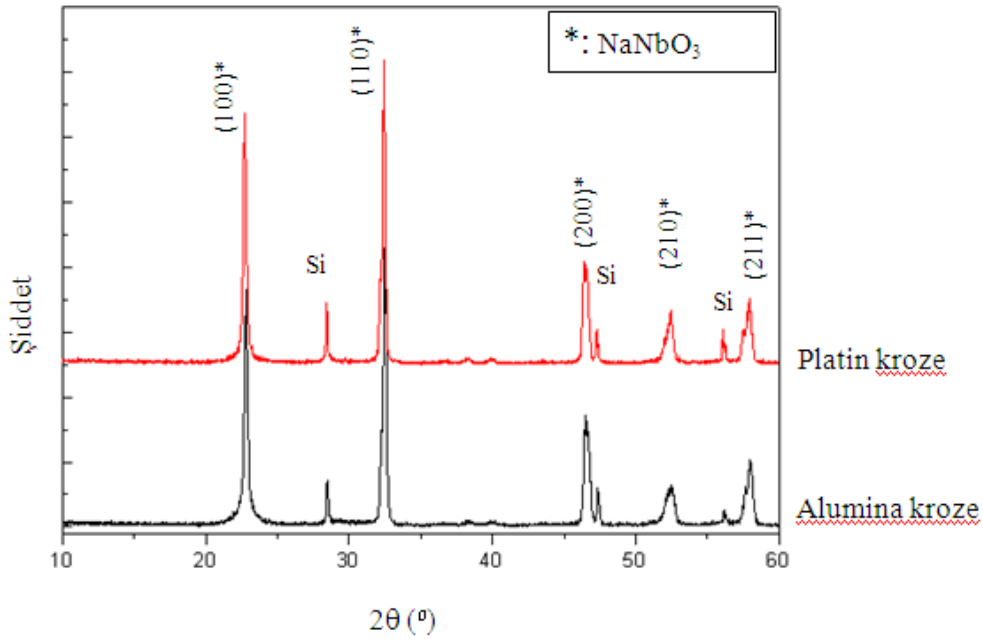
Şekil 7.17. Farklı tuz miktarlarında, Na_2CO_3 – arafaz mol oranının 1.1 olduğu durumda, 950°C 'de 5 saat süreyle ısıtılmış işlem gören topokimyasal dönüşüm reaksiyonu sonucu oluşan NaNbO_3 tozlarına ait x- ışını difraksiyonu paternleri.

Çizelge 7.4' de farklı NaCl tuzu miktarlarında, Na_2CO_3 –arafaz mol oranının 1.1 olduğu hammadde karışımıyla, 950°C ' de, 5 saat süreyle ısıtılmış işlem gören topokimyasal dönüşüm reaksiyonu sonucu oluşan NaNbO_3 tozlarına ait XRF analizi sonuçları verilmektedir. $R=0$, $R=0,5$ ve $R=1$ oranında NaCl kullanılan deneylerde topokimyasal dönüşüm reaksiyonu veriminin aynı olduğu, bu deneylerden alınan reaksiyon ürünü NaNbO_3 tozlarında bulunan birbirine çok yakın bizmut miktarları sayesinde anlaşılmaktadır. $R=2$ oranında ise NaCl kullanılan deneyde daha fazla bizmut miktarı (kütlece % 11,4) elde edilmesinden tuz miktarının aşırı fazla olması durumunda topokimyasal dönüşüm reaksiyonlarında meydana gelen Na^+ - Bi^{3+} yer değişiminin veriminin azaldığı yorumu yapılabilir.

Çizelge 7.4 Farklı NaCl tuzu miktarlarında, Na_2CO_3 – arafaz mol oranının 1.1 olduğu hammadde karışımıyla, 950°C ' de, 5 saat süreyle ısıtılma işlemi gören topokimyasal dönüşüm reaksiyonu sonucu oluşan NaNbO_3 tozlarına ait XRF analizi sonuçları.

Element	Tuz oranı			
	R=0	R=0,5	R=1	R=2
Bi (kütlece %)	6,5	6,5	6,9	11,4

Şekil 7.18' de farklı krozelerin topokimyasal dönüşüm reaksiyonlarına etkisi XRD analiz sonuçlarıyla gösterilmektedir. XRD analizi sonuçlarına göre alumina ve platin krozelerde tek faz NaNbO_3 tozlarının elde edildiği anlaşılmaktadır.



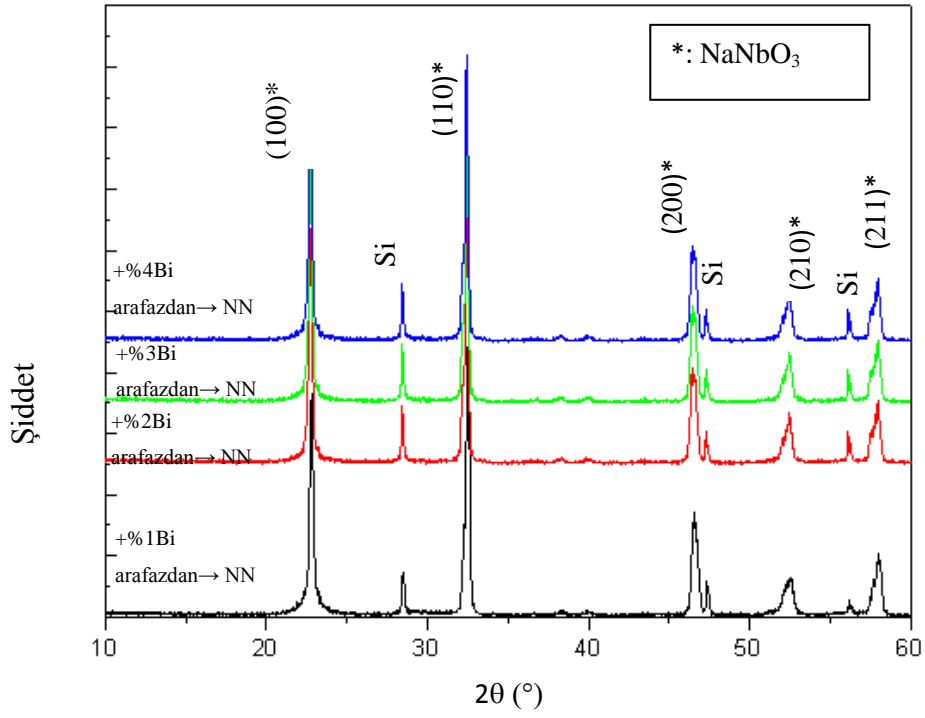
Şekil 7.18. Farklı krozelerde, Na_2CO_3 – arafaz mol oranının 1.1 olduğu durumda, 950°C ' de 5 saat süreyle ısıtılma işlemi gören topokimyasal dönüşüm reaksiyonu sonucu oluşan NaNbO_3 tozlarına ait x- ışını difraksiyonu paternleri.

Çizelge 7.5’ de farklı krozelere, Na_2CO_3 – arafaz mol oranının 1.1 olduğu hammadde karışımıyla, 950°C ’ de, 5 saat süreyle ısıtılma işlemi gören topokimyasal dönüşüm reaksiyonu sonucu oluşan NaNbO_3 tozlarına ait XRF analizi sonuçları verilmektedir. Alumina ve platin krozelere gerçekleştirilen topokimyasal dönüşüm reaksiyonları sonucu her iki sistemde de aynı bizmut içerikli NaNbO_3 tozları elde edilmiştir.

Çizelge 7.5. Farklı krozelere, arafaz- Na_2CO_3 mol oranının 1.1 olduğu hammadde karışımıyla, 950°C ’ de, 5 saat süreyle ısıtılma işlemi gören topokimyasal dönüşüm reaksiyonu sonucu oluşan NaNbO_3 tozlarına ait XRF analizi sonuçları.

Element	Alumina kroze	Platin kroze
Bi (kütlece %)	6,5	6,4

Şekil 7.19’ da fazla bizmut miktarıyla üretilen arafazlardan topokimyasal dönüşümlerle plaka şekilli NaNbO_3 tozlarının sentezinde elde edilen faz gelişimleri XRD analiz sonuçlarıyla gösterilmektedir. XRD analizlerinden, uygulanan 950°C ısıtılma sıcaklığı, beş saatlik ısıtılma süresi ve R=1 oranında NaCl kullanılması ile tüm fazla Bi_2O_3 miktarlı arafazlardan gerçekleştirilen topokimyasal sentezler sonrasında istenen NaNbO_3 fazının elde edildiği anlaşılmaktadır.



Şekil 7.19. Fazla bizmut miktarıyla üretilen arafazlardan topokimyasal dönüşümlerle sentezlenen plaka şekilli NaNbO_3 tozlarına ait XRD analizi sonuçları.

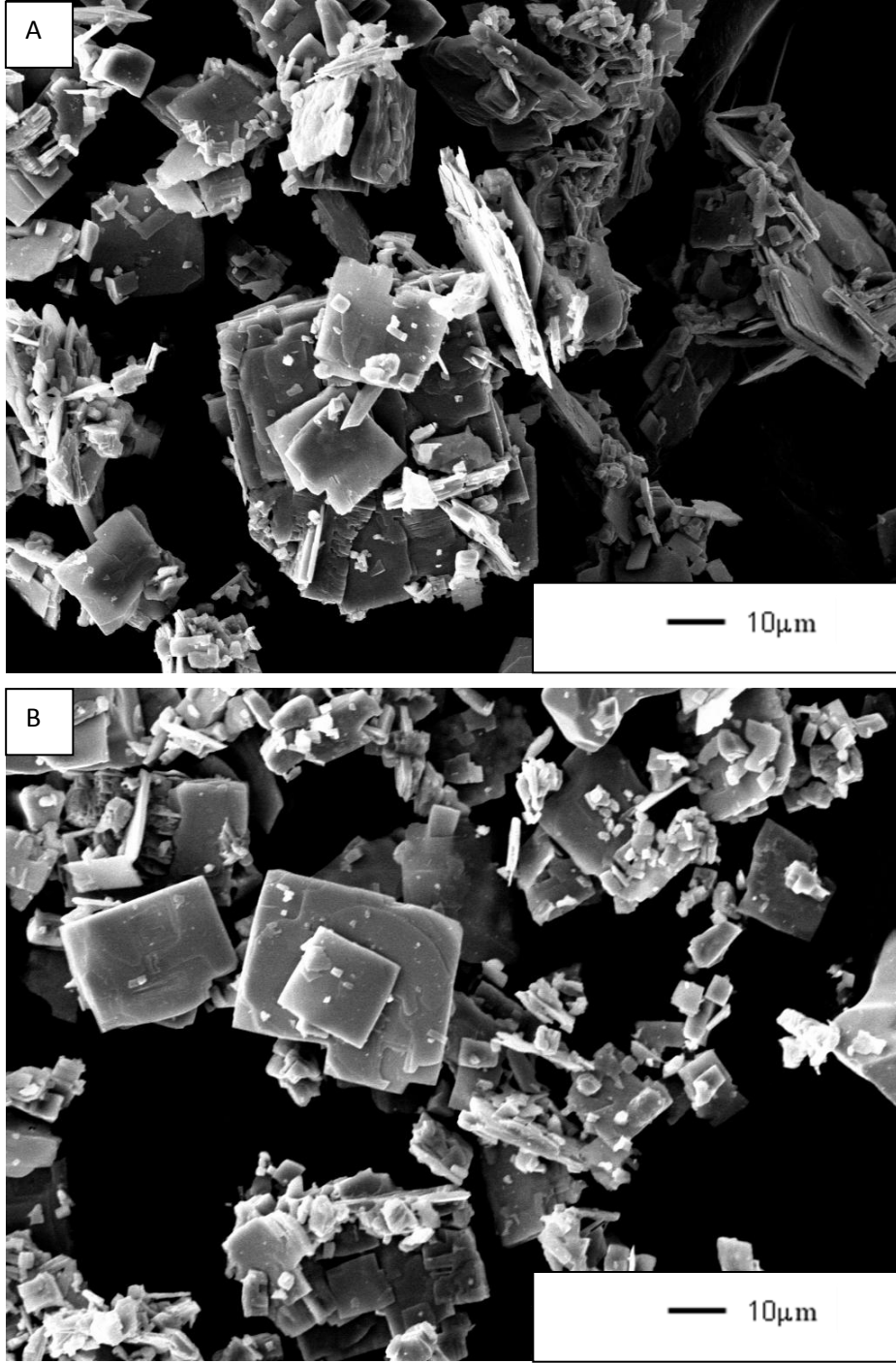
Çizelge 7.6’ da ağırlıkça %1,2,3 ve 4 fazla Bi_2O_3 miktarı ile sentezlenen $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ arafaz tozlarından topokimyasal dönüşüm reaksiyonları ile elde edilen plaka şekilli NaNbO_3 tozlarına ait XRF analizi sonuçları sunulmaktadır. Arafazda artan Bi_2O_3 miktarına bağlı olarak ağırlıkça %3 fazla Bi_2O_3 içeren arafazdan NaNbO_3 ’a topokimyasal dönüşümde NaNbO_3 kompozisyonu içerisinde kalan bizmut miktarı ağırlıkça % 6 seviyelerinden % 7 seviyelerine artmıştır.

Çizelge 7.6. Ağırlıkça %1,2,3 ve 4 fazla Bi_2O_3 miktarı ile sentezlenen $\text{Bi}_{2,5}\text{Na}_{3,5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ arafaz tozlarından topokimyasal dönüşüm reaksiyonları ile elde edilen plaka şekilli NaNbO_3 tozlarına ait XRF analizi sonuçları.

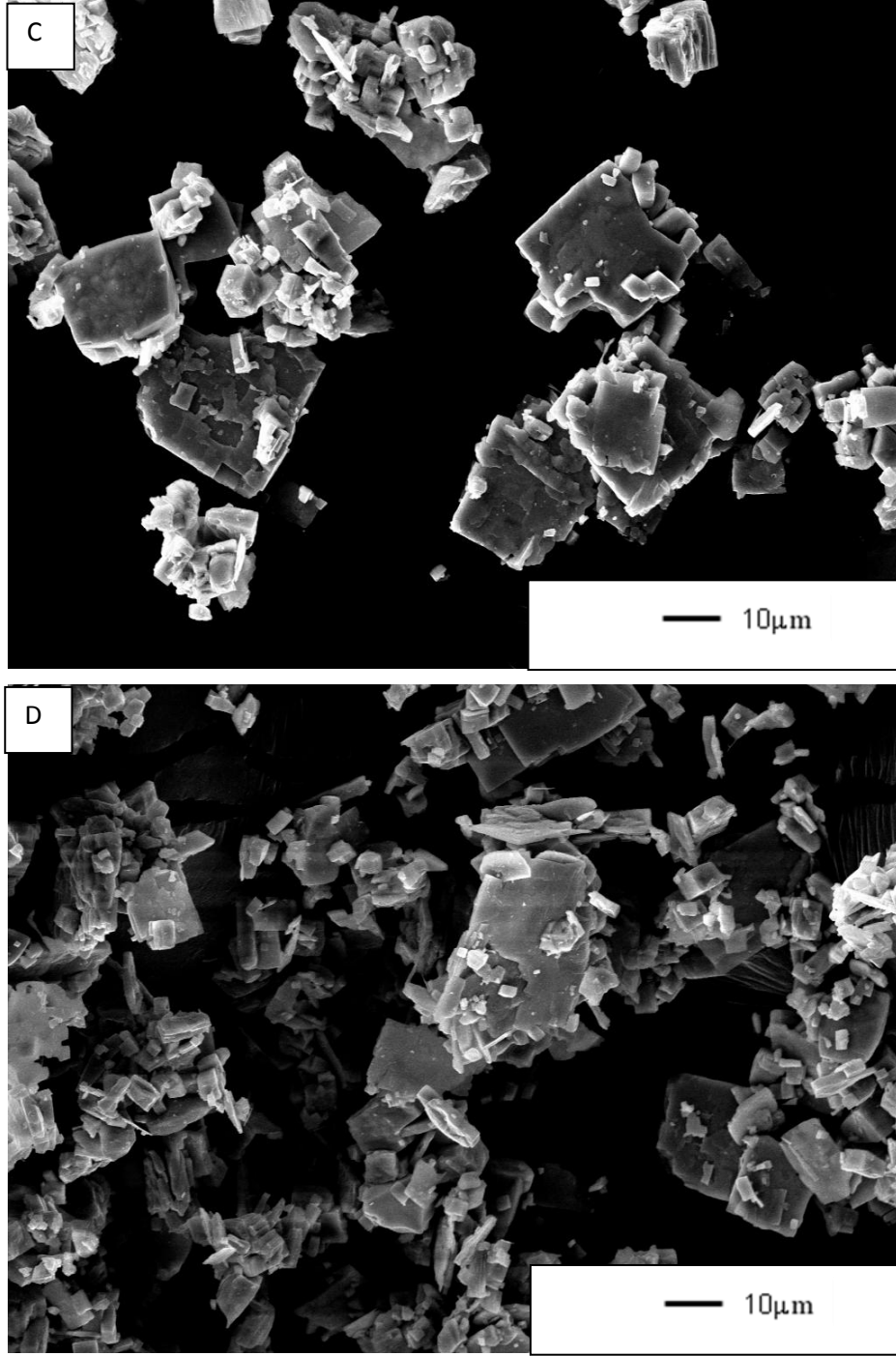
Element	%1 fazla Bi_2O_3 miktarlı arafazdan elde edilen NN	%2 fazla Bi_2O_3 miktarlı arafazdan elde edilen NN	%3 fazla Bi_2O_3 miktarlı arafazdan elde edilen NN	%4 fazla Bi_2O_3 miktarlı arafazdan elde edilen NN
Bi (kütlece %)	6,0	6,2	6,5	7,0

7.3.2. Morfoloji gelişimi

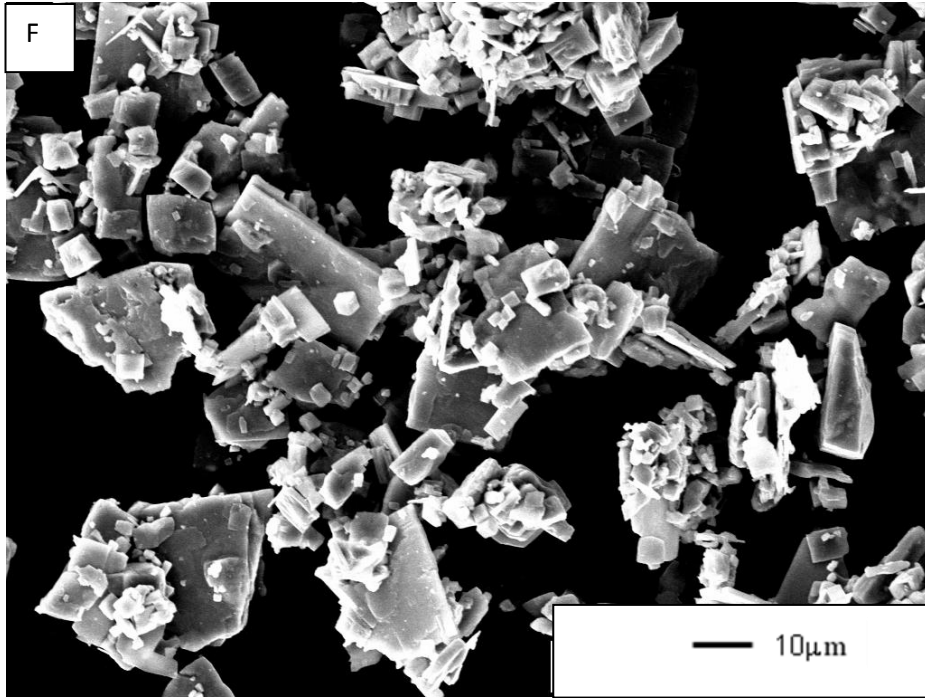
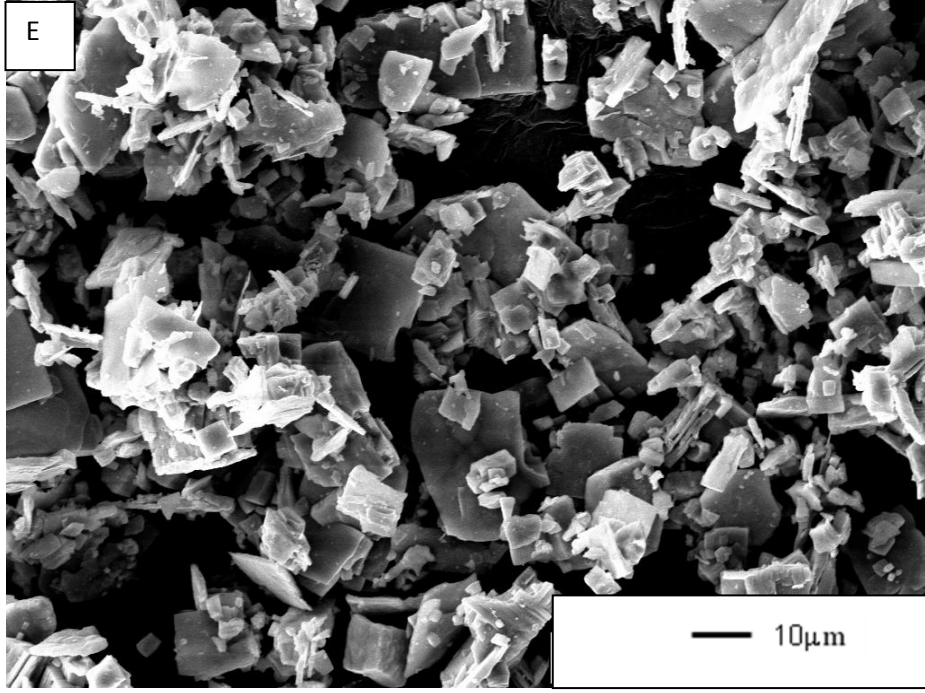
Şekil 7.20' de SEM analizleri ile farklı Na_2CO_3 – arafaz oranlarında 950°C ' de 5 saat süreyle ısıl işlem gören topokimyasal dönüşüm reaksiyonu sonucu oluşan NaNbO_3 tozlarına ait morfolojik gelişimler gözlemlenmiştir. SEM incelemeleri sonrasında başlangıç arafaz tozlarının morfolojisini tam olarak koruyamadığı, 5-10 μm boyutlarında olan arafaz tozlarının 2 μm boyutlarındaki daha küçük parçalara ayrıldığı ve plakaların yüzeylerinin pürüzlü hale geldiği, tüm Na_2CO_3 –arafaz oranlarında topokimyasal dönüşüm sonrası reaksiyon ürünü tozların morfolojisinin aynı olduğu gözlemlenmektedir.



Şekil 7.20. Farklı Na₂CO₃–arafaz oranlarında 950°C’ de 5 saat süreyle ısıtılma işlemi gören topokimyasal dönüşüm reaksiyonu sonucu oluşan NaNbO₃ tozlarına ait ikincil elektron görüntüleri: A) 0.75, B) 0.85, C) 0.95, D)1.0, E)1.1, F) 1.2 mol oranları ile sentezlenen NaNbO₃ tozları.

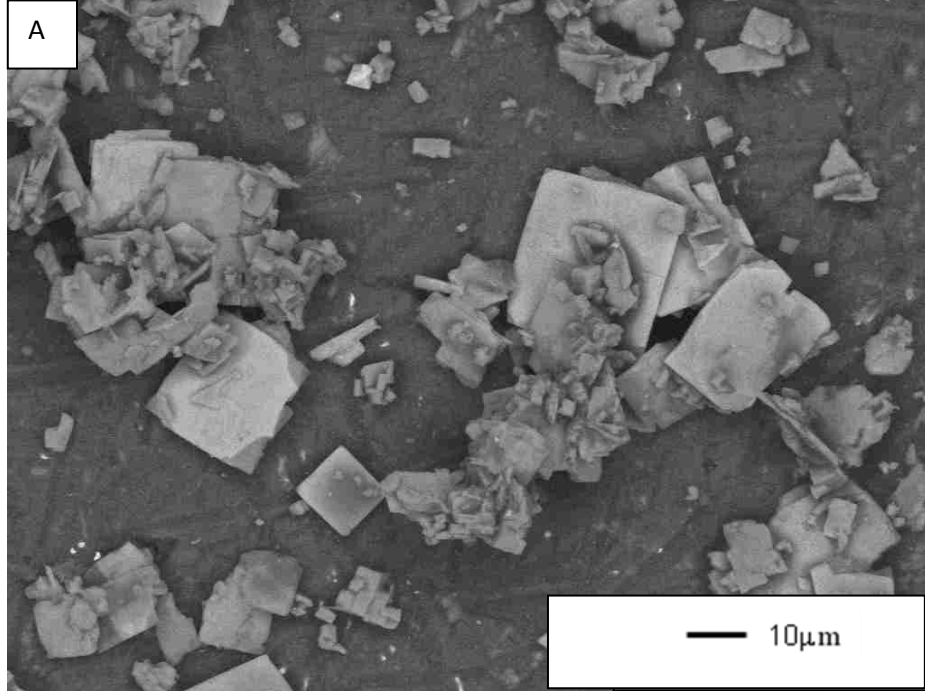


Şekil 7.20. (Devam) Farklı Na₂CO₃ –arafaz oranlarında 950°C’ de 5 saat süreyle ısıl işlem gören topokimyasal dönüşüm reaksiyonu sonucu oluşan NaNbO₃ tozlarına ait ikincil elektron görüntüleri: A) 0.75, B) 0.85, C) 0.95, D)1.0, E)1.1, F) 1.2 mol oranları ile sentezlenen NaNbO₃ tozları.

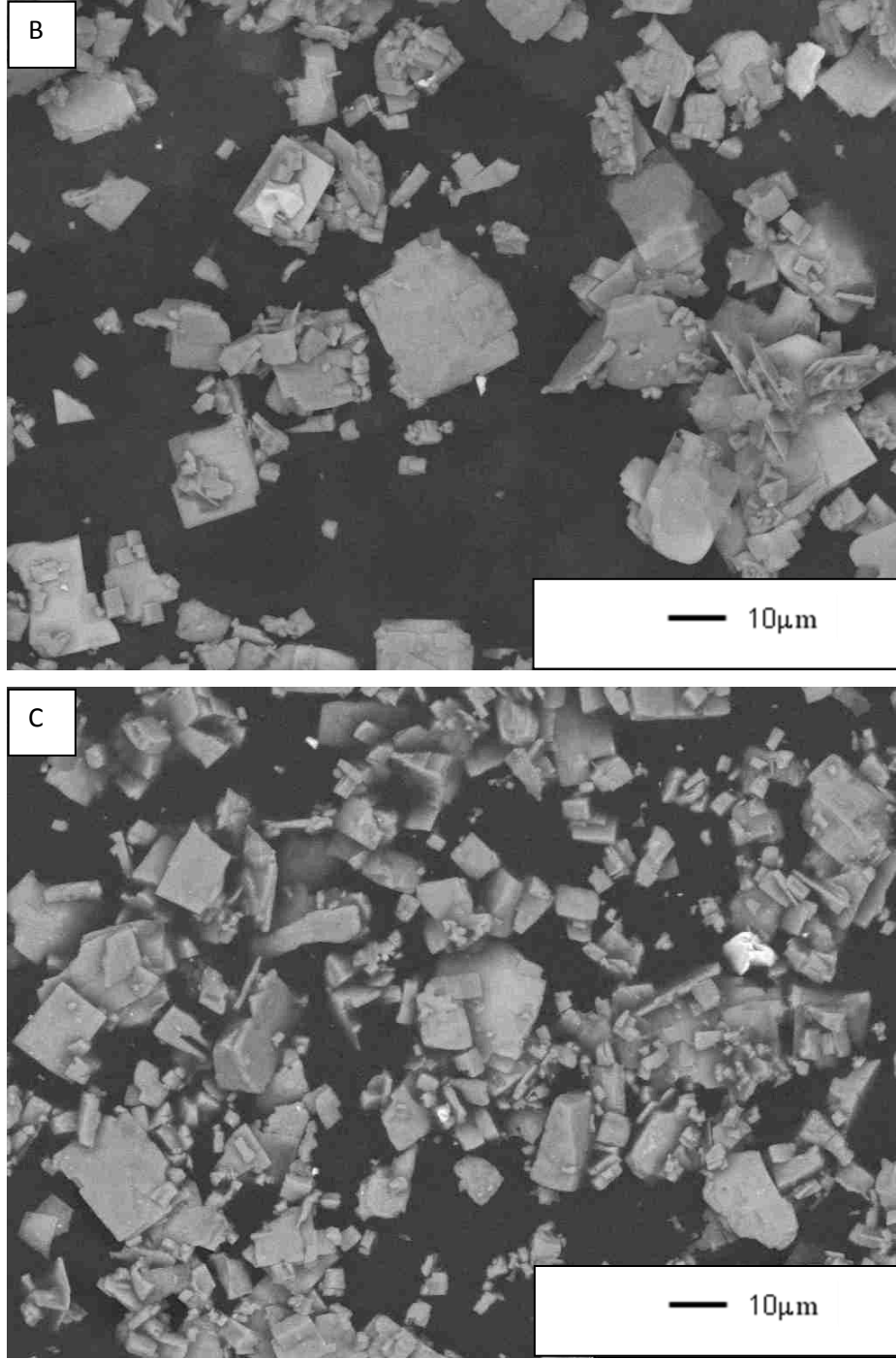


Şekil 7.20. (Devam) Farklı Na_2CO_3 - arafaz oranlarında 950°C ' de 5 saat süreyle ısıl işlem gören topokimyasal dönüşüm reaksiyonu sonucu oluşan NaNbO_3 tozlarına ait ikincil elektron görüntüleri: A) 0.75, B) 0.85, C) 0.95, D)1.0, E)1.1, F) 1.2 mol oranları ile sentezlenen NaNbO_3 tozları.

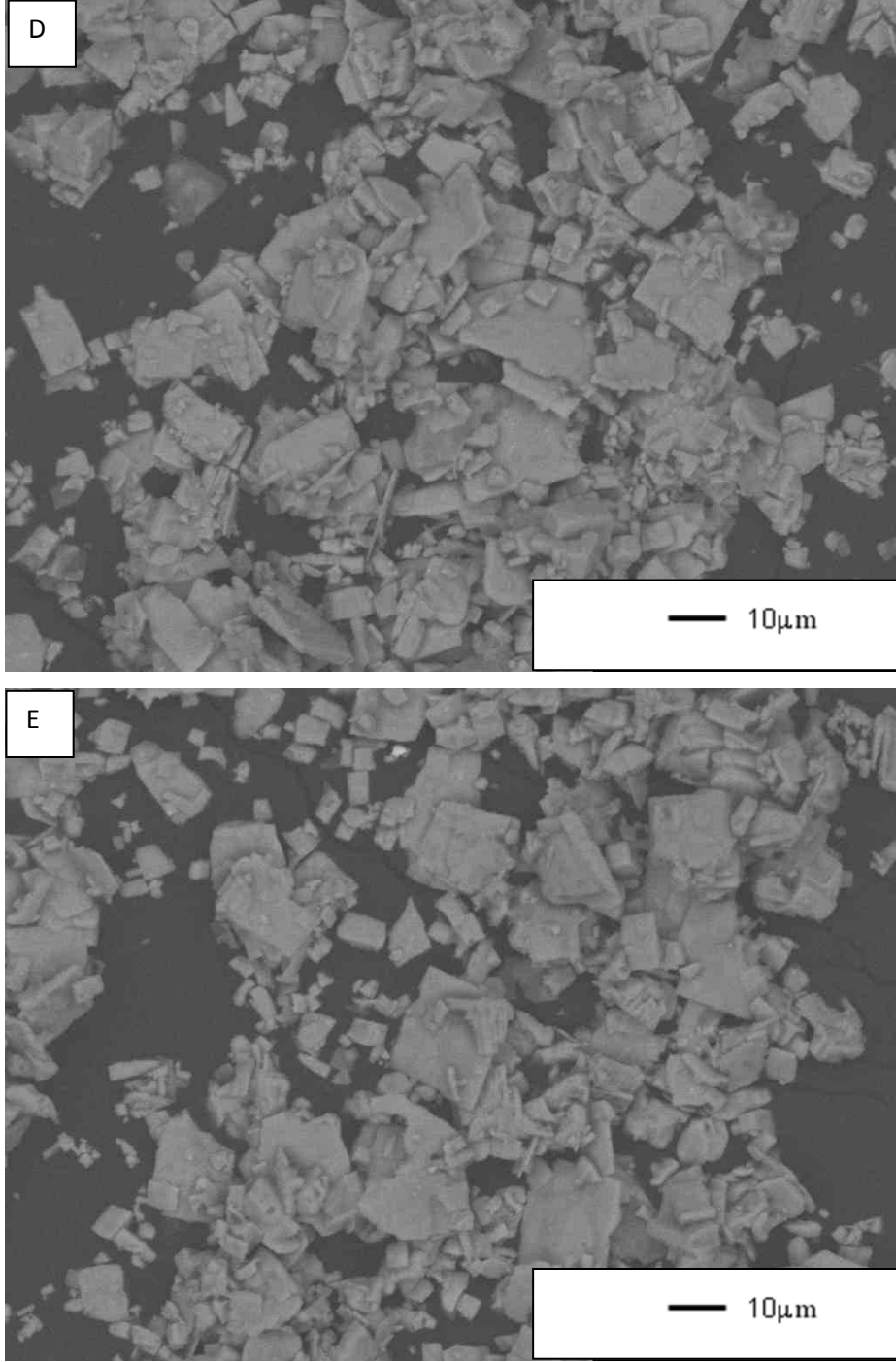
Geri saçılım elektron detektörü kullanılarak tozların farklı element dağılımlarına sahip olup olmadığı belirlenmek istenmiş, alınan görüntüler ile tozların homojen bir kimyasal kompozisyona sahip olduğu anlaşılmıştır. Geri saçılım elektron görüntüleri Şekil 7.21’de sunulmaktadır.



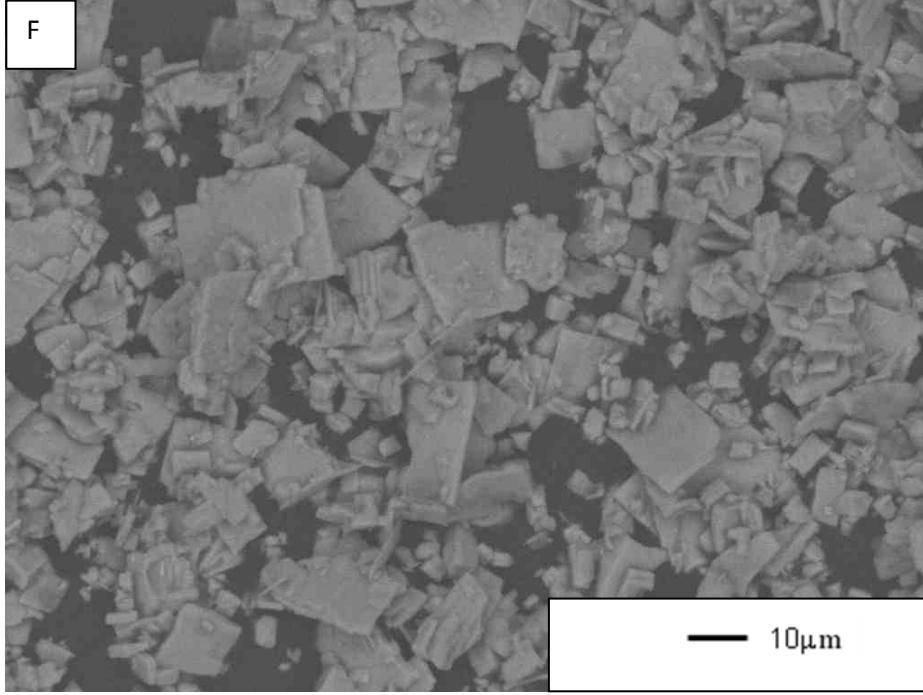
Şekil 7.21. Farklı Na_2CO_3 – arafaz oranlarında 950°C ’ de 5 saat süreyle ısıtılma işlemi gören topokimyasal dönüşüm reaksiyonu sonucu oluşan NaNbO_3 tozlarına ait geri saçılım elektron görüntüleri: A) 0.75, B) 0.85, C) 0.95, D)1.0, E)1.1, F)1.2 mol oranları ile sentezlenen NaNbO_3 tozları.



Şekil 7.21. (Devam) Farklı Na₂CO₃ – arafaz oranlarında 950°C’ de 5 saat süreyle ısıtılma işlemi gören topokimyasal dönüşüm reaksiyonu sonucu oluşan NaNbO₃ tozlarına ait geri saçılım elektron görüntüleri: A) 0.75, B) 0.85, C) 0.95, D)1.0, E)1.1, F)1.2 mol oranları ile sentezlenen NaNbO₃ tozları.

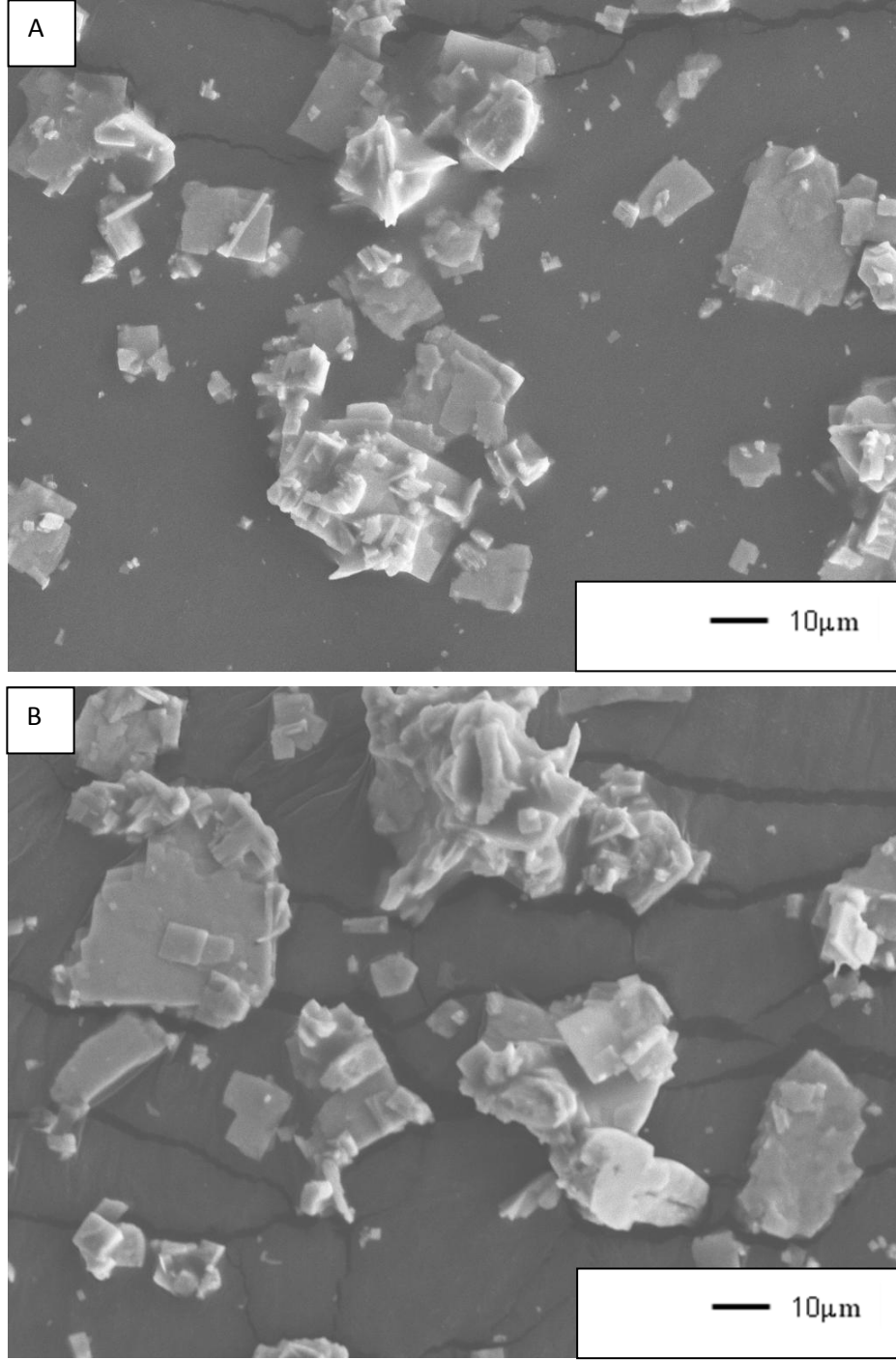


Şekil 7.21. (Devam) Farklı Na_2CO_3 – arafaz oranlarında 950°C ' de 5 saat süreyle ısıtılma gören topokimyasal dönüşüm reaksiyonu sonucu oluşan NaNbO_3 tozlarına ait geri saçılım elektron görüntüleri: A) 0.75, B) 0.85, C) 0.95, D)1.0, E)1.1, F)1.2 mol oranları ile sentezlenen NaNbO_3 tozları.

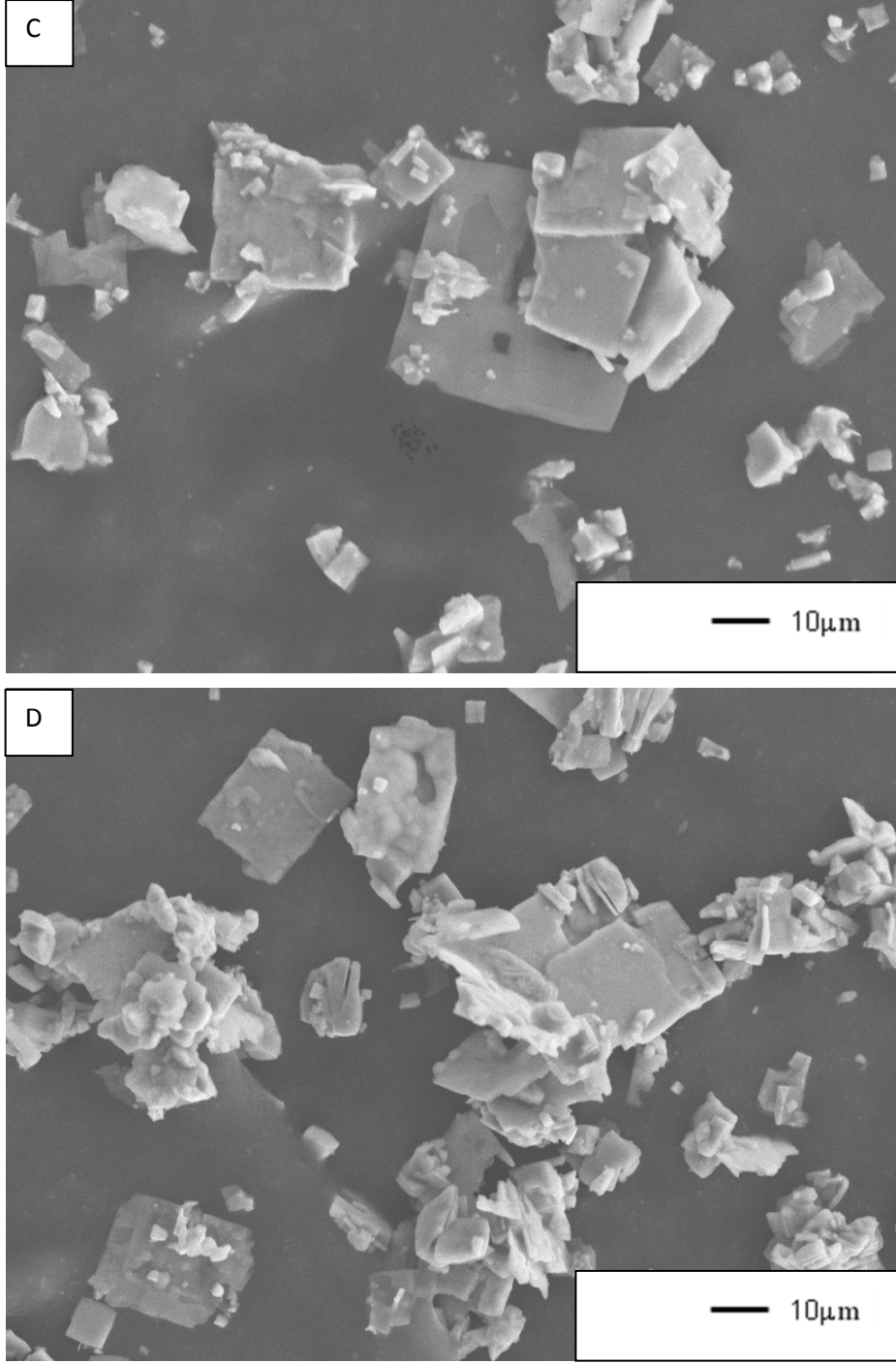


Şekil 7.21. (Devam) Farklı Na_2CO_3 – arafaz oranlarında 950°C ' de 5 saat süreyle ısıtılma gören topokimyasal dönüşüm reaksiyonu sonucu oluşan NaNbO_3 tozlarına ait geri saçılım elektron görüntüleri: A) 0.75, B) 0.85, C) 0.95, D)1.0, E)1.1, F)1.2 mol oranları ile sentezlenen NaNbO_3 tozları.

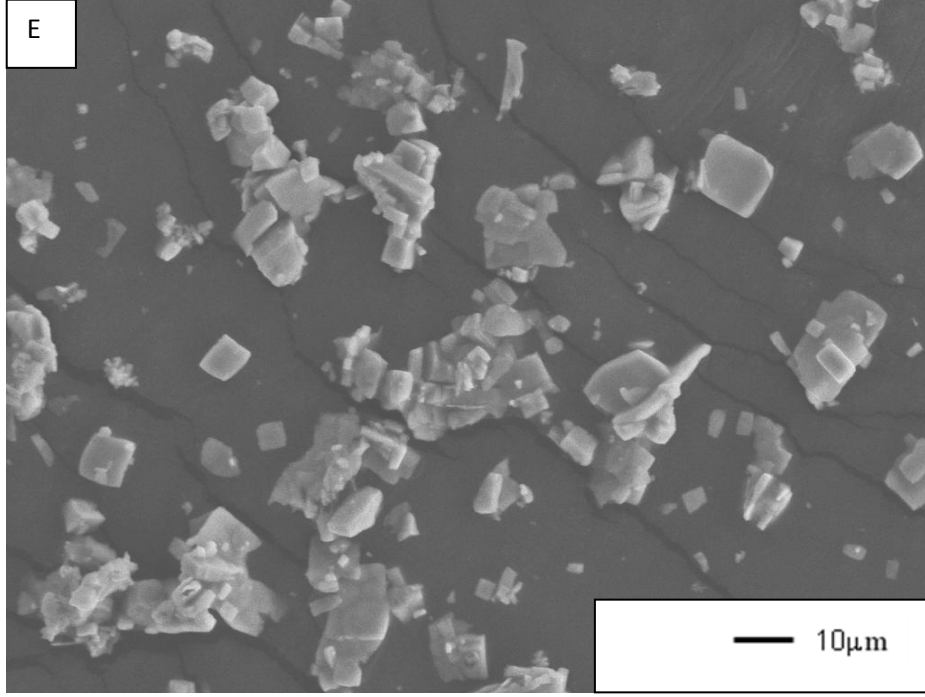
Şekil 7.22' de SEM analizleri ile farklı sıcaklıklarda, Na_2CO_3 – arafaz mol oranının 1.1 olduğu hammadde karışımıyla, 5 saat süreyle ısıtılma gören topokimyasal dönüşüm reaksiyonu sonucu oluşan NaNbO_3 tozlarına ait morfolojik gelişimler gözlemlenmiştir. SEM analizleri sonrasında 1000°C 'ye kadar başlangıç arafaz tozlarının morfolojisini tam olarak koruyamadığı, 5-10 μm boyutlarında olan arafaz tozlarının 2 μm boyutlarındaki daha küçük parçalara ayrıldığı ve plakaların yüzeylerinin pürüzlü hale geldiği ancak büyük ölçüde plaka morfolojisinden ve küçük boyutlu kübik taneciklerden farklı morfolojilere rastlanmadığı, gözlemlenmiştir.



Şekil 7.22. Farklı sıcaklıklarda, Na₂CO₃ – arafaz mol oranının 1.1 olduğu hammadde karışımıyla, 5 saat süreyle ısıtım işlemi gören topokimyasal dönüşüm reaksiyonu sonucu oluşan NaNbO₃ tozlarına ait ikincil elektron görüntüleri: A) 850°C, B) 900°C, C) 950°C, D) 1000°C, E) 1050°C’ de sentezlenen NaNbO₃ tozları.

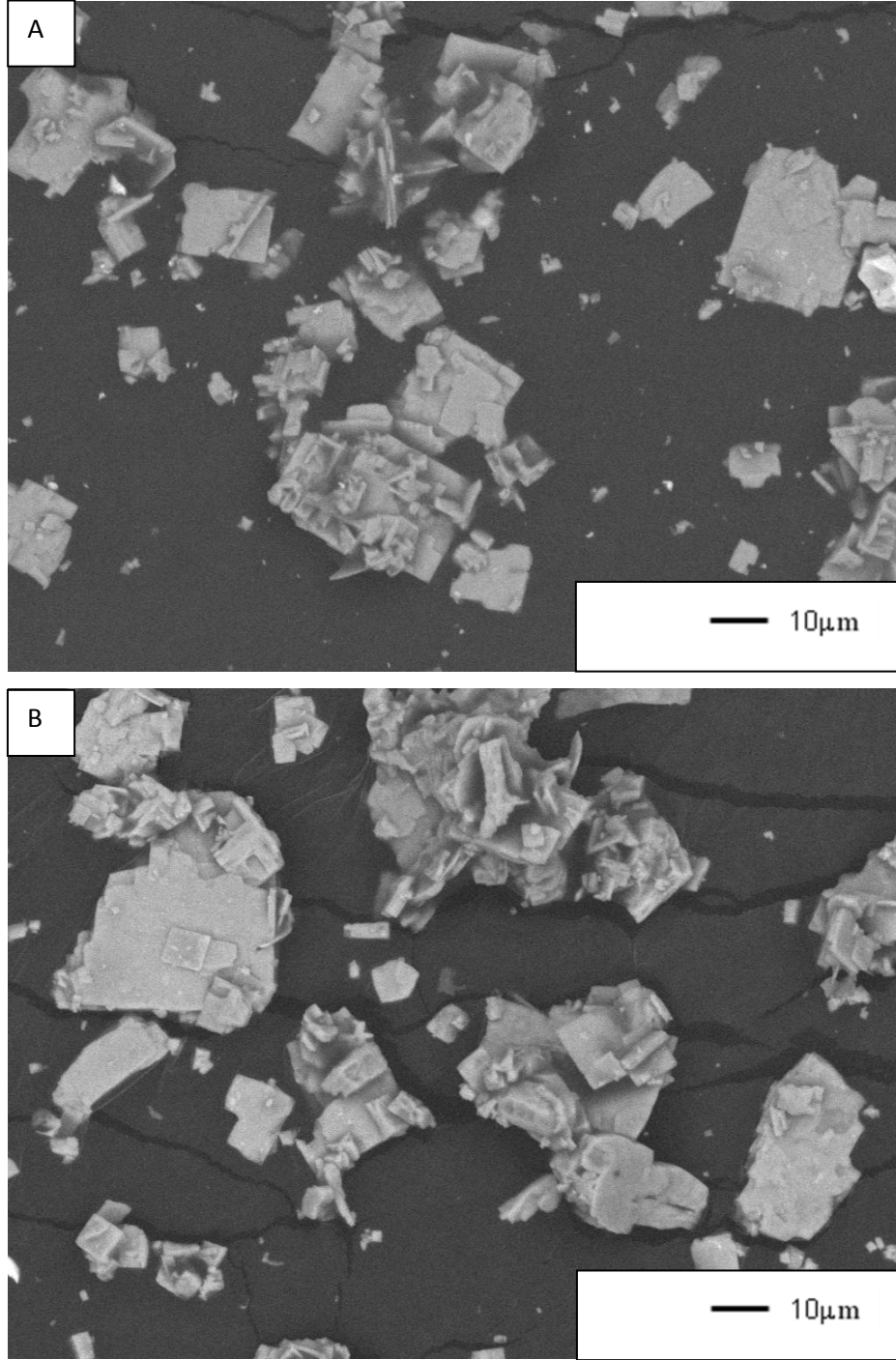


Şekil 7.22. (Devam) Farklı sıcaklıklarda, Na₂CO₃ – arafaz mol oranının 1.1 olduğu hammadde karışımıyla, 5 saat süreyle ısıl işlem gören topokimyasal dönüşüm reaksiyonu sonucu oluşan NaNbO₃ tozlarına ait ikincil elektron görüntüleri: A) 850°C, B) 900°C, C) 950°C, D) 1000°C, E) 1050°C' de sentezlenen NaNbO₃ tozları.

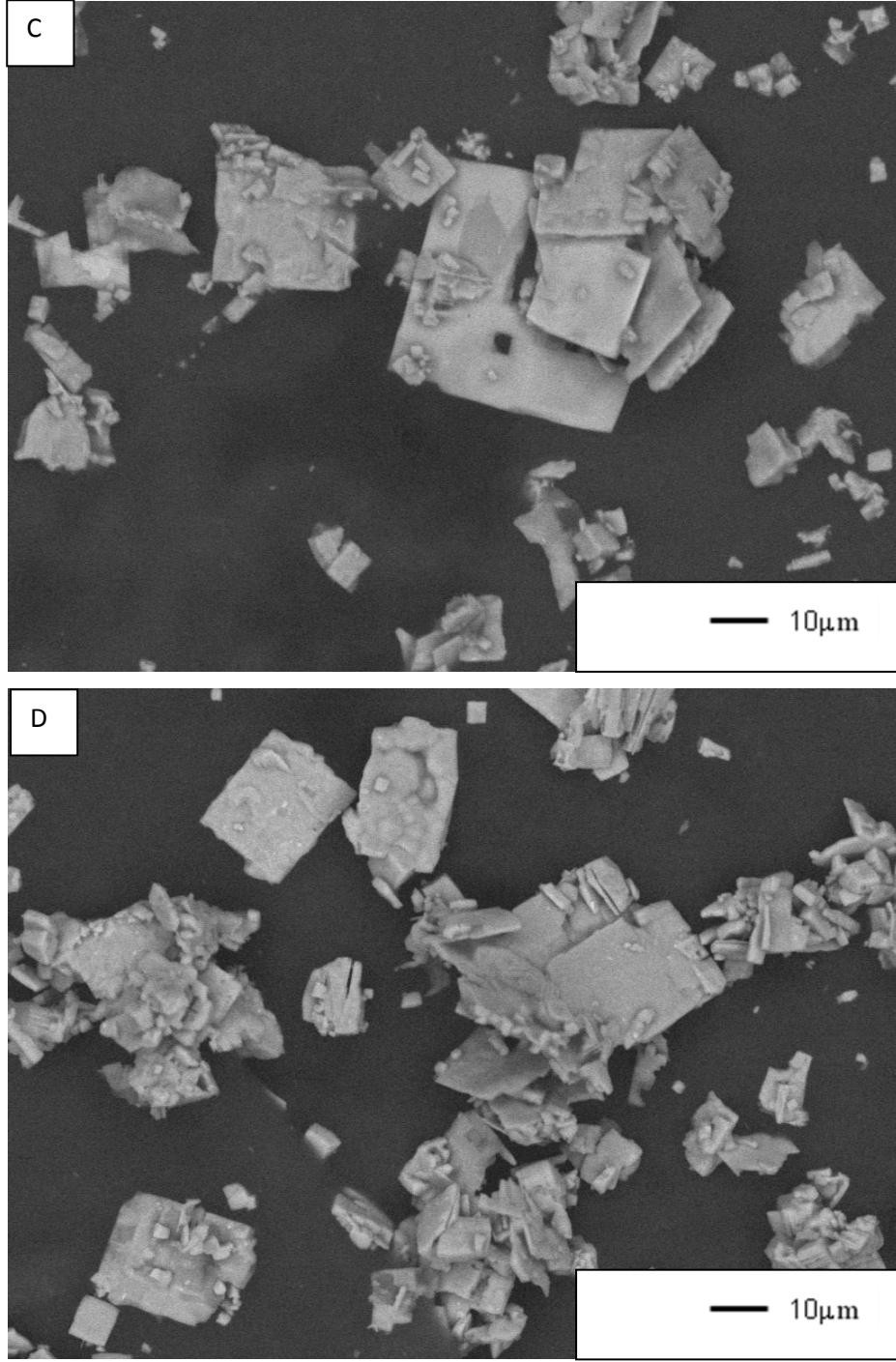


Şekil 7.22. (Devam) Farklı sıcaklıklarda, Na_2CO_3 –arafaz mol oranının 1.1 olduğu hammadde karışımıyla, 5 saat süreyle ısıtım işlemi gören topokimyasal dönüşüm reaksiyonu sonucu oluşan NaNbO_3 tozlarına ait ikincil elektron görüntüleri: A) 850°C, B) 900°C, C) 950°C, D) 1000°C, E) 1050°C’ de sentezlenen NaNbO_3 tozları.

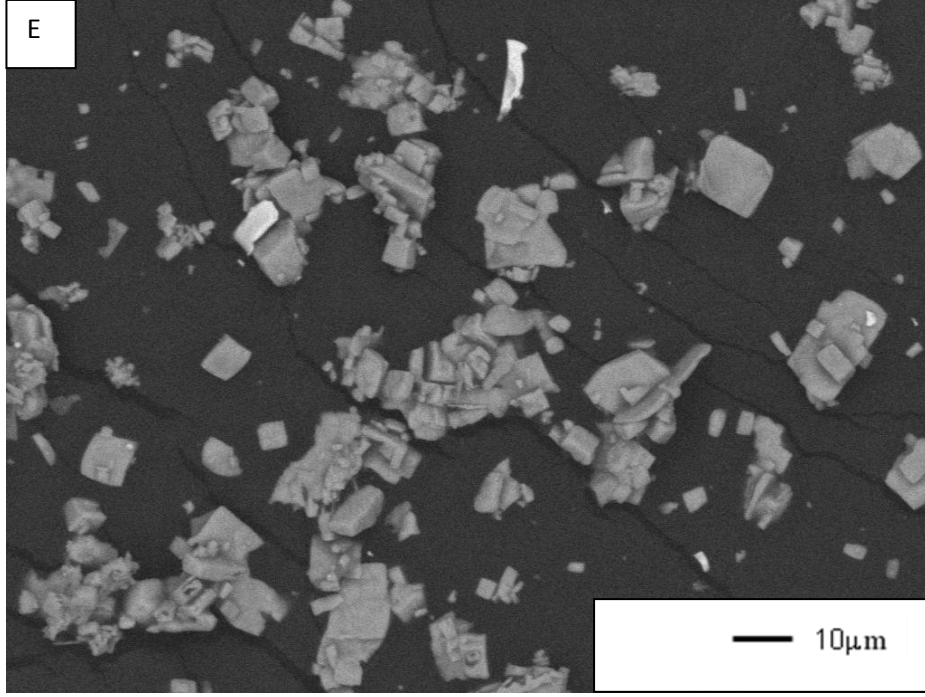
Geri saçılım elektron detektörü kullanılarak tozları oluşturan elementlerin homojen dağılımla sahip olup olmadığı belirlenmek istenmiş, alınan görüntüler ile tozların homojen bir yapıya sahip olduğu anlaşılmıştır. Geri saçılım elektron görüntüleri Şekil 7.23’de sunulmaktadır.



Şekil 7.23. Farklı sıcaklıklarda, Na_2CO_3 –arafaz mol oranının 1.1 olduğu hammadde karışımıyla, 5 saat süreyle ısıtılma işlemi gören topokimyasal dönüşüm reaksiyonu sonucu oluşan NaNbO_3 tozlarına ait geri saçılım elektron görüntüleri: A) 850°C, B) 900°C, C) 950°C, D) 1000°C, E) 1050°C’ de sentezlenen NaNbO_3 tozları.

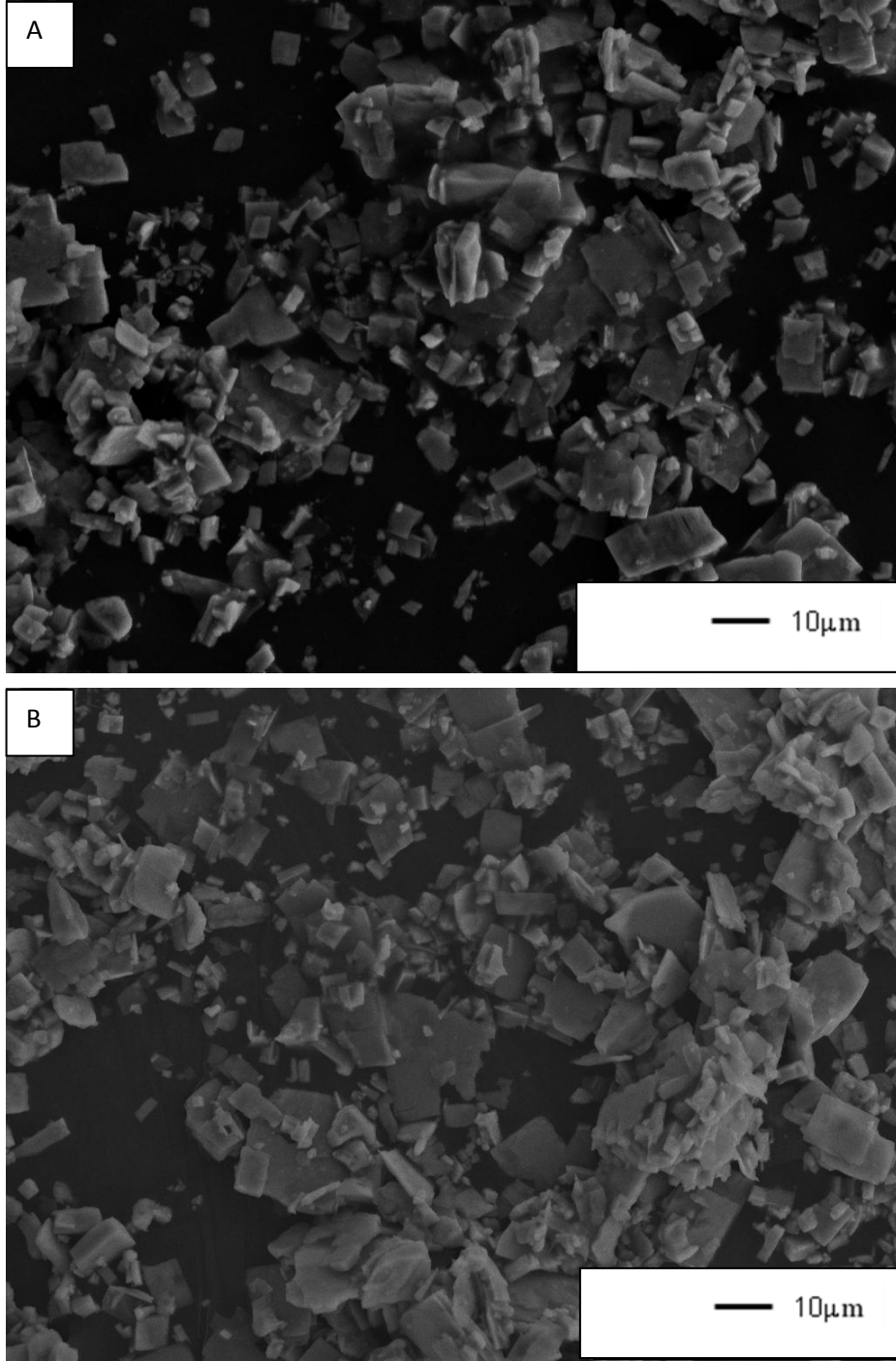


Şekil 7.23. (Devam) Farklı sıcaklıklarda, Na_2CO_3 –arafaz mol oranının 1.1 olduğu hammadde karışımıyla, 5 saat süreyle ısıl işlem gören topokimyasal dönüşüm reaksiyonu sonucu oluşan NaNbO_3 tozlarına ait geri saçılım elektron görüntüleri: A) 850°C, B) 900°C, C) 950°C, D) 1000°C, E) 1050°C’ de sentezlenen NaNbO_3 tozları.

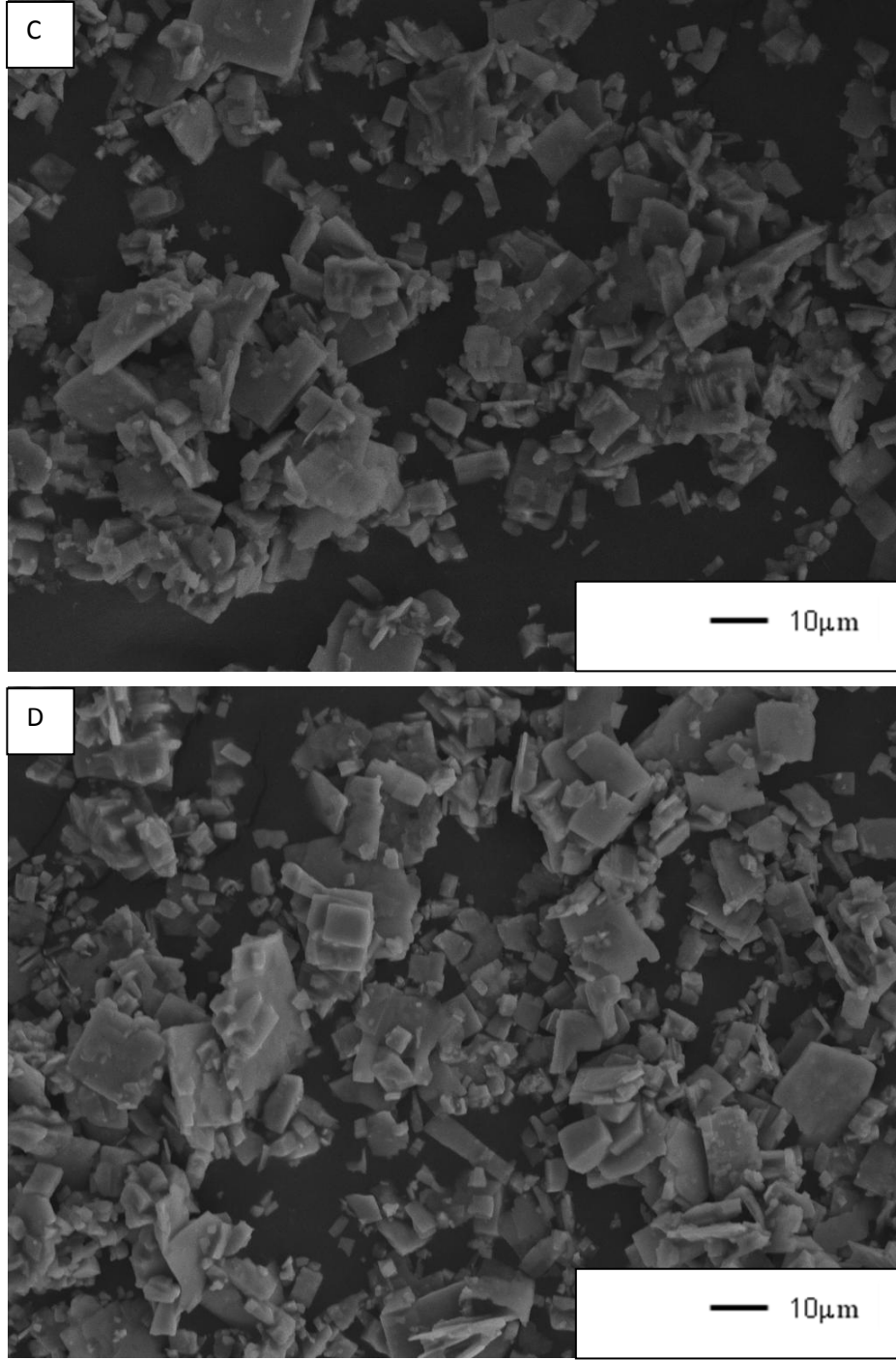


Şekil 7.23. (Devam) Farklı sıcaklıklarda, Na_2CO_3 -arafaz mol oranının 1.1 olduğu hammadde karışımıyla, 5 saat süreyle ısıtım işlemi gören topokimyasal dönüşüm reaksiyonu sonucu oluşan NaNbO_3 tozlarına ait geri saçılım elektron görüntüleri: A) 850°C , B) 900°C , C) 950°C , D) 1000°C , E) 1050°C ' de sentezlenen NaNbO_3 tozları.

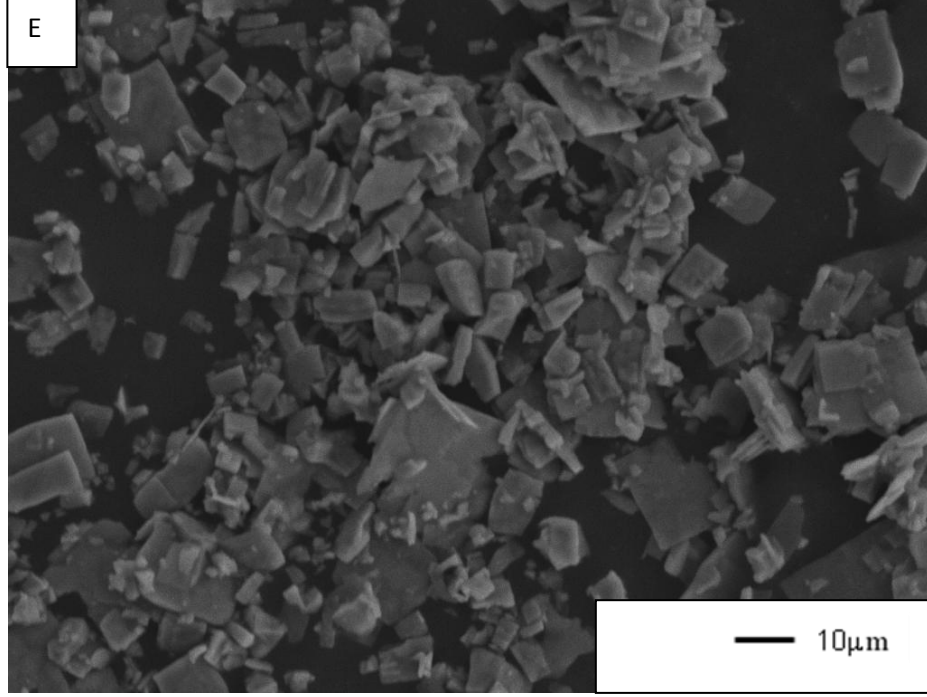
Şekil 7.24'de SEM analizleri ile farklı ısıtım sürelerinde 950°C ' de, Na_2CO_3 – arafaz mol oranının 1.1 olduğu durumda ısıtım işlemi gören topokimyasal dönüşüm reaksiyonu sonucu oluşan NaNbO_3 tozlarına ait morfolojik gelişimler gözlemlenmiştir. SEM incelemeleri sonrasında başlangıç arafaz tozlarının morfolojisini tam olarak koruyamadığı, 5-10 μm boyutlarında olan arafaz tozlarının 2 μm boyutlarındaki daha küçük parçalara ayrıldığı ve plakaların yüzeylerinin pürüzlü hale geldiği, tüm ısıtım sürelerinde topokimyasal dönüşüm sonrası reaksiyon ürünü tozların morfolojisinin aynı olduğu gözlemlenmektedir.



Şekil 7.24. Farklı ısıtım sürelerinde, Na₂CO₃ –arafaz mol oranının 1.1 olduğu durumda, 950°C’de ısıtım gören topokimyasal dönüşüm reaksiyonu sonucu oluşan NaNbO₃ tozlarına ait ikincil elektron görüntüleri: A) 5 dak. B) 30 dak. C) 60 dak. D) 120 dak. E) 480 dak.

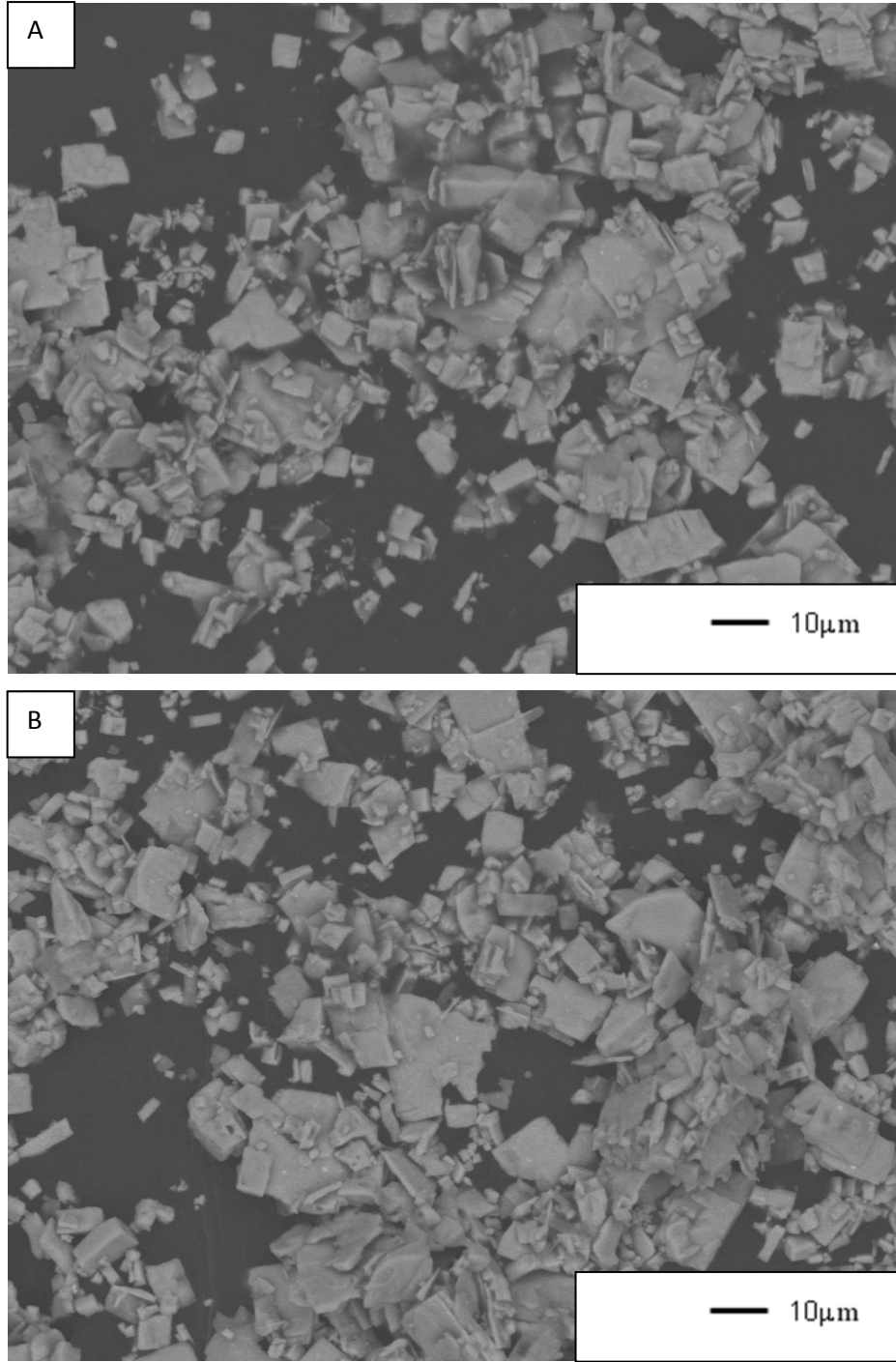


Şekil 7.24. (Devam) Farklı ısıtım sürelerinde, Na₂CO₃ –arafaz mol oranının 1.1 olduğu durumda, 950°C’de ısıtım işlem gören topokimyasal dönüşüm reaksiyonu sonucu oluşan NaNbO₃ tozlarına ait ikincil elektron görüntüleri: A) 5 dak. B) 30 dak. C) 60 dak. D) 120 dak. E) 480 dak.

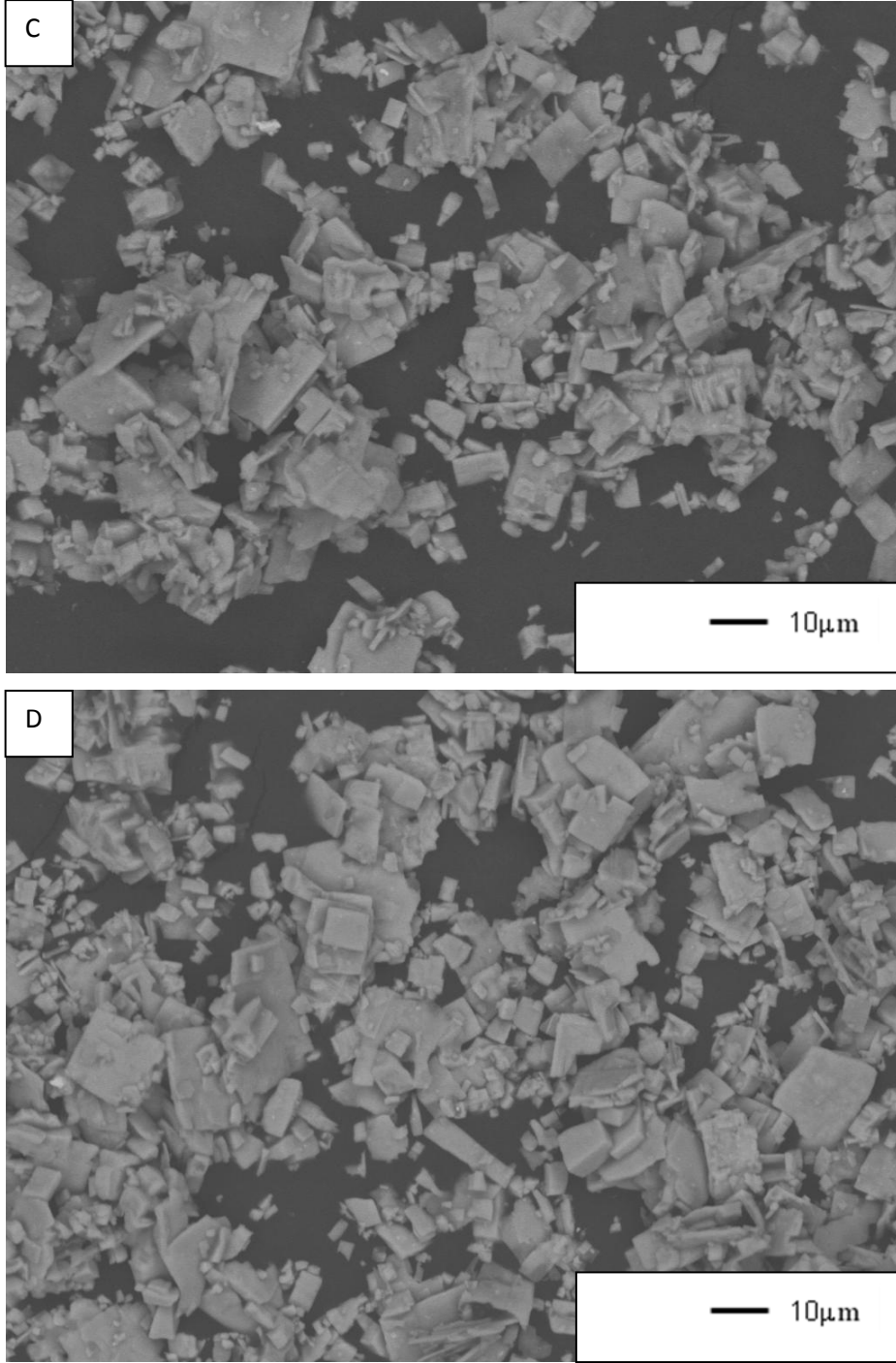


Şekil 7.24. (Devam) Farklı ısıtım sürelerinde, Na_2CO_3 –ara faz mol oranının 1.1 olduğu durumda, 950°C 'de ısıtım gören topokimyasal dönüşüm reaksiyonu sonucu oluşan NaNbO_3 tozlarına ait ikincil elektron görüntüleri: A) 5 dak. B) 30 dak. C) 60 dak. D) 120 dak. E) 480 dak.

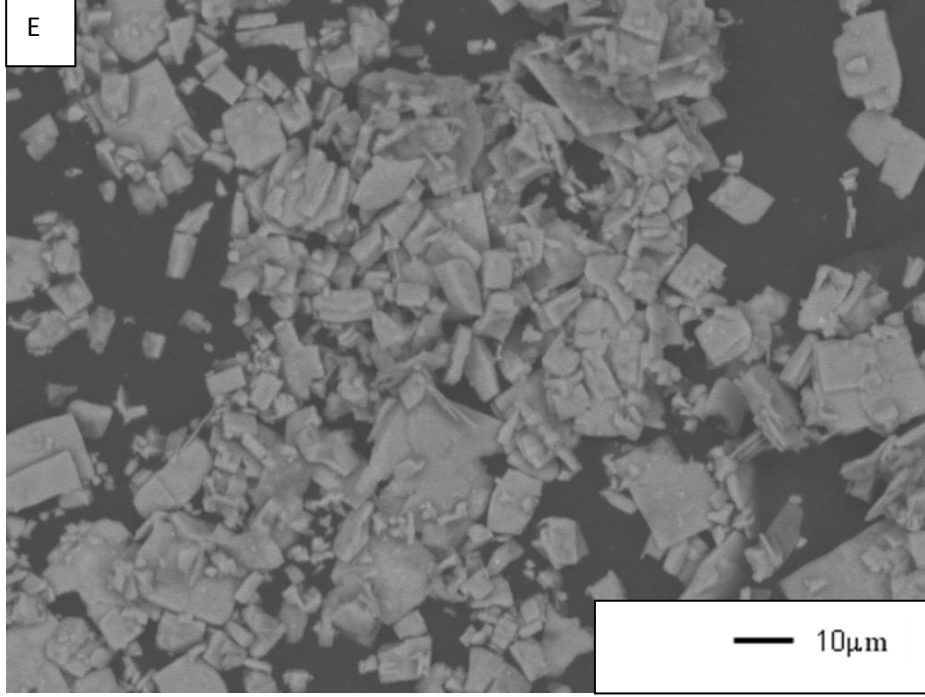
Geri saçılım elektron detektörü kullanılarak tozları oluşturan elementlerin nasıl dağıldıkları farklı faz belirlenmek istenmiş, alınan görüntüler ile tozların homojen bir yapıya sahip olduğu anlaşılmıştır. Geri saçılım elektron görüntüleri Şekil 7.25'de sunulmaktadır.



Şekil 7.25. Farklı ısıl işlem sürelerinde, Na_2CO_3 – arafaz mol oranının 1.1 olduğu durumda, 950°C ' de ısıl işlem gören topokimyasal dönüşüm reaksiyonu sonucu oluşan NaNbO_3 tozlarına ait geri saçılım elektron görüntüleri: A) 5 dak. B) 30 dak. C) 60 dak. D) 120 dak. E) 480 dak.

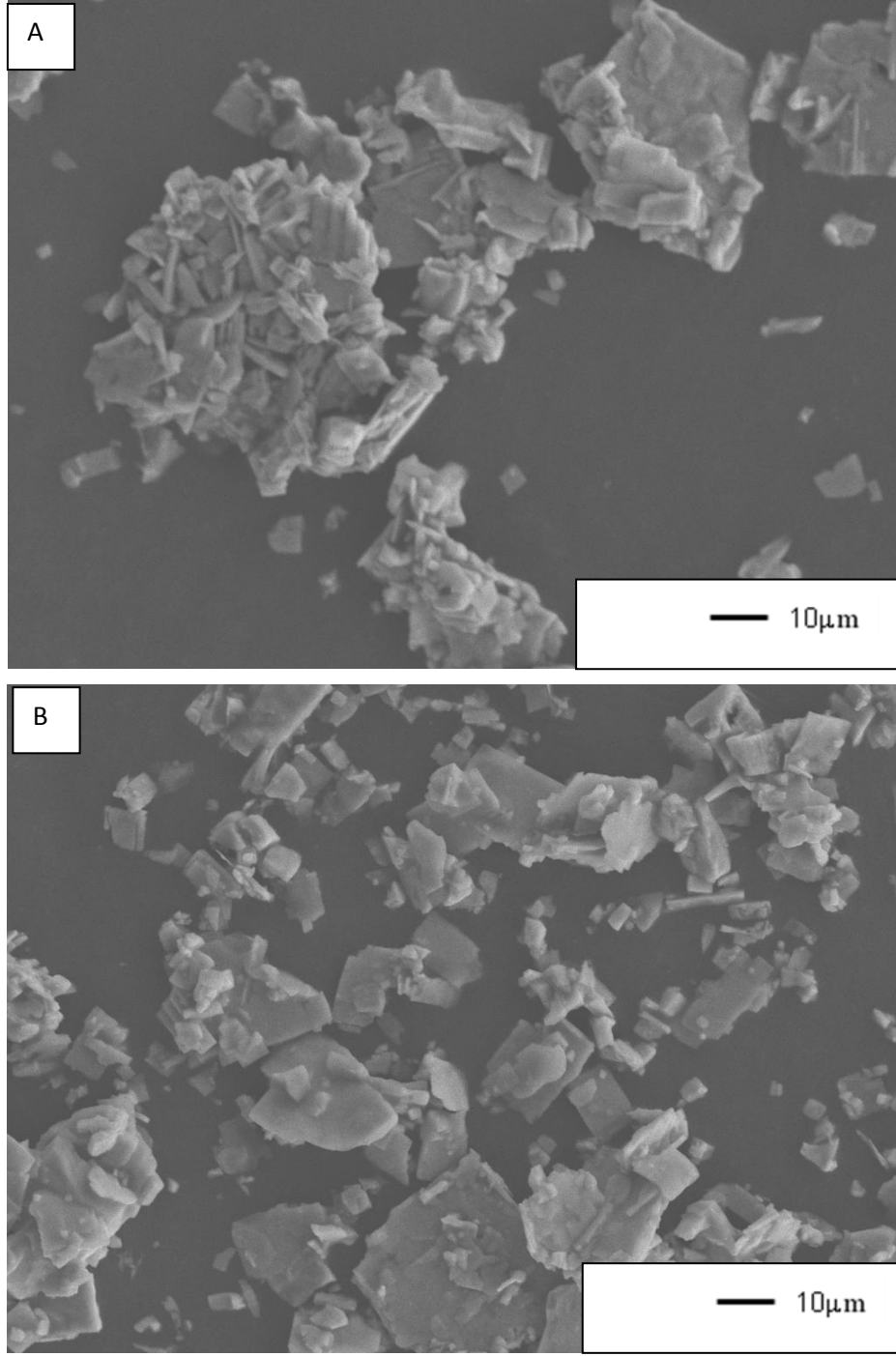


Şekil 7.25. (Devam) Farklı ısıtım sürelerinde, Na_2CO_3 –arafaz mol oranının 1.1 olduğu durumda, 950°C ' de ısıtım işlem gören topokimyasal dönüşüm reaksiyonu sonucu oluşan NaNbO_3 tozlarına ait geri saçılım elektron görüntüleri: A) 5 dak. B) 30 dak. C) 60 dak. D) 120 dak. E) 480 dak.

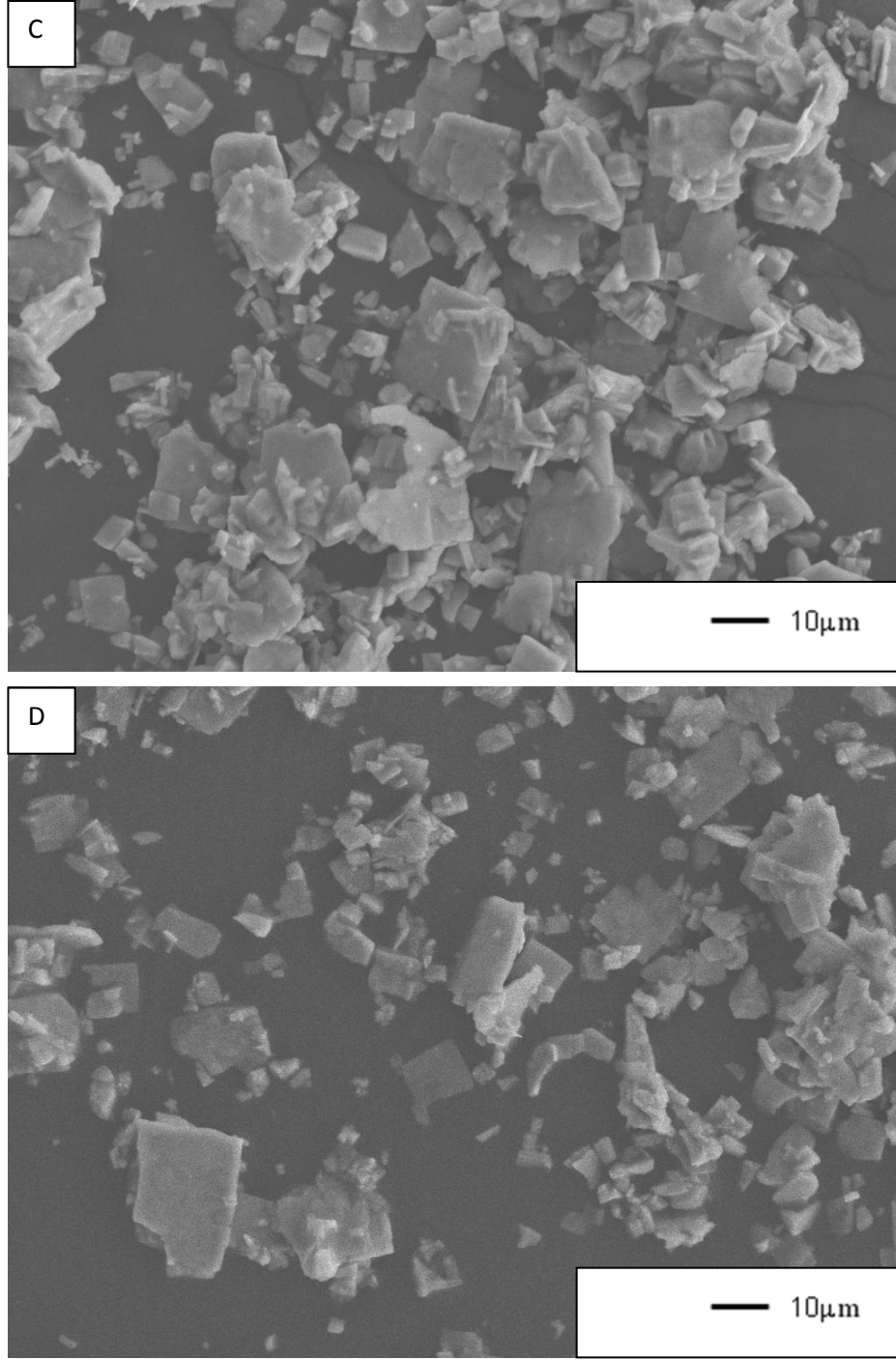


Şekil 7.25. (Devam) Farklı ısıtma sürelerinde, Na_2CO_3 –arafaz mol oranının 1.1 olduğu durumda, 950°C ' de ısıtma işlemi gören topokimyasal dönüşüm reaksiyonu sonucu oluşan NaNbO_3 tozlarına ait geri saçılım elektron görüntüleri: A) 5 dak. B) 30 dak. C) 60 dak. D) 120 dak. E) 480 dak.

Şekil 7.26' da taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri ile farklı NaCl tuzu miktarlarında, Na_2CO_3 – arafaz mol oranının 1.1 olduğu hammadde karışımıyla, 950°C sıcaklıkta, 5 saat süreyle ısıtma işlemi gören topokimyasal dönüşüm reaksiyonu sonucu oluşan NaNbO_3 tozlarına ait morfolojik gelişimler gözlemlenmiştir. SEM analizleri sonrasında topokimyasal dönüşümün NaCl tuzu olmadan gerçekleştirilmesiyle başlangıçtaki arafaz tozlarının $\leq 2 \mu\text{m}$ boyutlarındaki küçük parçalara ayrıldığı ve bu taneciklerin bir araya gelerek agregalar oluşturduğu görülmektedir. Plaka morfolojisinin büyük ölçüde korunamadığı gözlemlenmektedir, $R=0,5$, $R=1$ ve $R=2$ oranlarında NaCl eklenen sistemlerde parçalara ayrılan taneciklerin tuz olmayan sisteme göre daha serbest olduğu morfolojisini koruyabilen plakaların ise yüzeylerinin daha pürüzsüz olduğu gözlemlenmektedir.

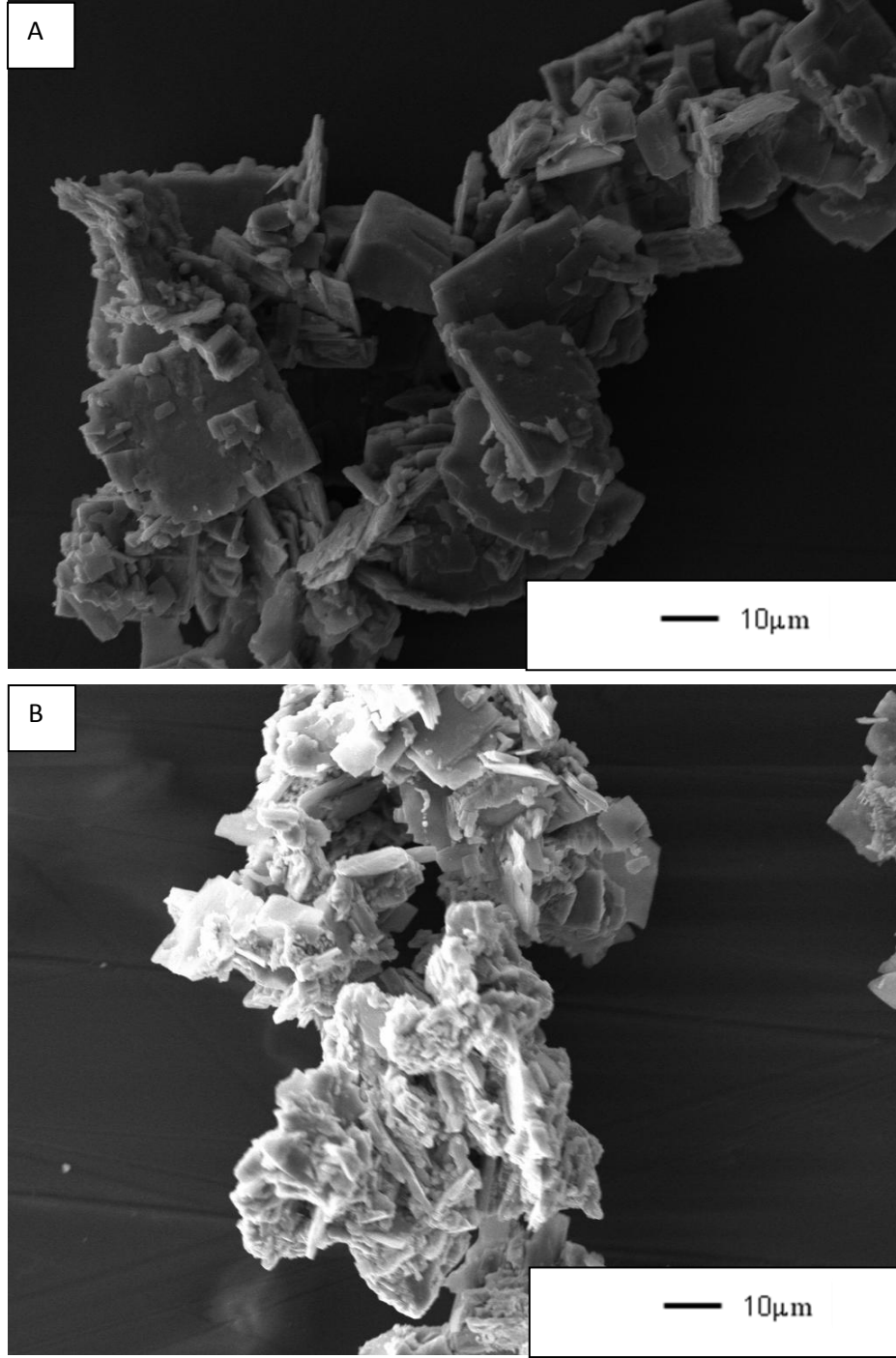


Şekil 7.26. Farklı tuz miktarlarında, Na₂CO₃ –arafaz mol oranının 1.1 olduğu durumda, 950°C’de 5 saat süreyle ısıtılma işlemi gören topokimyasal dönüşüm reaksiyonu sonucu oluşan NaNbO₃ tozlarına ait ikincil elektron görüntüleri: A) R:0 B) R:0.5, C) R:1, D) R:2



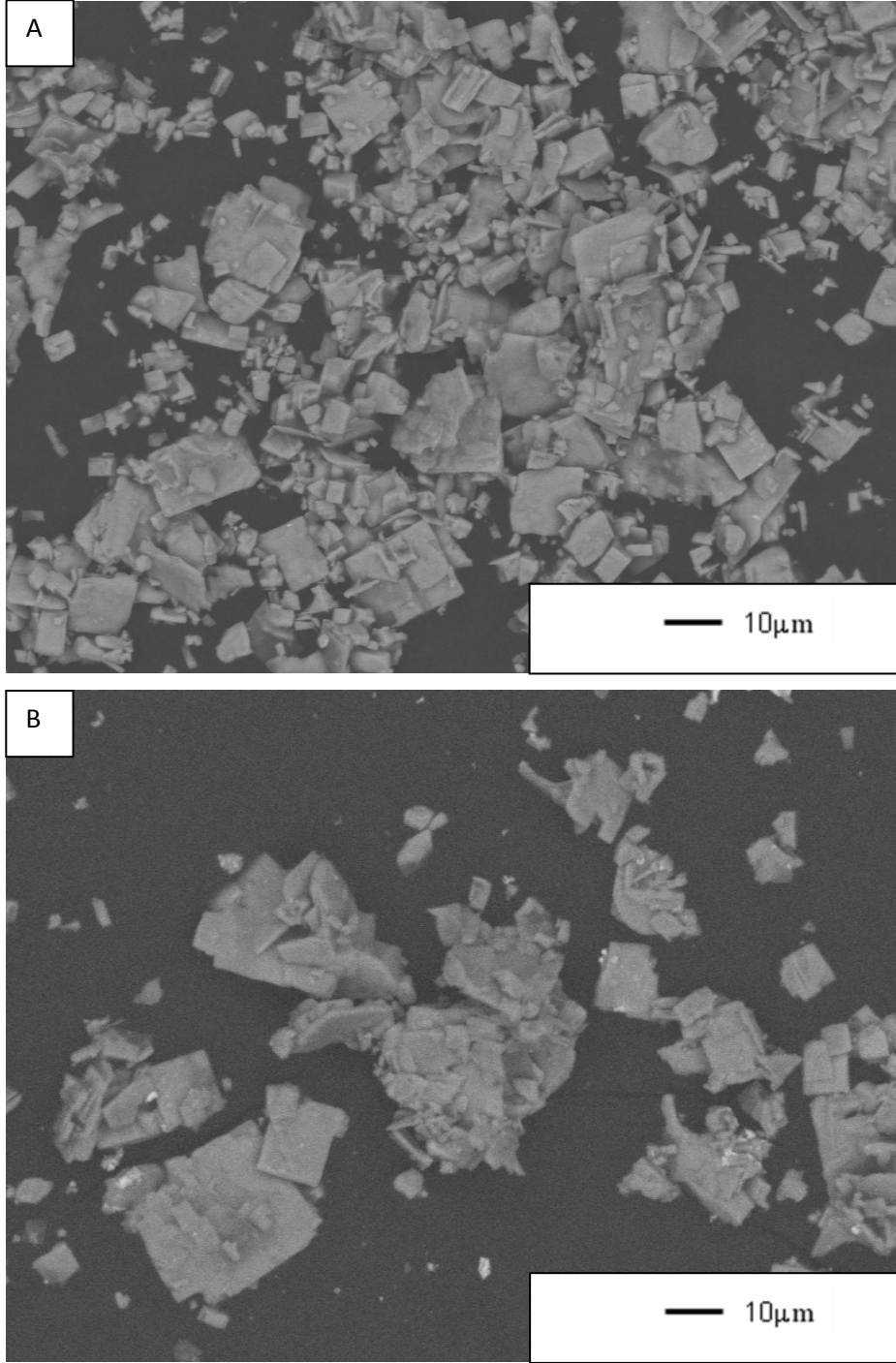
Şekil 7.26. (Devam) Farklı tuz miktarlarında, Na_2CO_3 –arafaz mol oranının 1.1 olduğu durumda, 950°C ' de 5 saat süreyle ısıtılma işlemi gören topokimyasal dönüşüm reaksiyonu sonucu oluşan NaNbO_3 tozlarına ait ikincil elektron görüntüleri: A) R:0 B) R:0.5, C) R:1, D) R:2

Şekil 7.27' de taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri ile farklı krozelerde, Na_2CO_3 – arafaz mol oranının 1.1 olduğu hammadde karışımıyla, 950°C ' de, 5 saat süreyle ısıl işlem gören topokimyasal dönüşüm reaksiyonu sonucu oluşan NaNbO_3 tozlarına ait morfolojik gelişimler gözlemlenmiştir. SEM analizleri sonrasında platin krozede gerçekleşen topokimyasal dönüşüm sonrasında başlangıç arafaz tozlarının NaNbO_3 fazına dönüşürken alumina krozede gerçekleşen reaksiyona göre daha çok parçalandığı ve parçalara ayrılan partiküllerin agregalar oluşturduğu gözlemlenmektedir. Buna sebep olarak platin krozenin ısıl iletim katsayısının aluminaya göre çok daha yüksek olması ile bu krozede topokimyasal dönüşüme daha hızlı sıcaklık artışı ile geçilmiş olduğu ve bu nedenle dönüşümün alumina krozeye göre daha kontrolsüz gerçekleştiği ihtimali düşünülmektedir. Bu yorumu Yongke ve ark.'nın yüksek ısıtma hızlarında, düşük ısıtma hızlarında topokimyasal reaksiyonlarla sentezlenen NaNbO_3 plaka şekilli tozlarına göre daha ileri derecede parçalanmış tozlar elde etmeleri de desteklemektedir [11].



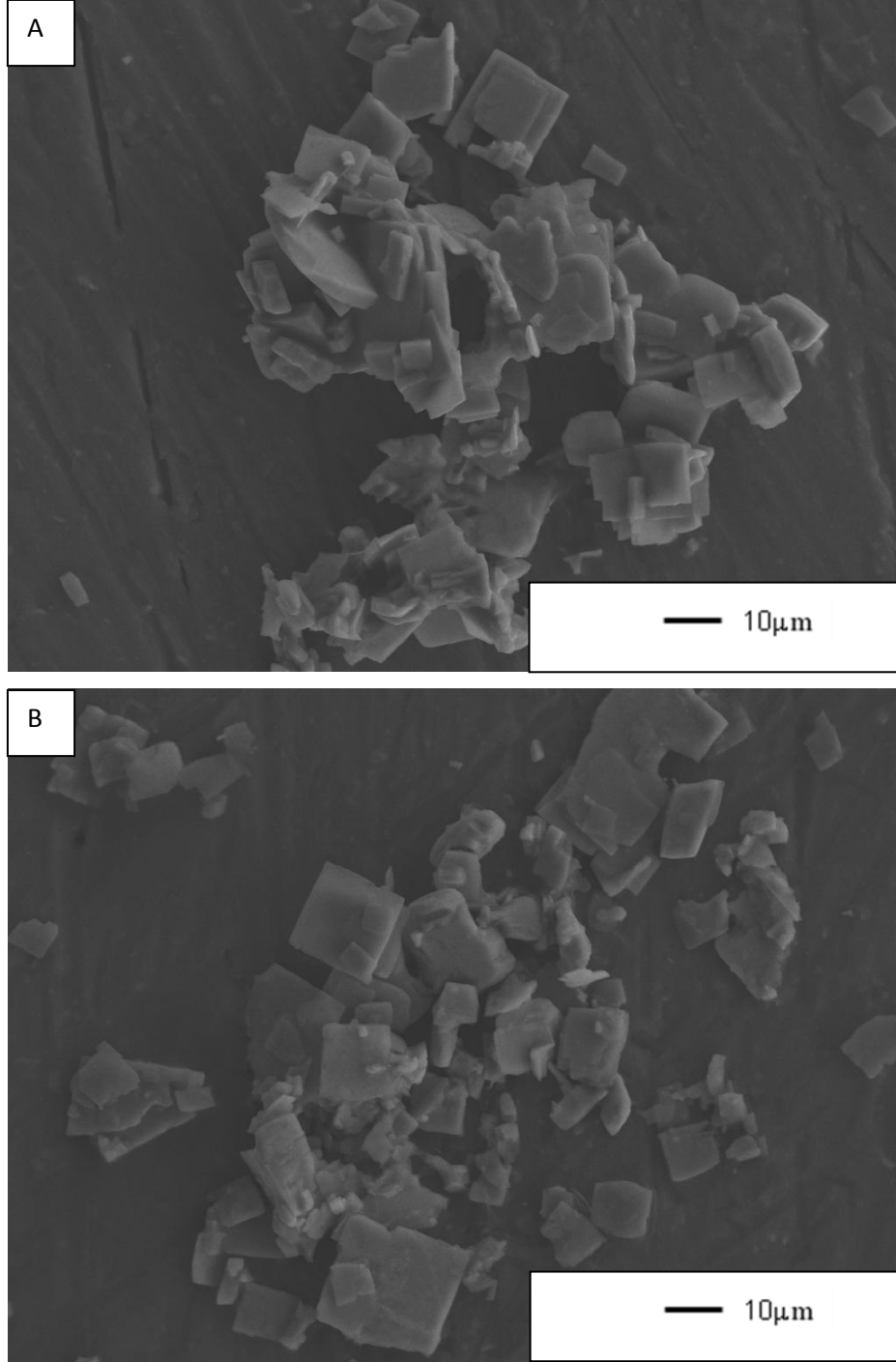
Şekil 7.27. Farklı krozelerde, Na_2CO_3 – arafaz mol oranının 1.1 olduğu durumda, 950°C ' de 5 saat süreyle ısıtılma işlemi gören topokimyasal dönüşüm reaksiyonu sonucu oluşan NaNbO_3 tozlarına ait ikincil elektron görüntüleri: A) Alumina krozede B) Platin krozede.

Geri saçılım elektron detektörü kullanılarak tozların homojen bir kimyasal yapıya sahip olup olmadığı belirlenmek istenmiş, alınan görüntüler ile tozların homojen bir yapıya sahip olduğu anlaşılmıştır. Geri saçılım elektron görüntüleri Şekil 7.28’de sunulmaktadır.

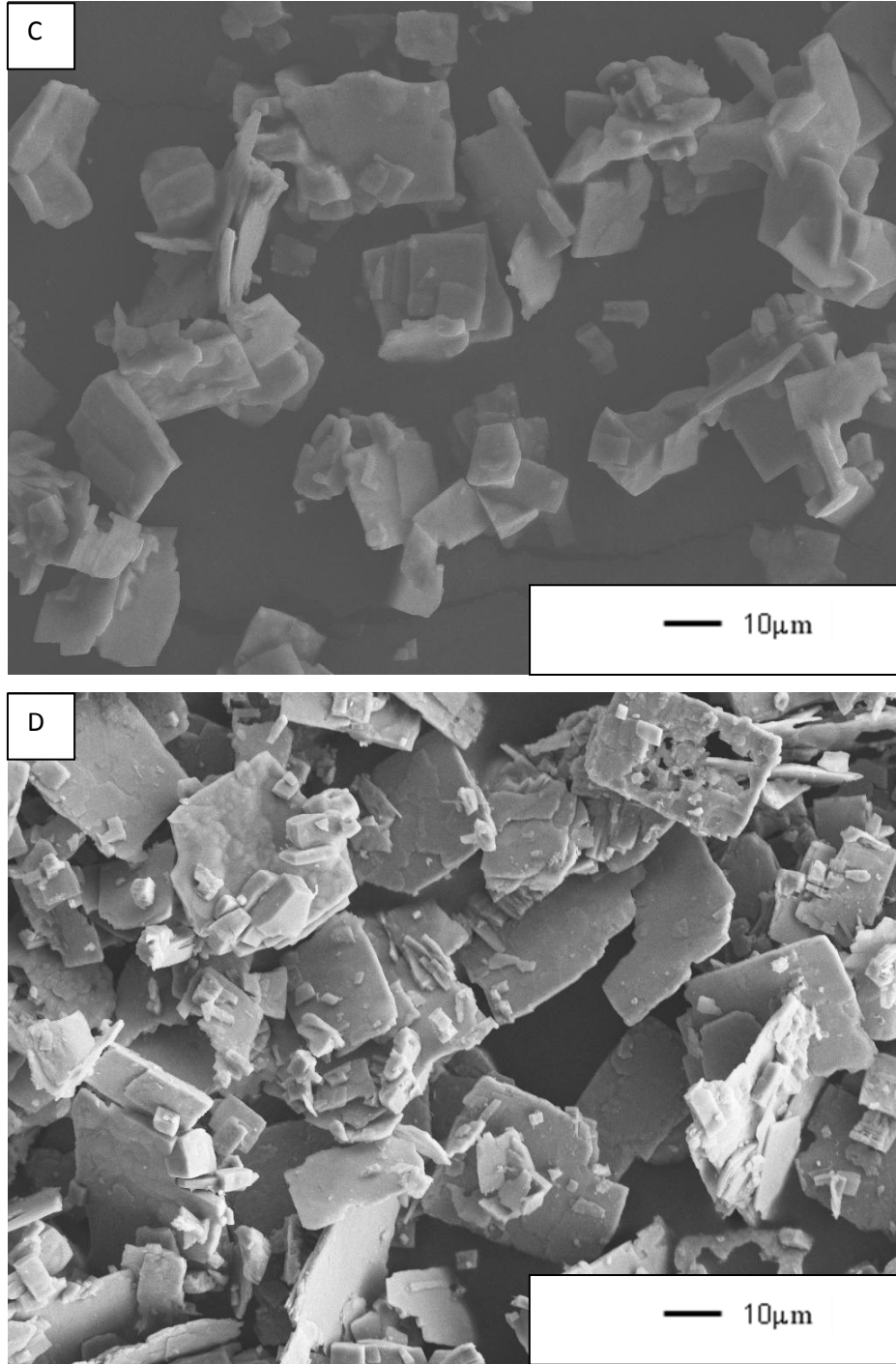


Şekil 7.28. Farklı krozelerde, Na_2CO_3 – arafaz mol oranının 1.1 olduğu durumda, 950°C ' de 5 saat süreyle ısıtılma işlemi gören topokimyasal dönüşüm reaksiyonu sonucu oluşan NaNbO_3 tozlarına ait geri saçılım elektron görüntüleri: A) Alumina krozede B) Platin krozede.

Şekil 7.29’ da ağırlıkça %1,2,3 ve 4 fazla Bi_2O_3 miktarı ile sentezlenen $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ arafaz tozlarından topokimyasal dönüşüm reaksiyonları ile elde edilen plaka şekilli NaNbO_3 tozlarına ait ikincil elektron görüntüleri sunulmaktadır. Bu fotoğraflardan ağırlıkça %1, 2 ve 3 fazla Bi_2O_3 miktarı ile sentezlenen $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ arafaz tozlarından elde edilen NaNbO_3 tozlarının tam anlamıyla arafaz morfolojisini koruyamadıkları gözlemlenmektedir. Bu tozlar genel olarak $d(0.1)=0.5\mu\text{m}$, $d(0.5)= 5 \mu\text{m}$, $d(0.9)= 19 \mu\text{m}$ tane boyut değerlerine sahiptirler. Ağırlıkça %4 fazla Bi_2O_3 miktarı ile sentezlenen $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ arafaz tozlarından elde edilen NaNbO_3 tozlarının ise plaka yapısını diğer tozlara göre daha iyi koruduğu gözlemlenmektedir. Bunu tozların sahip olduğu $d(0.1)=1 \mu\text{m}$, $d(0.5)= 8 \mu\text{m}$, $d(0.9)= 22 \mu\text{m}$ tane boyut değerleri de ispatlamaktadır.



Şekil 7.29. 950°C’ de, 5 saat süreyle, R:1 oranında NaCl içerisinde ağırlıkça A) %1, B) %2, C)%3 ve D) %4 fazla Bi₂O₃ miktarı ile sentezlenen arafazlardan topokimyasal reaksiyonlarla elde edilen plaka şekilli NaNbO₃ tozlarına ait ikincil elektron görüntüleri.



Şekil 7.29. (Devam) 950°C’ de, 5 saat süreyle, R:1 oranında NaCl içerisinde ağırlıkça A) %1, B) %2, C) %3 ve D) %4 fazla Bi₂O₃ miktarı ile sentezlenen arafazlardan topokimyasal reaksiyonlarla elde edilen plaka şekilli NaNbO₃ tozlarına ait ikincil elektron görüntüleri.

7.4. Genel Değerlendirme

NaNbO_3 tozlarının faz gelişiminde Na_2CO_3 – arafaz mol oranının, ısı işlem sıcaklığının, ısı işlem süresinin önemli derecede etkili olduğu; tuz miktarı, kroze çeşidi ve arafaz bizmut içeriğinin ise düşük derecede etkili olduğu yorumlanabilir. NaNbO_3 tozlarının morfoloji gelişiminde ise tuz miktarı ile arafaz bizmut içeriğinin önemli derecede etkili oldukları, diğer parametrelerin ise düşük derecede etkili oldukları yorumlanabilmektedir.

Plaka şekilli NaNbO_3 tozlarının arafazdan topokimyasal dönüşümle istenen NaNbO_3 fazında elde edilebilmeleri ve Aurivillius yapılı arafazdan bizmutun verimli bir şekilde uzaklaştırılabilmesi için 950°C ısı işlem sıcaklığı ile birlikte 0.85'den daha yüksek Na_2CO_3 – arafaz mol oranının uygulanması gerektiği, gerçekleştirilen XRD ve XRF analizleri sonrasında anlaşılmaktadır.. Aglomeratsız, yıkama işlemleri ile kolayca dağıtılabilen plaka şekilli tozların üretilmesi için en uygun tuz oranının hamadde miktarının %100'ü olacak şekilde belirlenmesi ($R=1$) gerektiği anlaşılmaktadır. Topokimyasal reaksiyonlarda alumina kroze kullanımı, arafazın dönüşüm esnasında ısı iletim özelliklerine bağlı olarak platin kroze göre daha az parçalanmasına neden olmakta, nihai ürünün saflığına da olumsuz bir etki yaratmamasıyla uygun koşulları sağlamaktadır.

Ağırlıkça %1, 2 ve 3 fazla Bi_2O_3 miktarı ile sentezlenen $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ arafaz tozlarından elde edilen NaNbO_3 tozlarının tam anlamıyla arafaz morfolojisini koruyamadıkları gözlemlenmektedir. Ağırlıkça %4 fazla Bi_2O_3 miktarı ile sentezlenen $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ arafaz tozlarından elde edilen NaNbO_3 tozlarının ise plaka yapısını diğer tozlara göre daha iyi koruduğu gözlemlenmektedir.

8. FARKLI BİR YÖNTEMLE PLAKA ŞEKLİ NaNbO₃ TOZLARININ SENTEZLENMESİ

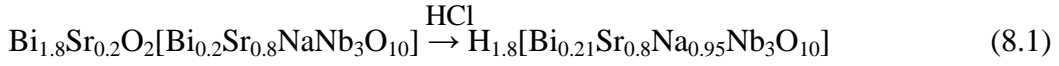
Topokimyasal reaksiyonlarda tersinir yada tersinmez reaksiyonlarla birlikte dışarıdan ev sahibi yapı içerisine başka bir yapının girişi sağlanarak ev sahibi yapı içerisinde bağların kırılması gibi önemli modifikasyonların gerçekleştirilmesi sağlanmaktadır [57]. Topokimyasal reaksiyonlar sayesinde kübik yapılu perovskit sistemlerin plaka şeklindeki tozlar halinde elde edilebilmesi ile TGG prosesi için önemli NaNbO₃ [7], KNbO₃ [65], Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ [63], BaTiO₃ [31], SrTiO₃ [15] gibi çekirdekler üretilebilmektedir. Bu çekirdeklerin tümü Aurivillius yapısındaki arafaz tozlarında Bi₂O₂ bizmut esaslı, zayıf kovalent bağlı tabakalarla istenen stokiyo-metrideki katyon yer değişiminin sağlanması ile sentezlenmektedir. Gerçekleşen iyon yer değişiminde sistem perovskit yapıya geçerken morfoloji korunmakta ve bu şekilde istenen plaka şekli elde edilebilmektedir.

Genellikle ergimiş tuz sentezi ile 800-1000°C' de gerçekleştirilen topokimyasal reaksiyonların yanı sıra oda sıcaklığı gibi düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilen topokimyasal dönüşüm reaksiyonları da mevcuttur. ABO₃ kimyasal kompozisyonlarına sahip perovskitler ve tabakalı perovskitler A- ve B- bölgesi katyonlarına bağlı olarak, süperiletkenlik [67-72], çok yüksek manyetik direnç [73-76], katalitik aktivite [77-82] ve ferroelektriklik [83-87] gibi çok farklı özelliklere sahip olabilmektedirler [61]. Ancak bu malzemelerde anılan gelişmiş özellikleri sağlamak için gerekli ara tabaka modifikasyonları termodinamik olarak kontrol edilememektedir. Bu nedenle de düşük sıcaklıklarda istenen kimyasal kompozisyonlar stokiyo-metrik olarak elde edilememektedir. Düşük sıcaklıkta gerçekleştirilen topokimyasal dönüşüm reaksiyonları ile yapı kontrolü sağlanmakta, malzemelere istenen özellikler kazandırılmaktadır (KCa₂Nb₃O₁₀'ın n-butillityum ile işlem görmesiyle sentezlenen süperiletken Li_xKCa₂Nb₃O₁₀ gibi) [61].

Yapı modifikasyonuna verilebilecek bir diğer örnek, Aurivillius yapısındaki malzemelerin asit işlemine sokularak sistemdeki düşük pH' da çözünebilen Bi₂O₂ ara tabakalarının tercihli olarak çözdürülmesi ve perovskit



blokların yapı içerisinde asitten etkilenmeyerek yeni protonize formların elde edilmesidir [88-93]. Sugahara ve ark. $\text{Bi}_2\text{O}_2[\text{SrNaNb}_3\text{O}_{10}]$ kimyasal kompozisyonuna sahip Aurivillius yapısındaki tozları asit işlemine sokarak tercihli çözdürme ile yeni protonize Ruddlesden-Popper yapısını elde etmişlerdir [94]. Wataru ve ark.'nın elde ettikleri sistem Eşitlik 8.1' de görülmektedir.



Wataru ve ark.'nın rapor ettikleri çalışmada olduğu gibi Aurivillius yapılı kompozisyonların bizmut tabakalarının asit işlemi ile tercihli çözdürülmesi ile perovskit yapılı dönüşümlere geçişin proses şartları NaNbO_3 kompozisyonu için tez dahilinde belirlenecektir. İlk olarak $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ arafaz tozlarının sahip olduğu Bi_2O_2 tabakalarının tercihli olarak asitle çözdürülme şartları belirlenecek ve daha sonra elde edilen yapıdan tam olarak NaNbO_3 kompozisyona dönüşüm şartları belirlenecektir.

8.1. Deneysel Çalışmalar

$\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ arafaz tozlarının sahip olduğu Bi_2O_2 tabakalarının tercihli olarak asitle çözdürülmesi ve daha sonra ısıtılma işlemiyle NaNbO_3 çekirdeklerinin elde edilmesi Şekil 8.1' de sunulduğu gibi iki basamaklı şekilde olmuştur. Üretim basamağının ilk adımında yer alan, $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ arafaz tozlarının sahip olduğu Bi_2O_2 tabakalarının tercihli olarak asitle çözdürülmesinde kullanılan asidin çeşidi, molaritesi ve asit işlem süresi parametreleri incelenmiştir. Asitle tercihli çözdürme işlemi için kullanılacak $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ tozları tezin altıncı bölümünde belirlendiği şekilde 1100°C ısıtılma işlem sıcaklığı, 5 saat ısıtılma işlem süresi, R=1 oranındaki NaCl tuzu miktarı şartları ile alumina kroze içerisinde sentezlenmiştir.

Asit içerisinde arafazın sahip
olduğu Bi_2O_2 ara tabakalarının
çözdürülmesi



Asit işlemi görmüş arafazdan topokimyasal
dönüşüm ile perovskit yapısındaki bizmut
içeriğinin uzaklaştırılarak plaka şekilli
 NaNbO_3 tozlarının elde edilmesi

Şekil 8.1. Asit çözdürme ile NaNbO_3 çekirdeklerinin sentezlenmesi akım şeması.

Sentezlenen bu arafaz tozları nitrik asit, sülfürik asit ve hidroklorik asit içerisinde 24 saat süreyle çözdürme işlemine tabi tutulmuşlardır. Kullanılan asidin hedeflendiği şekilde arafaz tozlarının sahip olduğu Bi_2O_2 tabakalarını tercihli olarak çözüp çözmediği tozlara uygulanan XRF analizi sonuçları ile takip edilmiştir. Kullanılan asidin molaritesi incelenirken arafaz tozları 1, 5, 10 ve 12 M (hacimce %37 HCl) hidroklorik asit içerisinde 24 saat süreyle çözdürme işlemine tabi tutulmuşlardır. Kullanılan hidroklorik asidin en düşük hangi molarite değerinde hedeflendiği şekilde arafaz tozlarının sahip olduğu Bi_2O_2 tabakalarını tercihli olarak çözdüğü tozlara uygulanan XRF analizi sonuçları ile takip edilmiştir. Asit işlem süresi incelenirken de arafaz tozları 12 M hidroklorik asit içerisinde 1, 6, 12, 18 ve 24 ve 48 saat sürelerle çözdürme işlemine tabi tutulmuşlardır. Kullanılan hidroklorik asidin hangi sürede, hedeflendiği şekilde arafaz tozlarının sahip olduğu Bi_2O_2 tabakalarını tercihli olarak çözdüğü, yine tozlara uygulanan XRF analizi sonuçları ile takip edilmiştir.

Üretim akım şemasının ikinci basamağında yer alan (Şekil 8.1), tercihli olarak Bi_2O_2 tabakaları asit işlemi ile çözdürülmüş $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ arafaz tozlarından NaNbO_3 fazına dönüşüm için ergimiş NaCl tuzu içerisinde yüksek ısı işlem sıcaklıklarının uygulandığı topokimyasal dönüşüm reaksiyonları kullanılacaktır. 12 M hidroklorik asit içerisinde 24 saat süreyle asit işlemi görmüş

arafaz tozlarına $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ kompozisyonu esas alınarak hesaplanarak 1.1 mol oranında Na_2CO_3 ve R:1 oranında NaCl tuzu eklenmiş, 950, 1050, 1175, 1200 ve 1225°C ısıtılma işlem sıcaklıklarında topokimyasal dönüşüm reaksiyonları uygulanmıştır.

8.2. Karakterizasyonlar

Elde edilen NaNbO_3 tozlarının kimyasal karakterizasyonu x-ışını difraksiyonu analizi (Rigaku Rint 2200) ile gerçekleştirilmiştir. XRD pikleri 30 mA - 40 kV akım ve voltaj değerlerinde, Cu $K\alpha$ radyasyonu ile, $2^\circ/\text{dak}$. tarama hızıyla elde edilmiştir. Mikroyapı karakterizasyonu ise taramalı elektron mikroskobu (SEM, EVO 50) ile gerçekleştirilmiştir. Tozların elementel analizleri ise x-ışını floresansı spektroskopisi ((Rigaku, ZSX Primus) ile gerçekleştirilmiştir.

8.3. Deneysel Sonuçlar ve Sonuçların Tartışılması

$\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ tozlarının nitrik asit, sülfürik asit ve hidroklorik asitle 24 saat süreyle işlem görmesiyle elde edilen tozlara uygulanan XRF analizi sonuçları Çizelge 8.1’ de sunulmaktadır. XRF sonuçlarından $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ kompozisyonunun sahip olduğu Bi_2O_3 tabakalarını nitrik ve sülfürik asidin çözmediği, çözme işleminde sadece hidroklorik asidin etkili olduğu anlaşılmaktadır.

Çizelge 8.1. $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ tozlarının nitrik asit, sülfürik asit ve hidroklorik asitle 24 saat süreyle işlem görmesiyle elde edilen tozlara uygulanan XRF analizi sonuçları.

Element	Asit işlemi yapılmadan önce	HCl işlemi	HNO_3 işlemi	H_2SO_4 işlemi
Bi (% ağırlık)	49,0	14,0	49,0	49,0



$\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ tozlarının 1, 5, 10 ve 12 M (hacimce %37 HCl) hidroklorik asit içerisinde 24 saat süreyle çözdürme işlemine tabi tutulmasıyla elde edilen tozlara ait XRF analizi sonuçları Çizelge 8.2' de sunulmaktadır. XRF sonuçlarından $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ kompozisyonunun sahip olduğu Bi_2O_2 tabakalarını %37'lik hidroklorik asidin etkili bir şekilde çözdüğü anlaşılmaktadır.

Çizelge 8.2. $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ tozlarının 1, 5, 10 ve 12 M (hacimce %37 HCl) hidroklorik asit içerisinde 24 saat süreyle işlem görmesiyle elde edilen tozlara uygulanan XRF analizi sonuçları.

Element	HCl molaritesi			
	1 M	5 M	10 M	12 M
Bi (% ağırlık)	49,0	49,0	49,0	14,0

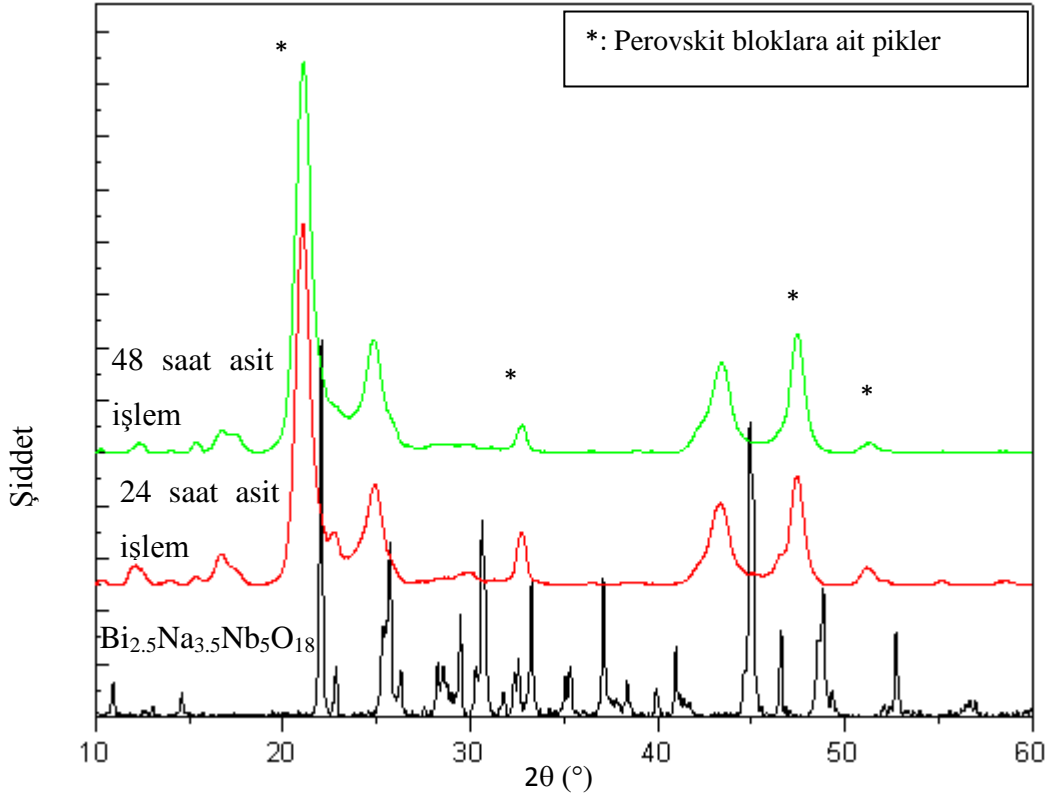
$\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ tozlarının 12 M hidroklorik asit içerisinde 1, 6, 12, 18, 24 ve 48 saat sürelerle çözdürme işlemine tabi tutulmasıyla elde edilen tozlara ait XRF analizi sonuçları Çizelge 8.3' de sunulmaktadır. XRF sonuçlarından $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ kompozisyonunun sahip olduğu Bi_2O_2 tabakalarını %37'lik hidroklorik asidin 24 saat sürede etkili bir şekilde çözdüğü anlaşılmaktadır.

Çizelge 8.3. $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ tozlarının 12 M hidroklorik asit içerisinde 1, 6, 12, 18, 24, 48 saat süreyle işlem görmesiyle elde edilen tozlara uygulanan XRF analizi sonuçları.

Element	HCl işlemi süresi					
	1 saat	6 saat	12 saat	18 saat	24 saat	48 saat
Bi (% ağırlık)	49,0	49,0	49,0	40,0	14,0	14,0

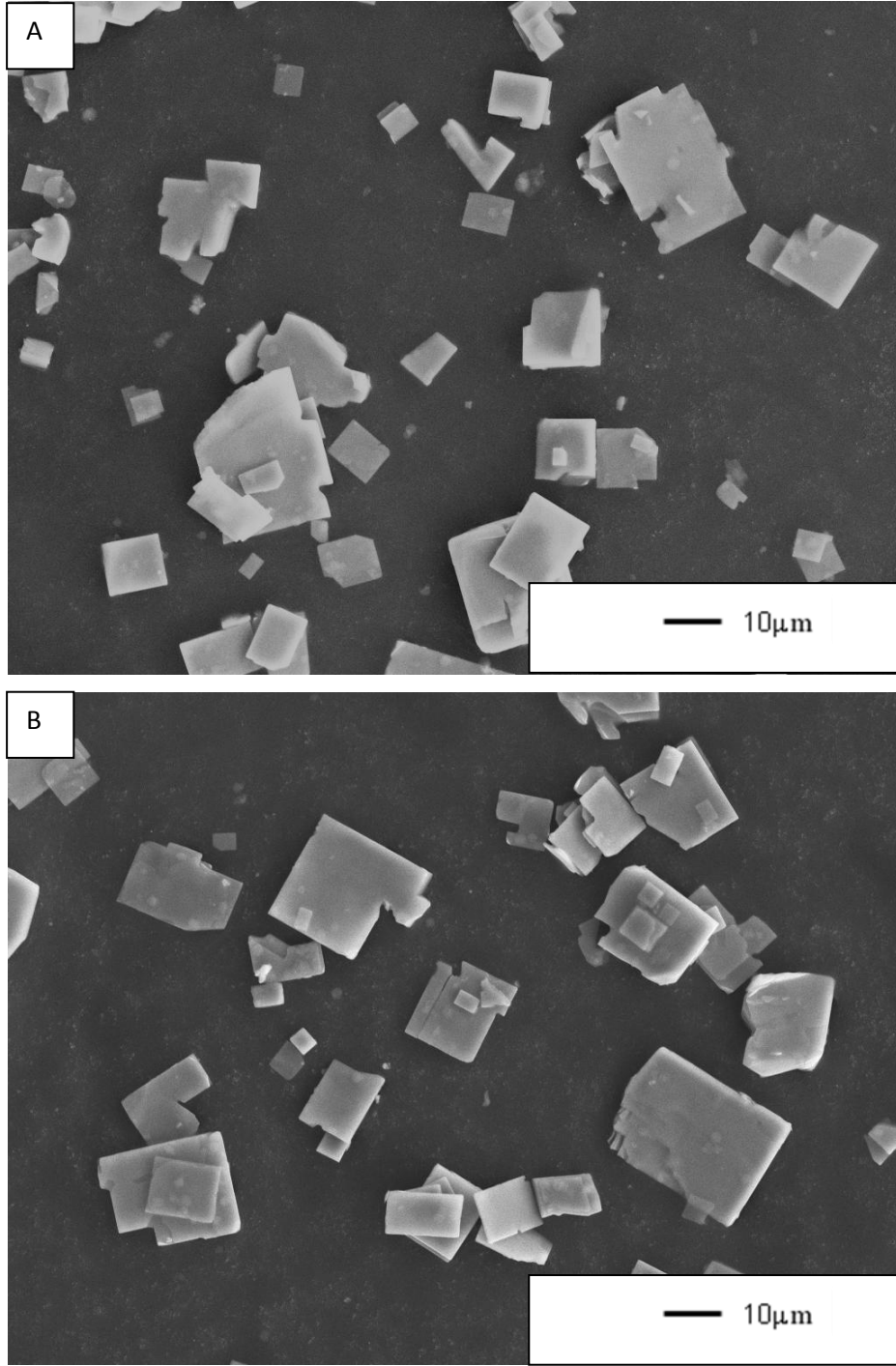
Gerçekleştirilen asit işlem deneyleri sonucunda belirlenmiş tercihli çözdürme için en uygun koşullar olan 12 M hidroklorik asit içerisinde 24 ve 48 saat süreyle asit işlemi görmüş arafaz tozlarına ait XRD analizi sonuçları Şekil 8.2' de sunulmaktadır. Asit işlem sonrasında arafaz tozlarının kristal yapısının asit

işlem görmemiş $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ x-ışını difraksiyonu paterni ile karşılaştırıldığında değiştiği gözlemlenmektedir. 22, 32, 46, 52 ve 58 değerlerine yakın bölgelerdeki pseudo-perovskit yapılara ait 2θ ($^\circ$) açılarındaki pikler haricindeki Bi_2O_2 tabakalarına ait piklerin kaybolduğu ve bunların yerine muhtemelen protonizasyon ile oluşmuş yeni hidrojen içerikli tabakalara ait piklerin yer aldığı gözlemlenmektedir.



Şekil 8.2. $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ referansına ve 12 M hidroklorik asit içerisinde 24 ve 48 saat süreyle asit işlemleri görmüş arafaz tozlarına ait XRD analizi sonuçları.

Şekil 8.3' de 12 M hidroklorik asit içerisinde 24 ve 48 saat süreyle asit işlemleri görmüş arafaz tozlarına ait ikincil elektron görüntüleri sunulmaktadır. SEM analizleri sonrasında asit işlemleri gören $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ arafaz tozlarının morfolojilerini korudukları, plaka şekilli tozlarda herhangi bir parçalanma meydana gelmediği ve özellikle yüzey düzgünlüğünün bozulmadığı gözlemlenmektedir.



Şekil 8.3. 12 M hidroklorik asit içerisinde A) 24 saat ve B) 48 saat süreyle asit işlemleri görmüş arafaz tozlarına ait ikincil elektron görüntüleri.

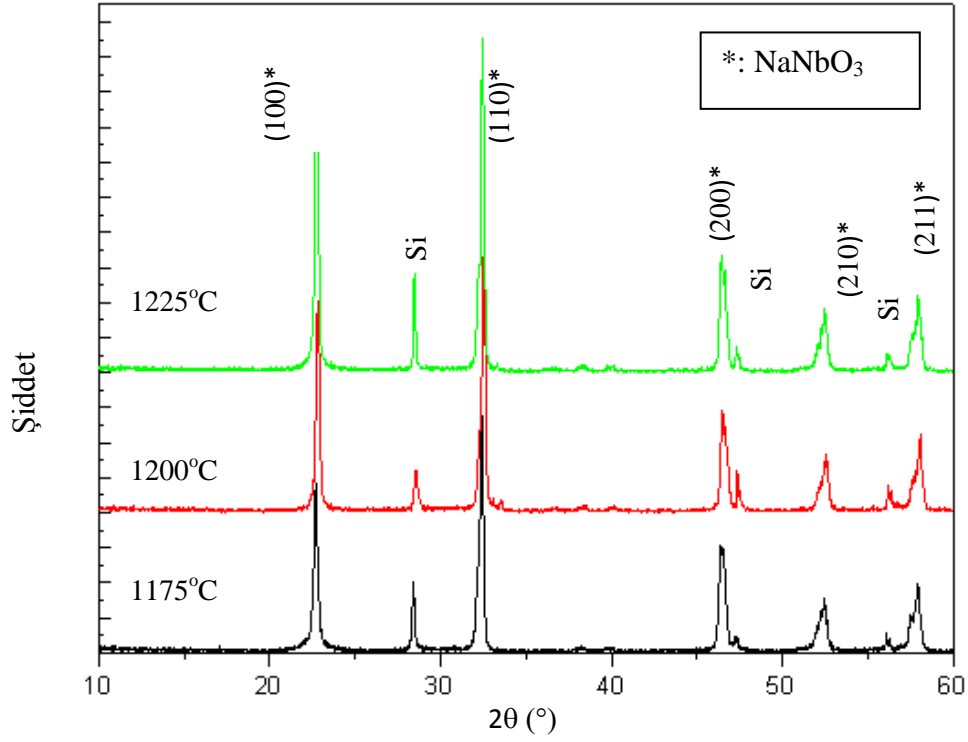
Üretim şemasının ikinci basamağında yer alan (Şekil 8.1) topokimyasal dönüşüm reaksiyonları sonrasında elde edilen tozlara uygulanan XRF analizi

sonuçları Çizelge 8.4’de sunulmaktadır. XRF analizleri sonrasında tercihli olarak Bi_2O_2 tabakaları asit işlemi ile en verimli şekilde çözdürülmüştür. $\text{Bi}_{2,5}\text{Na}_{3,5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ arafaz tozlarının perovskit tabakaları içerisinde kalan bizmutun 1175°C ısıtma işlem sıcaklığı ile uzaklaşmaya başladığı görülmektedir. 1200°C ile arafaz tozlarındaki bizmut miktarının ağırlıkça %7 seviyelerine düştüğü ve bu sıcaklıktan daha yüksek sıcaklıklarda %7 bizmut seviyesinin sabit kaldığı gözlemlenmektedir.

Çizelge 8.4. Tercihli olarak Bi_2O_2 tabakaları asit işlemi ile çözdürülmüş $\text{Bi}_{2,5}\text{Na}_{3,5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ arafaz tozlarına farklı ısıtma işlem sıcaklıkları ile uygulanan topokimyasal dönüşümler ile elde edilen tozlara ait XRF analizi sonuçları.

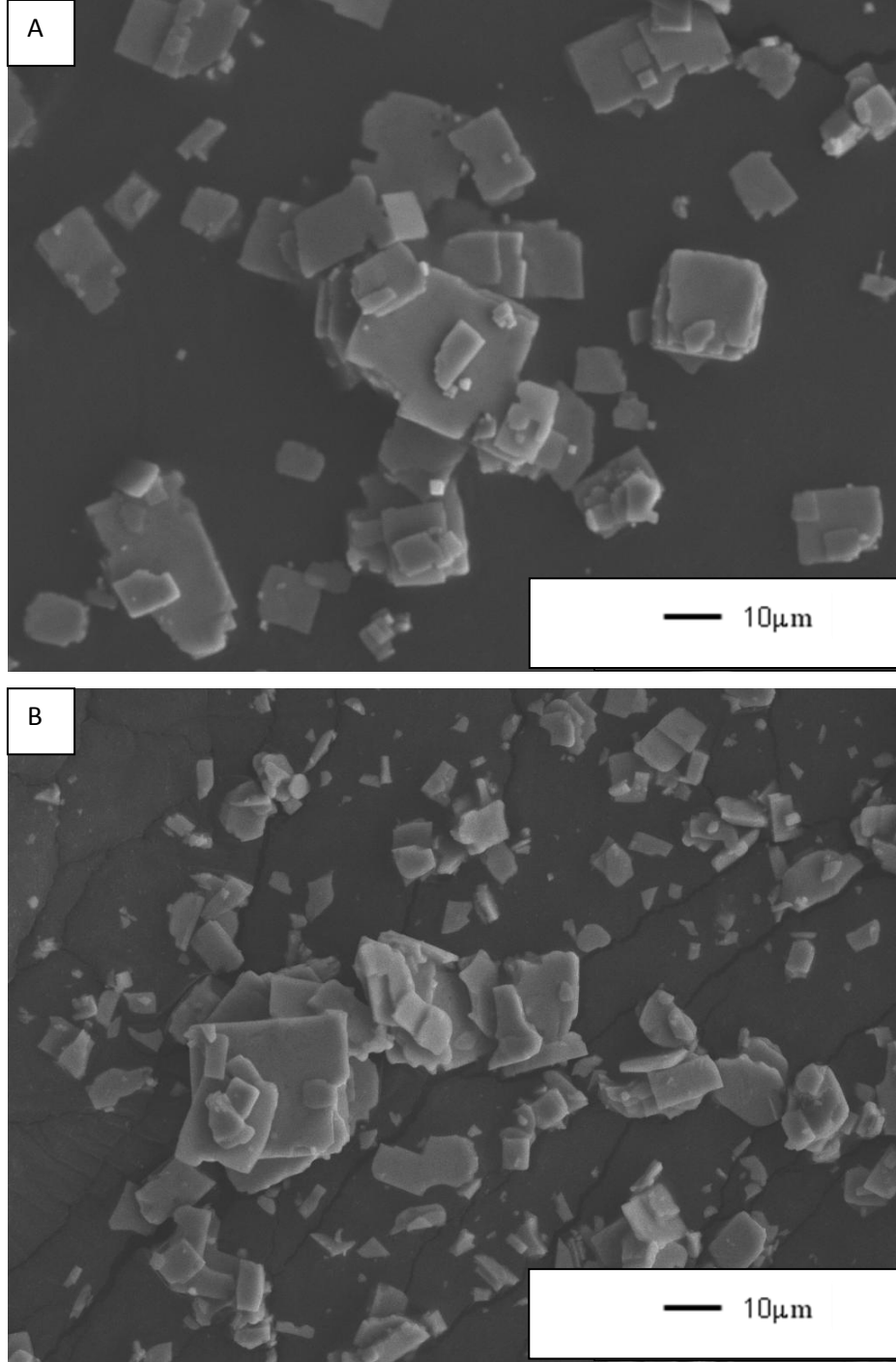
Element	Isıl işlem öncesi	Isıl işlem sıcaklığı				
		950°C	1050°C	1175°C	1200°C	1225°C
Bi (% ağırlık)	14,0	14,0	14,0	10,0	7,0	7,0

1175 , 1200 ve 1225°C ’ de gerçekleştirilen topokimyasal dönüşüm reaksiyonları sonrasında elde edilen tozlara uygulanan XRD analizi sonuçları Şekil 8.4’ de sunulmaktadır. Uygulanan XRD analizleri ile asit işlemi görmüş arafaz tozlarının topokimyasal dönüşümler sonrasında NaNbO_3 fazına dönüştüğü görülmektedir.

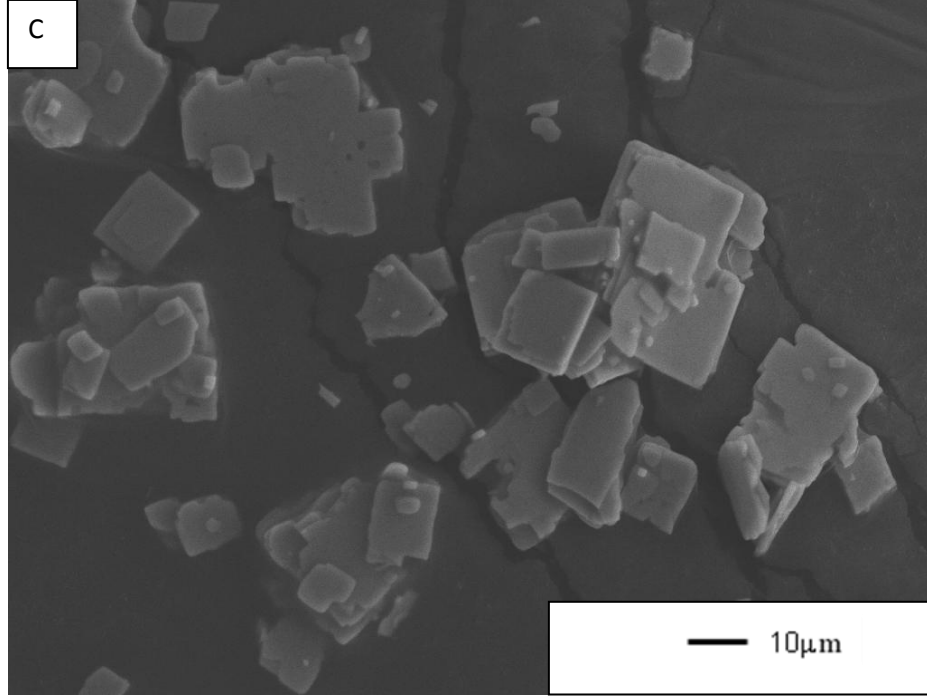


Şekil 8.4. Tercihli olarak Bi_2O_2 tabakaları asit işlemi ile çözdürülmüş $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ arafaz tozlarına 1175, 1200 ve 1225°C’ de gerçekleştirilen topokimyasal dönüşüm reaksiyonları sonrasında elde edilen tozlara uygulanan XRD analizi sonuçları.

1175, 1200 ve 1225°C’ de gerçekleştirilen topokimyasal dönüşüm reaksiyonları sonrasında elde edilen NaNbO_3 tozlarına ait ikincil elektron görüntüleri Şekil 8.5’de sunulmaktadır. Bu fotoğraflardan asit işlem sonrası gerçekleştirilen topokimyasal reaksiyonlar sonrası arafaz tozlarının NaNbO_3 fazına dönüşürken morfolojilerini önemli ölçüde korudukları ve literatürde bilinen, tezin yedinci ve sekizinci bölümlerinde ele alınan metotta elde edilen tozlara göre daha düzgün yüzeyli oldukları gözlemlenmektedir.



Şekil 8.5. A) 1175, B) 1200 ve C) 1225°C' de gerçekleştirilen topokimyasal dönüşüm reaksiyonları sonrasında elde edilen NaNbO_3 tozlarına ait ikincil elektron görüntüleri.



Şekil 8.5. (Devam) A) 1175, B) 1200 ve C) 1225°C’lerde gerçekleştirilen topokimyasal dönüşüm reaksiyonları sonrasında elde edilen NaNbO_3 tozlarına ait ikincil elektron görüntüleri.

8.4. Yorumlar

$\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ arafaz tozlarından asit işlemi ile kademeli olarak bizmutun uzaklaştırılması NaNbO_3 çekirdeklerinin pürüzsüz yüzeylere sahip olarak sentezlenmesini sağlamaktadır. Çekirdeklerin sahip olduğu bu yüzey özellikleri TGG prosesi içerisinde sinterleme davranışlarını da olumlu yönde etkileyecek ve daha yoğun seramiklerin elde edilmesi potansiyelini arttıracaktır. Geliştirilen bu sentez tekniğinde ikinci basamak sonunda NaNbO_3 çekirdeklerinin bizmut miktarının Na_2CO_3 miktarına birincil dereceden bağlı olmadan, ısıl işlem sıcaklığına bağlı olarak gelişmesi, ileride uygulanacak endüstriyel boyutlu üretimlerde tekrarlı olarak aynı kalitede tozlar üretilmesi açısından da önemlidir.

8.5. Genel Değerlendirme

Arafazın sahip olduğu ağırlıkça %49 bizmut içeriği değeri 12 M hidroklorik asit içerisinde en az 24 saat süreli tercihli çözdürme işlemi ile %14 seviyesine düşürülmüştür. Asit işleminden sonra 1200°C’ deki topokimyasal dönüşüm reaksiyonu ile elde edilen NaNbO₃ tozlarındaki bizmut miktarı %7 değerine düşürülmüştür. Aurivillius yapıdaki arafazdan, önce Bi₂O₂ zayıf kovalent bağlı ara tabakalarını asit işlemi ile çözmek, en son topokimyasal dönüşüm basamağı sonrasında, tezin yedinci bölümünde açıklanan yöntemle göre daha düzgün yüzeyli ve daha az parçalanmış plaka şeklindeki NaNbO₃ tozlarının sentezlenmesini sağlamıştır. Ancak asit işleminden sonra nihai üründeki bizmut miktarının düşürülmesi için gerekli olan 1200°C, bilinen yöntemde kullanılan 950°C ısı işlem sıcaklığına göre oldukça yüksektir. Bu sıcaklığın düşürülmesi için ileri zamanlarda gerçekleştirilecek deneyler planlanmaktadır.

9. PLAKA ŞEKİLLİ SrTiO₃ TOZLARININ SENTEZLENMESİNDE YENİ BİR YAKLAŞIM

Tek kristale yakın elektriksel performansların elde edildiği yönlenmiş kurşun esaslı PMN- PT [Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ – PbTiO₃] ve kurşun içermeyen SrTiO₃, BaTiO₃ gibi piezoelektrik seramiklerin üretilmesinde plaka şekilli SrTiO₃ tozları önemli bir rol oynamaktadır. SrTiO₃ kompozisyonu da kübik perovskit kristal yapısına sahiptir. Bu nedenle bu tozları anizotropik morfolojide sentezleyebilmek için kimyasal ve fiziksel özelliklerin kontrol edilebildiği özel sentez koşullarına ihtiyaç duyulmaktadır. İlk olarak Takeuchi ve ark. SrTiO₃ fazının Sr₃Ti₂O₇ yüzeyi üzerinde büyüyebileceğini göstermişler [62], Watari ve ark. ise Ruddlesden-Popper kristal yapısına sahip Sr₃Ti₂O₇ arafaz tozları üzerinde tabular şekilli SrTiO₃ tozlarını ergimiş NaCl-KCl tuzu içerisinde sentezlemişlerdir [13]. Takeuchi ve ark. ile Watari ve ark.'nın bu çalışmalarından sonra tabular şekilli SrTiO₃ sentezinin anlaşılması için yayınlanmış bilimsel raporlar literatürde mevcuttur [92,96].

Sabolsky çalışmasında Sr₃Ti₂O₇ fazının PMN-PT içerisinde çözündüğünü bu durumda PMN-PT seramiğinin sahip olacağı elektriksel özellikleri olumsuz şekilde etkilediğini rapor etmiştir [14]. Bu nedenle Sr₃Ti₂O₇ fazı üzerinde SrTiO₃ partiküllerinin arafazda hiç boşluk bırakmayacak şekilde büyümeleri gerekmektedir. Bu koşulları sağlamak için Sr₃Ti₂O₇ üzerinde SrTiO₃ büyümesini sağlayan TiO₂ hammaddesinin reaksiyon eşitliğinde (Eşitlik 10.1) gerekli olan miktardan belli oranlarda fazla şekilde kullanılması, yüksek ısı işlem sıcaklıkları (>1100°C) ve uzun ısı işlem süreleri (5-6 saat) gerekmektedir. Bu koşullar sentezlenen tabular şekilli SrTiO₃ tozlarının yanında uzun süreli saflaştırma adımları ile uzaklaştırmayı gerektiren reaksiyona girmemiş iğnemi yapıda TiO₂-ve K-Ti-Sr esaslı partiküllerin de oluşmasına neden olmaktadır.

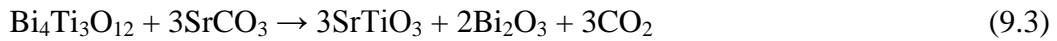


Yukarıda anılan üretim tekniğinin getirdiği dezavantajları ortadan kaldırmak amacıyla Saito ve ark. topokimyasal dönüşüm reaksiyonlarının

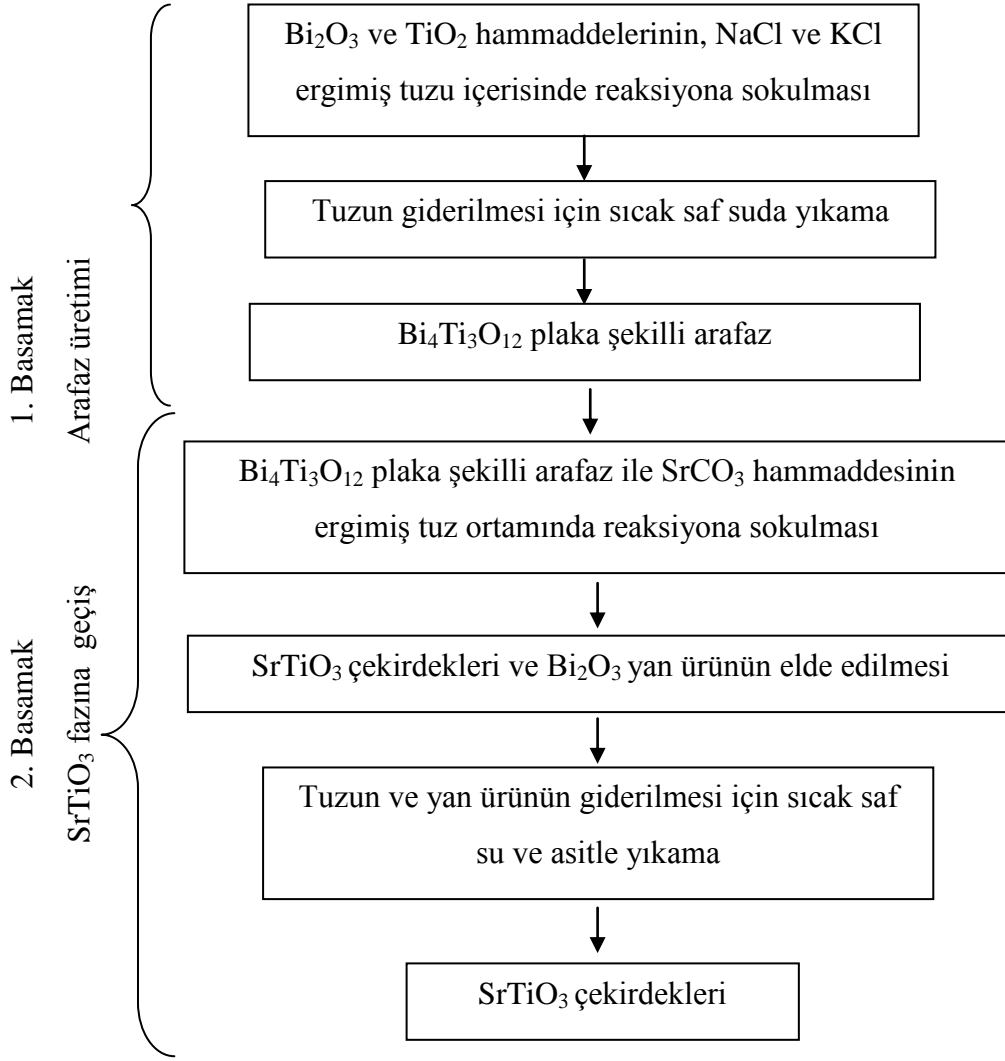
kullanıldığı bir plaka şekilli SrTiO₃ sentez metodu geliştirmişlerdir. Geliştirdikleri metotta Aurivillius kristal yapılı plaka şekilli SrBi₄Ti₄O₁₅ tozlarını arafaz olarak kullanmışlar ve bu arafazdan topokimyasal dönüşüm reaksiyonları ile SrTiO₃ fazına geçişi sağlamışlardır. Ancak uyguladıkları metotta kullanılan arafazdan bizmut çıkışı kolay olmamakta ve saf SrTiO₃ tozlarının sentezi mümkün olmamaktadır. Ayrıca arafazdan SrTiO₃ fazına dönüşüm esnasında parçalanma seviyesi çok yüksek olmakta ve TGG metodu için istenmeyen 1 µm boyutlarına parçalanmış tozlar elde edilmektedir. Topokimyasal dönüşüm reaksiyonlarının uygulanması durumunda arafaz seçiminin ne kadar önemli olduğu anlaşılmaktadır. Seçilen arafaz istenen nihai kompozisyona verimli bir dönüşümü sağlayabilmeli ve dönüşürken de morfolojisini koruyabilmelidir. Bu nedenle tez çalışması dahilinde plaka şekilli SrTiO₃ tozu sentezinde daha önce denenmemiş olan Bi₄Ti₃O₁₂ arafaz tozları kullanılacak, geliştirilen yeni metot ile üretilen plaka şekilli SrTiO₃ tozlarının TGG metoduna uygunluğunun tespiti için bu tozlarla yönlenmiş SrTiO₃ seramiği üretilecektir.

9.1. Deneysel Çalışmalar

Plaka şekilli SrTiO₃ tozları iki basamaklı ergimiş tuz sentezi metodu ile üretilmiştir. İlk basamakta plaka şekilli Bi₄Ti₃O₁₂ arafaz tozları sentezlenmiş, ikinci basamakta bu arafaz tozlarından plaka şekilli SrTiO₃ tozlarına dönüşüm sağlanmıştır. Birinci ve ikinci basamak sentezlerinde kullanılan reaksiyon eşitlikleri sırasıyla Eşitlik 10.2 ve 10.3’de sunulmaktadır.



Plaka şekilli SrTiO₃ tozlarını sentezinde kullanılan deney akım şeması Şekil 9.1’de sunulmaktadır.



Şekil 9.1. Plaka şekilli SrTiO₃ tozlarını sentezinde kullanılan deney akım şeması.

Plaka şekilli SrTiO₃ tozlarını sentezinin ilk basamağında Eşitlik 9.2'deki stokiometrik oranlara bağlı kalınarak Bi₂O₃ ve TiO₂ hammaddeleri ile NaCl ile KCl tuzları etanol, zirkonya bilye ortamı içerisinde karıştırılmış, kurutulan hammaddeler 1130°C'de 1 saat alumina kroze içerisinde ısıl işleme tabi tutulmuştur. Reaksiyon sonrası krodeden alınan tozlar, tuzların giderilmesi için sıcak su ile yıkanmış ve elde edilen Bi₄Ti₃O₁₂ arafaz tozları Eşitlik 9.3 deki gibi SrCO₃ ile karıştırılarak 750-950°C' de 10 dakika süreyle alumina krodede ergimiş KCl ortamında reaksiyona sokulmuştur. Meydana gelen topokimyasal dönüşüm

sonrasında meydana gelen istenmeyen yan ürün Bi_2O_3 partiküllerinin ve tuzun uzaklaştırılması için krozeden alınan tozlar saf sıcak su ve asit ile yıkanmışlardır.

Yönlendirilmiş SrTiO_3 seramikleri ise 0.2-0.5 μm boyutlarındaki eşeksenli SrTiO_3 matris tozları ile $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ arafaz tozlarından topokimyasal dönüşümlerle sentezlenen plaka şekilli SrTiO_3 tozlarının kullanılmasıyla üretilmiştir. Eşeksenli SrTiO_3 matris tozları SrCO_3 ve TiO_2 hammaddelerinin 1100°C 'de 2 saat ısıtılma işlemi ile üretilmişlerdir. Şerit döküm uygulaması için eşeksenli SrTiO_3 matris tozları ile plaka şekilli SrTiO_3 tozları etanol-toluen karışımı içerisinde bağlayıcı ve plastikleştirici kimyasallarla birlikte karıştırılmışlardır. Şerit döküm uygulaması 250 μm bıçak yüksekliği ve 30 cm/sn. döküm hızıyla gerçekleştirilmiştir. Döküm sonrası elde edilen şerit kalınlığı 60 μm 'dir. 80°C 'de 10 MPa basıncında 15 dakika süreyle yapılan laminasyon işlemi sonrası elde edilen yaş bünyenin kalınlığı 1.5 mm olmuştur. 10 mm en ve boyunda olacak şekilde kesilen yaş bünyeler 600°C ' deki organik giderme işlemi sonrası 1500°C 'de 2 saat süreyle sinterlenmişlerdir.

9.2. Karakterizasyonlar

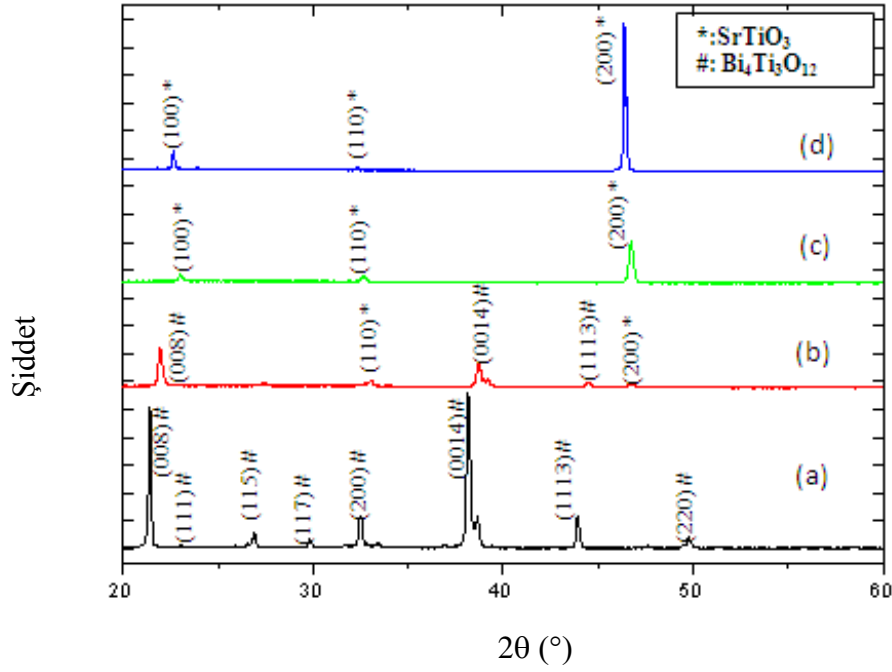
Kimyasal karakterizasyonlar x-ışını difraksiyonu analizi (Rigaku Rint 2200) ile gerçekleştirilmiştir. XRD pikleri 30 mA - 40 kV akım ve voltaj değerlerinde, Cu $K\alpha$ radyasyonu ile, $2\theta(^{\circ})/\text{dak}$. tarama hızıyla elde edilmiştir. Mikroyapı karakterizasyonu ise taramalı elektron mikroskobu (SEM, EVO 50) ile gerçekleştirilmiştir. Tozların elementel analizleri ise x-ışını floresansı spektroskopisi ((Rigaku, ZSX Primus) ile gerçekleştirilmiştir. SrTiO_3 seramiklerin yoğunluğu Arşimet metodu ile belirlenmiştir. (h00) kristalografik yönelme derecesini belirlemek için Lotgering faktörü Eşitlik 9.4'deki gibi belirlenmiştir.

$$F = \frac{p-p_0}{1-p_0} \quad (9.4)$$

Burada $p: \sum I (h00) / \sum I (hkl)$, $p_0: \sum I_0 (h00) / \sum I_0 (hkl)$, $\sum I$ ve $\sum I_0$ sırasıyla yönlenmiş seramiğin (h00) pik şiddeti ile yönlenmemiş seramiğin (hkl) pik şiddetleri toplamıdır.

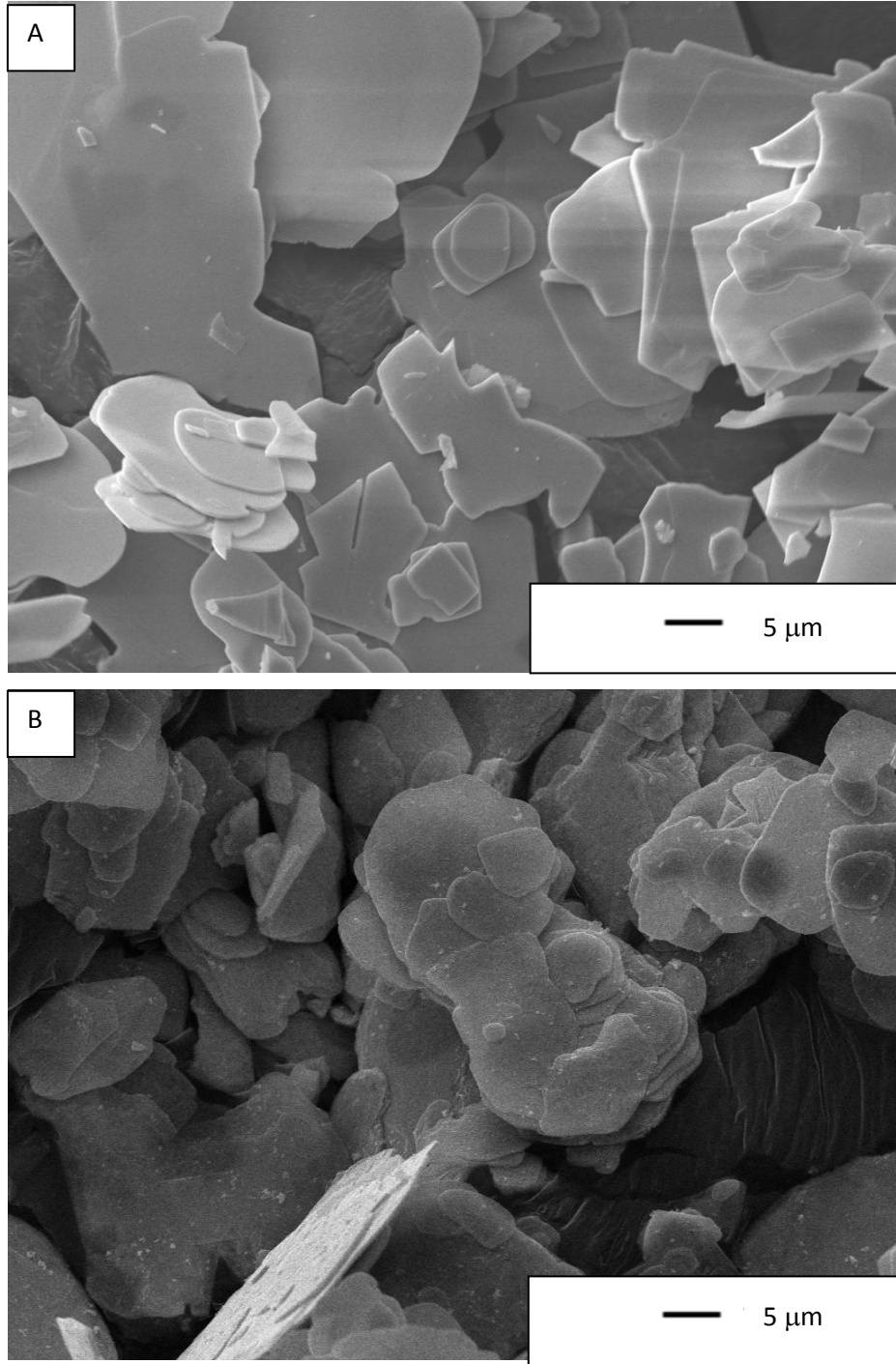
9.3. Deneysel Sonuçlar ve Sonuçların Tartışılması

1130°C'de 1 saat süreyle sentezlenen $Bi_4Ti_3O_{12}$ arafaz tozları ile $Bi_4Ti_3O_{12}$ arafaz tozlarından topokimyasal reaksiyonlarla farklı sıcaklıklarda elde edilen plaka şekilli $SrTiO_3$ tozlarına ait XRD analizi sonuçları Şekil 9.2'de sunulmaktadır. Şekil 9.2 (a)'da görülen XRD paterni $Bi_4Ti_3O_{12}$ arafaz tozlarının 1130°C'de 1 saat süreyle tek faz olarak üretilbildiğini göstermektedir. Şekil 9.2 b, c ve d paternleri ise arafaz tozlarından $SrTiO_3$ tozlarına topokimyasal dönüşüm reaksiyonunun sıcaklığının 750°C için yeterli olmadığını, $SrTiO_3$ fazının 850 ve 950°C'lerde elde edilebildiğini göstermektedir. Ayrıca XRD paternleri plaka şekilli $SrTiO_3$ tozlarının (h00) kristalografik yönüne sahip olduğunu göstermektedir.

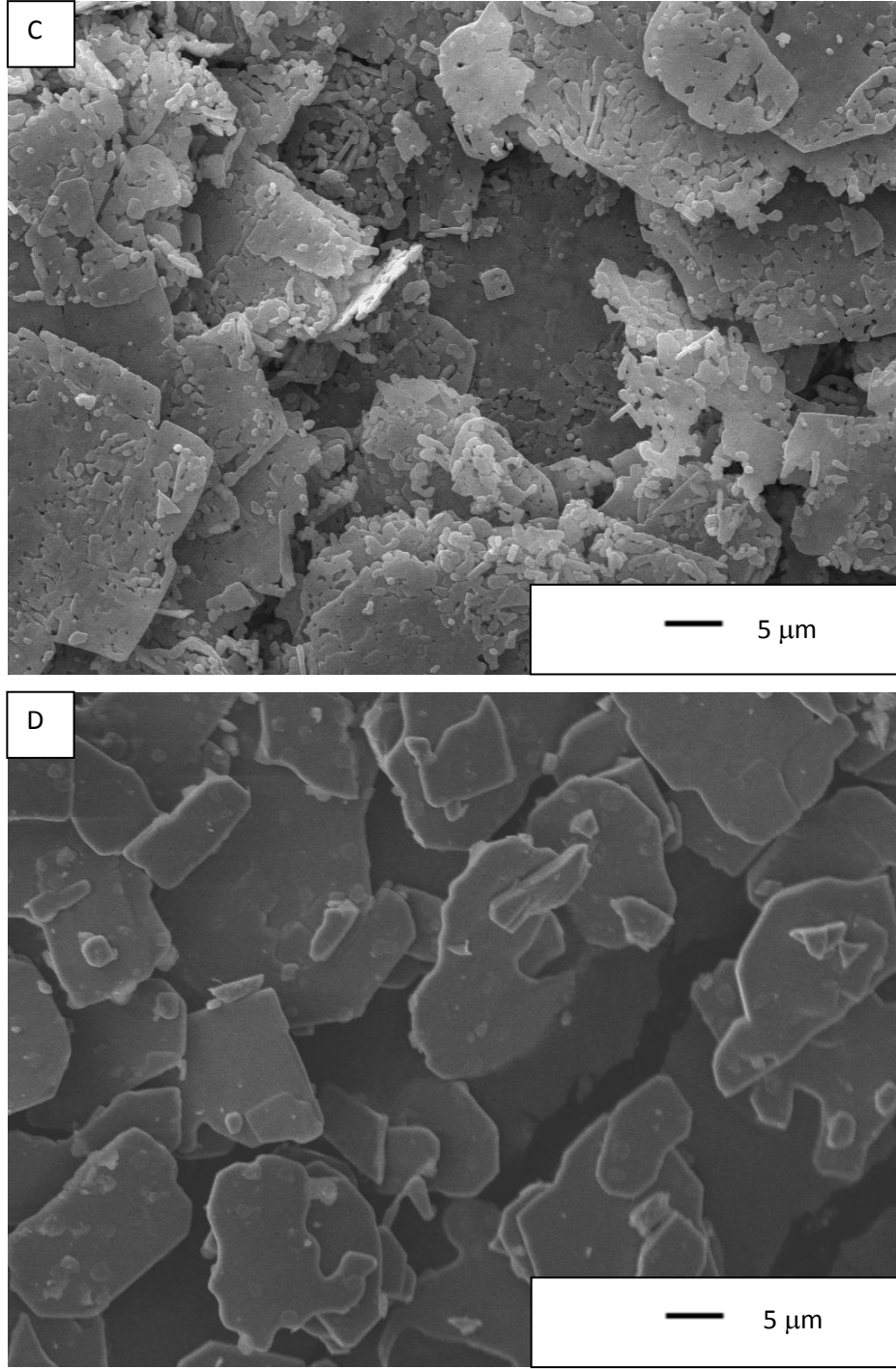


Şekil 9.2. a) 1130°C'de 1 saat süreyle sentezlenen $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ arafaz tozları ile $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ arafaz tozlarından topokimyasal reaksiyonlarla b) 750°C, c) 850°C d) 950°C'lerde elde edilen plaka şekilli SrTiO_3 tozlarına ait XRD analizi sonuçları.

1130°C'de 1 saat süreyle sentezlenen $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ arafaz tozları ile $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ arafaz tozlarından topokimyasal reaksiyonlarla farklı sıcaklıklarda elde edilen plaka şekilli SrTiO_3 tozlarına ait ikincil elektron görüntü fotoğrafları Şekil 9.3'de sunulmaktadır. Şekil 9.3 (a)'da plaka şekilli $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ arafaz tozlarının 3-20 μm boyutlarında ve 0.5-1 μm kalınlıklarında olduğu görülmektedir. Şekil 9.3 (b)'de 750°C'de ısıl işlem görmüş ve tam olarak SrTiO_3 fazına dönüşmemiş tozların morfolojisinin arafaz morfolojisine benzer olduğu gözlemlenmektedir. Şekil 9.3 (c), 850°C'de gerçekleştirilen topokimyasal dönüşümün arafaz morfolojisini korumak için yeterli olmadığını bu sıcaklıkta parçalanmış morfolojide tozlar elde edileceğini göstermektedir. Şekil 9.3 (d) ise 950°C'in istenen plaka şekilli SrTiO_3 tozlarını elde etmek için gerekli sıcaklık olduğunu bu sıcaklıkta arafaz morfolojisinin korunarak 3-20 μm boyutlarında ve 0.5-1 μm kalınlıklarında tozlar elde edilebileceğini ispatlamaktadır.

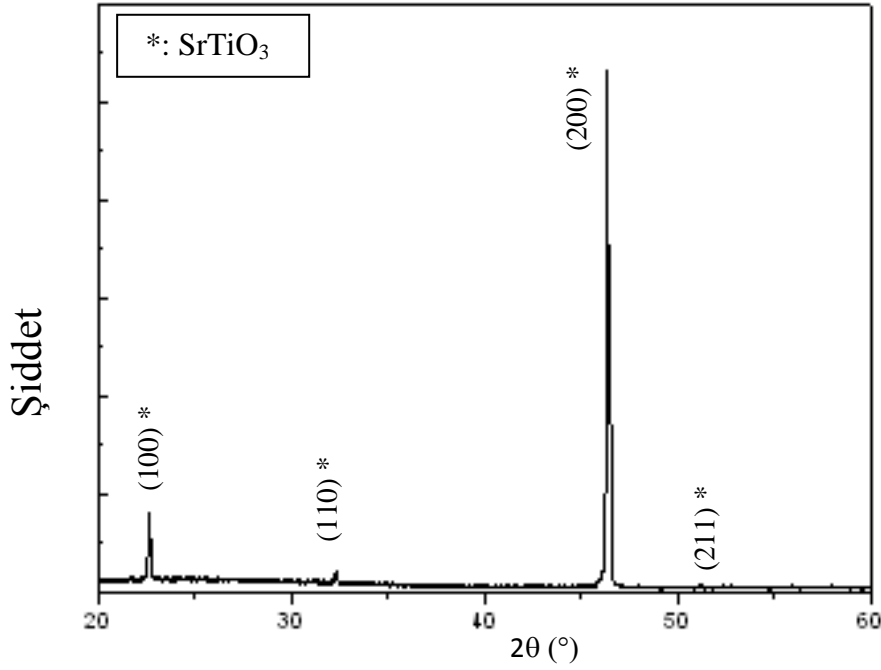


Şekil 9.3. a) 1130°C’de 1 saat süreyle sentezlenen $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ arafaz tozları ile $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ arafaz tozlarından topokimyasal reaksiyonlarla b) 750°C, c) 850°C d) 950°C’ de elde edilen plaka şekilli SrTiO_3 tozlarına ait ikincil elektron görüntü fotoğrafları.



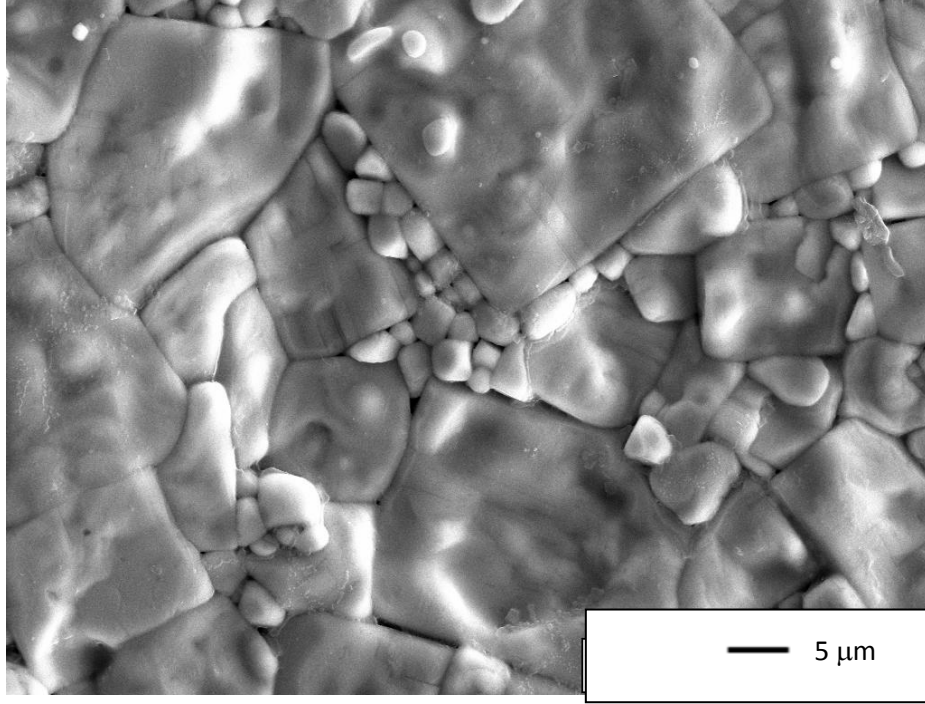
Şekil 9.3. (Devam) a) 1130°C’de 1 saat süreyle sentezlenen Bi₄Ti₃O₁₂ arafaz tozları ile Bi₄Ti₃O₁₂ arafaz tozlarından topokimyasal reaksiyonlarla b) 750°C, c) 850°C d) 950°C’ de elde edilen plaka şekilli SrTiO₃ tozlarına ait ikincil elektron görüntü fotoğrafları.

950°C’de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ arafaz tozlarından topokimyasal dönüşüm ile sentezlenen plaka şekilli SrTiO_3 tozlarına uygulana XRF analizi sonuçları bu tozların ağırlıkça % 2.5 bizmut içerdiğini göstermektedir. Bu bizmut içeriği literatürde elde edilen %10 bizmut içeriğinden oldukça düşük bir miktardır ve tez çalışmasında seçilen $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ arafaz kompozisyonunun topokimyasal dönüşümde bizmutun kolayca dışarı atılabildiğini ispatlamaktadır. Şekil 9.4’de plaka şekilli SrTiO_3 tozları kullanılarak 1500°C’de 2 saat süreyle sinterleme ile yönlendirilmiş SrTiO_3 seramiğine ait XRD analizi sonucu sunulmaktadır. XRD paterninde parlatılmamış numuneden elde edilen pik şiddetleri ile Eşitlik 9.4’deki gibi hesaplanan, seramiğin (h00) kristalografik yönlenme derecesini belirleyen Lotgering faktörü %80 olarak belirlenmiştir.



Şekil 9.4. Plaka şekilli SrTiO_3 tozları kullanılarak 1500°C’de 2 saat süreyle sinterleme ile yönlendirilmiş SrTiO_3 seramiğine ait XRD analizi sonucu.

Plaka şekilli SrTiO_3 tozları kullanılarak 1500°C’de 2 saat süreyle sinterleme ile yönlendirilmiş SrTiO_3 seramiğinin Arşimet metodu ile belirlenen yoğunluğu %97’dir. Şekil 9.5’de yönlendirilmiş SrTiO_3 seramiğinin yüzeyine ait ikincil elektron görüntü fotoğrafı sunulmaktadır.



Şekil 9.5. Plaka şekilli SrTiO₃ tozları kullanılarak 1500°C’de 2 saat süreyle sinterleme ile yönlendirilmiş SrTiO₃ seramiğine ait ikincil elektron görüntü fotoğrafı.

9.4. Yorumlar

SrTiO₃ çekirdeklerinde elde edilen ağırlıkça %2.5 gibi düşük bir bizmut içeriği geliştirilen yeni yöntemde kullanılan arafazın bizmut çıkışlarını daha verimli bir şekilde sağladığını göstermektedir. Elde edilen bu sonuçta, kullanılan Bi₄Ti₃O₁₂ arafazının sahip olduğu 0.958 değerindeki tolerans faktörünün etkili olduğu düşünülmektedir. Tolerans faktörü, perovskit yapıdaki ideal paketlenmeden meydana gelen sapmayı ifade eder. Tolerans faktörü 1 değerine yaklaştıkça ideal sıkı paket perovskit yapı elde edilecektir. Saito ve ark.’nın arafaz olarak seçtiği SrBi₄Ti₄O₁₅ kompozisyonu ise 0.971 değerinde tolerans faktörüne sahiptir. Bu değere göre daha düşük tolerans faktörüne sahip olmasıyla Bi₄Ti₃O₁₂ arafazının perovskit bloklardan bizmut çıkışını daha kolay bir şekilde sağladığı ve böylece daha saf SrTiO₃ çekirdeklerinin sentezlenebildiği yorumlanabilir. Ayrıca Bi₄Ti₃O₁₂ arafazından daha kolay gerçekleşen bizmut çıkışlarının morfolojinin korunmasında da etkili olduğu, pürüzsüz yüzeylere sahip

çekirdeklerin üretilebilmesini sağladığı düşünülmektedir. SrTiO_3 çekirdekleri için elde edilen bu sonuçlar daha farklı kompozisyonlara sahip çekirdeklerin sentezlerinde kullanılacak arafaz seçim kriterlerine de yeni yaklaşımlar getirmektedir.

9.5. Genel Değerlendirme

Bu çalışma $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ arafaz tozlarından topokimyasal dönüşüm ile SrTiO_3 fazına başarılı bir şekilde geçilebildiğini, arafaz kompozisyonunun bizmut difüzyonuna verimli bir şekilde olanak tanınmasıyla istenen saflıkta SrTiO_3 tozlarının elde edilebileceğini ve nihai üründe istenen plaka morfolojisinin arafaz dönüşümünde herhangi bir parçalanma, bozunma vb. olumsuzluklar olmadan elde edilebileceğini göstermektedir. XRD analizleri de elde edilen düzgün yüzeyli plaka şekilli SrTiO_3 tozlarının (h00) kristalografik yönlenmesine sahip olduğunu ispatlamaktadır. Elde edilen plaka şekilli SrTiO_3 tozları ile %97 yoğunlukta ve %80 seviyesinde (h00) kristalografik yönlü SrTiO_3 seramiklerinin elde edilmesiyle bu tozların TGG yönteminde de kullanılabilmesi görülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Messing, G.L., Trolier-McKinstry, S., Sabolsky, E.M., Duran, C., Kwon, S., Brahmaroutu, B., Park, P., Yilmaz, H., Rehrig, P.W., Eitel, K.B., Suvaci, E., Seabaugh, M., Oh, K.S., “Templated Grain Growth of Textured Piezoelectric Ceramics”, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, **29**, 45–96, 2004.
- [2] Fisher, J.G., Bencan, A., Holc, J., Kosec, M., Vernay, S., Rytz, D., “Growth of potassium sodium niobate single crystals by solid state crystal growth”, *Journal of Crystal Growth*, **303**, 487–492, 2007
- [3] Fisher, J.G., Bencan, A., Holc, J., Kosec, M., Vernay, S., Rytz, D., “Growth of (Na, K, Li)(Nb, Ta)O₃ single crystals by solid state crystal growth”, *Journal of the European Ceramic Society*, **27**, 4103–4106, 2007
- [4] Carrington, D., Bolger, M., “An assessment of the hazards of lead in food”, *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, **16**, 3, 265-72, 1992
- [5] Restriction of Hazardous Substances Directive, 2005
- [6] Takenaka, T., Nagata, H., Hiruma, Y., “Current Developments and Prospective of Lead-Free Piezoelectric Ceramics,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, **47**, 5 3787–801, 2008.
- [7] Saito, Y., Takao, H., Tani, T., Nonoyama, T., Takatori, K., Homma, T., Nagaya, T., Nakamura, T., “Lead- Free Piezoceramics,” *Nature*, **432** [7013] 84-87, 2004.
- [8] Egerton, L., Bieling, C. A., “Hot-pressing of potassium–sodium niobates.” *J. Am. Ceram. Soc.*, **45**, 209–213, 1962.
- [9] Gopalakrishnan, J., Bhat, V., “A₂Ln₂Ti₃O₁₀ (A = potassium or rubidium; Ln = lanthanum or rare earth): a new series of layered perovskites exhibiting ion Exchange” *Inorg. Chem*, **26**, 4299, 1987.
- [10] Yongke, Y., Dan, L., Wei, Z., Heping, Z., Hui, F.,” Topochemical Synthesis of a High-Aspect-Ratio Platelet NaNbO₃ Template”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **90**, 8, 2399–2403, 2007.

- [11] Yunfei, C., Zupei, Y., Xiaolian, C., Zonghuai, L., Zenglin, W., “Synthesis and morphology of anisotropic NaNbO_3 seed crystals”, *Materials Chemistry and Physics*, **111**, 2-3, 2008.
- [12] Sabolsky, E.M., Maldonado, L., Seabaugh, M.M., Swartz, S.L., “Textured $\text{Ba}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ piezoelectric ceramics fabricated by templated grain growth (TGG)”, *J Electroceram* **25**, 77–84,2010.
- [13] Watari, K., Brahmaroutu, B., Messing, G.L, Trolier-McKinstry, S., “Epitaxial Growth of Anisotropically Shaped, Single-Crystal Particles of Cubic SrTiO_3 ,” *J. Mater. Res.*, **15**, 4, 846–9 ,2000.
- [14] Sabolsky, E.M., “ Grain oriented $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$ ceramics prepared by templated grain growth” Doktora Tezi, Pennsylvania Eyalet Üniversitesi, 2001.
- [15] Saito, Y., Takao, H., “Synthesis of Platelike $\{100\}$ SrTiO_3 Particles by Topochemical Microcrystal Conversion and Fabrication of Grain-Oriented Ceramics”, *Japanese Journal of Applied Physics* **45**[9B] 7377–7381, 2006.
- [16] Rodel, J., Jo, W., Klaus, T.P., Anton, E., Granzow, T., Damjanovic, D., “Perspective on the Development of Lead-free Piezoceramics”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **92**,6, 1153–1177, 2009.
- [17] Wolny, W., “European Approach to Development of New Environmentally Sustainable Electroceramics,” *Ceramics International* **30**,1079-1083, 2004.
- [18] Project LEAF, Contract No.: G5RDCT200100431, <http://db.s.cordis.lu/cordis-cgi/srchidadb>
- [19] European Thematic Network on Polar Electroceramics, <http://www.polecer.rwth-aachen.de/>.
- [20] ISI Web of Knowledge.
- [21] Park, S.E., Shrout, T.R., “Ultrahigh Strain and Piezoelectric Behavior in Relaxor Based Ferroelectric Single Crystals”, *Journal of Applied Physics* **82**, 4, 1804–1811, 1997.
- [22] Brahmaroutu, B., “Templated grain growth of textured strontium niobate ceramics” Doktora Tezi, Pennsylvania Eyalet Üniversitesi (Amerika Birleşik Devletleri), 1999.

- [23] Kwon, S., Sabolsky, E., Messing, G.L., Trolier-McKinstry, S., “High Strain, $\langle 001 \rangle$ Textured $0.675\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}0.325\text{PbTiO}_3$ Ceramics: Templated Grain Growth and Piezoelectric Properties,” *J. Am. Ceram. Soc.* **88**, 2, 312-317, 2005.
- [24] Suvaci, E., Messing, G.L., “Critical Factors in the Templated Grain Growth of Textured Reaction-Bonded Alumina”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, 8, 2041-48, 2000.
- [25] Brahmarroutu, B., Messing, G.L., Trolier-McKinstry, S., Selvaraj, U., *IEEE Proceedings of the International Symposium on Applications of Ferroelectrics*, s. 883-86 , 2, 1996.
- [26] Yılmaz, H., Messing, G.L., Trolier-McKinstry, S., *Proceedings of the International Symposium of Applied Ferroelectrics*, 2000.
- [27] Schaak, R.E., Mallouk, T.E., “Topochemical Synthesis of Three-Dimensional Perovskites from Lamellar Precursors” *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 2798, 2000.
- [28] Ahn, C.W., Jeong, E.D., Kim, Y.H., Lee, J., Lee, H., Kim, W., “The effect of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ particles addition in lead-free $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.75}\text{K}_{0.25})_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramics”, *J Electroceram*, **23**, 402–405, 2009.
- [29] Horn, J.A., Zhang, S.C., Selvaraj, U., Messing, G.L., Trolier-McKinstry, S., “Templated Grain Growth of Textured Bismuth Titanate”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, 4, 921–26 ,1999.
- [30] Remeika, J.P., “ A Method for Growing Barium Titanate Single Crystals”, *J.Am. Chem. Soc.*,**76**, 3, 940-41, 1954.
- [31] Dan, L., Yongke, Y., Heping, Z., “Synthesis of Micron-Scale Platelet BaTiO_3 ” *J. Am. Ceram. Soc.*, **90**, 4, 1323–1326 ,2007.
- [32] Fisher, J., Bencan, A., Holc, J., Kosec, M., Vernay, S., Rytz, D., “Growth of potassium sodium niobate single crystals by solid state crystal growth”, *Journal of Crystal Growth* **303**, 487–492, 2007.
- [33] Saito, Y., Takao, H., Tani, T., “Anisotropically shaped powder of an alkali metal oxide compound” Patent No: US 7,560,089 B2, 2009.
- [34] Kirkpatrick, R.j., “Crysal growth from the melt: a review”, *American Minerologist*, **60**, 798-814, 1975.

- [35] Tamman, G., “Über die abh ngigkeit der zahl der kerne”, Z. Phys. Chem, **25**, 441-479, 1899.
- [36] Winkler, H.G., “Kristalgrosse und abkuehlung, Heidel”Beitr. Mineral. Petrol.,**1**, 87-104, 1947.
- [37] Leonteva, A.A, “Investigations on the linear rate of crystallization in the albite-anorthite-diopside system”, Zh.Fiz.Khim., **22**, 1205-1213, 1948.
- [38] Christian, J.W., “The teory of transformations in metals and alloys”, Pergamon Press, Oxford, 1965.
- [39] Elbaum, C., “Substructures in crystals grown from the melt”, In. Progress in Metal Physics, v.8, Editors: B. Chalmers, R. King, Pergamon Press, London
- [40] Christiansen, N.J., Cooper, A.R., Rawal, B.S., “Kinetics of dendritic precipitation of cristobalite from a potassium silicate melt”, J. Am.Ceram. Soc., **56**, 557-561, 1973.
- [41] Hopper, R. W., Uhlmann, D.R. “Temperature distributionsduring crystallization at constant velocity” J. Crystal Growth, **19**, I77-186, 1973.
- [42] Volmer, M., Marder, M., “Zur theorie der linearen kristallisationsgeschwindigkeit”, Z. Phys. Chem, **154**, 97-112, 1931.
- [43] Turnbull, D., Cohen, M.H., “ Crystallization kinetics and glass formation” In. Modern aspects of the vitreous state, Editor. S.D MacKenzie, Butterworths, London, 1960.
- [44] Jackson, K.A., “ Current concepts in crystal growth from the melt”, Progress in Solid State Chemistry, 4, Pergamon Press, Oxford, 1967.
- [45] Jackson, K.A., “Mechanism of growth” Liquid Metals and Solidification, Am,Soc.Metals, 1958.
- [46] Park, J.H., Lee, D.H., Shin, H.S., Lee, B.K., “Transition of the particle-growth mechanism with temperature variation in the molten-salt method” J.Am.Cer.Soc., **79**, 4, 1130-1132, 1996.
- [47] Zongying, C., Xianran X., Lu, L., Yeming, X., “Molten salt synthesis of lead lanthanum zirconate titanate ceramic powders”, Journal of Alloys and Compounds **454** ,466–470, 2008.

- [48] Yun-fei, L., Yi-nong L., Ming, X., Liu-fei, Z., “Formation Mechanisms of Platelet $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ Crystals Synthesized by the Molten Salt Synthesis Method”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **90**,6 1774–1779, 2007.
- [49] Ishida, Y., Kakimoto, K., Ogawa, H., Aki, M., “Transitional Mechanism of Particle $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ Morphology in the Molten Salt Synthesis” *Ferroelectrics*, **381**, 24-29, 2009.
- [50] Park, K.B., Yoon, K.H., “Microwave Dielectric Properties of Complex Perovskite $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ ”, *Ferroelectrics* **132**,1, 1992.
- [51] Chiu, C., Li, C., Desu, S.B., “Molten Salt Synthesis of a Complex Perovskite, $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$,” *J. Am. Ceram. Soc.* **74**, 38, 1991.
- [52] Yoon, K.H., Cho, Y.S., Kang, D.H., “ Molten salt synthesis of lead based relaxors”, *Journal of Materials Science* **33**, 2977, 1998.
- [53] Arendt, R.H., Rosolaskii, J.H., Szmazsek, J.W., *Mater. Res. Bull.* **14**,703, 1979.
- [54] Yoon, K.H., Cho, Y.S., Kang, D.H., “The formation and phase stability of lead magnesium niobate in the presence of a molten flux”, *Journal of Materials Science*, **30**, 4244-48, 1995.
- [55] Yoon, K.H., Cho, Y.S., Kang, D.H., Lee, D.H., “Powder Characteristics of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}$, Prepared by Molten Salt Synthesis *J.Am.Ceram.Soc.* **76**, 1373, 1993.
- [56] Kim,J.H., Myung, S.T., Sun, Y.K., “Molten salt synthesis of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ spinel for 5 V classcathode material of Li-ion secondary battery”, *Electrochimica Acta* **49**, 219–227, 2004.
- [57] Poterala, S.F., Chang, Y., Clark, T., Meyer, R.J.,Jr, Messing, G.L., “Mechanistic Interpretation of the Aurivillius to Perovskite Topochemical Microcrystal Conversion Process”, *Chem. Mater.*, 22, 2061–2068, 2010.
- [58] Gridi-Bennadji, F., Zimová, J., Laval, J.P., Blanchart, J., “Mullite interaction with bismuth oxide from minerals and sol-gel processes” Author manuscript, published in "10th European International Conference of the European Ceramic Society, Berlin : Germany,2007.

- [59] Borg, S., Svensson, G., Bovinw, J., “Structure Study of $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ta}_2\text{O}_9$ and $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{m-1.5}\text{Nb}_m\text{O}_{3m+3}$ ($m:2-4$) by Neutron Powder Diffraction and Electron Microscopy,” *J. Solid State Chem.*, **167**, 86–96, 2002.
- [60] Houivet, D., El Fallah, J., Bernard, J., Roulland, F., Haussonne, J.M., “Microwave properties and microstructures of $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ stabilized with NiO” *Journal of the European Ceramic Society* **21**, 1715–1718, 2001.
- [61] Schaak, R.E., Mallouk, T.E., “Perovskites by Design: A Toolbox of Solid-State Reactions”, *Chem. Mater.*, **14**, 4, 1455-1471, 2002.
- [62] Takeuchi, T., Tani, T., Satoh, T., “Microcomposite Particles $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ – SrTiO_3 with an Epitaxial Core-Shell Structure,” *Solid State Ionics*, **108**, 67–71, 1998.
- [63] Zeng, J.T., Kwok, K.W., Tam, W.K., Tian, H.Y., Jiang, X.P., Chan, H.L., “Plate- Like $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ Template Synthesized by a Topochemical Method,” *J. Am. Ceram. Soc.* **89**,12, 3850-3853, 2006.
- [64] Potala, S., Meyer, R.J, Jr., Messing, G.L., “Synthesis of High Aspect Ratio $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ and Topochemical Conversion to PbTiO_3 -Based Microplatelets”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1-7**, 2011.
- [65] Yasuyoshi, S., Hisaaki, T., Synthesis of polycrystalline platelike KNbO_3 particles by the topochemical micro-crystal conversion method and fabrication of grain-oriented $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ ceramics, *Journal of the European Ceramic Society* **27**, 13-15, 4085-4092, 2007.
- [66] Yasuyoshi, S., Hisaaki, T., Kensuke, W., “Synthesis of platelike CaTiO_3 particles by a topochemical microcrystal conversion method and fabrication of textured microwave dielectric ceramics”, *Ceramics International* **34**, 745–751, 2008.
- [67] Maeno, Y., Hashimoto, H., Yoshida, K., Nishizaki, S., Fujita, T., “Superconductivity in a layered perovskite without copper”, *Nature*, **372**, 532-34, 1994.
- [68] Bednorz, J., Müller, K., “Perovskite-type oxides-The new approach to high Tc superconductivity” *Rev. Mod. Phys*, **60**, 3, 1988.

- [69] Suderowy, H., Brisonz, J., Flouquety, J., Tylerx,W., Maenok, Y., “Very low temperature thermal conductivity in the layered perovskite superconductor Sr_2RuO_4 ”, J. Phys. Condens. Matter, **10**, 1998.
- [70] Servant, F., Brison, J., Sulpice, A., Opagiste, C., Madigau, V., Lejoy, L., “Crystal growth and characterization of the ruthenate superconducting compound: Sr_2RuO_4 ”, Journal of Crystal Growth, **275**, 2005
- [71] Jose, R., John, M., Koshy, J., “ Barium Holmium Zirconate, A New Complex Perovskite Oxide: I, Synthesis, Characterization, and Potential Use as a Substrate for High-Critical-Temperature Superconductors”, J. Am.Ceram.Soc. **85**, 10, 2002.
- [72] Park, C., Snyder, R., “Structures of high-temperature cuprate superconductors” J. Am. Ceram. Soc. **78**, 12, 1995.
- [73] Teresa, J., Ibarra, M., Algarabel, P., Ritter, C., Marquira, C., Blasco, J., “Evidence for magnetic polarons in the magnetoresistive perovskites” Nature, **386**, 1997.
- [74] Xiao,F., Guang, L., Qing, H., Guang, R., “Influence of annealing treatment on structural and magnetic properties of double perovskite $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ ”, Trans. Nonferrous Met. Soc. China **16**, 2006.
- [75] Yuan, L., Nang, G., Song, W., “Enhanced intergrain tunneling magnetoresistance in double perovskite $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ polycrystals with nanometer-scale particles”, J. Appl Phys Lett, **75**, 1999.
- [76] Kobayashi, I., Kimura, T., Sawada, H.. “Room-temperature magnetoresistance in an oxide material with an ordered double-perovskite structure” Nature, 395, 1998.
- [77] Skoglundh, M., Löwendahl, L., Jansson, K., Dahl, L., Nyggren, M., “Characterization and catalytic properties of perovskites with nominal compositions $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Al}_{1-2y}\text{Cu}_y\text{Ru}_y\text{O}_3$ ” Applied Catalysis B: Environmental, **3**, 4, 1994.
- [78] Jimenez, R., Zamora, R., Pecchi, G., Garcia, X., Gordon, A., “Effect of Ca substitution in $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ perovskites o the catalytic activity for soot combustion” Fuel Processing Technology, **91**, 5, 546-49, 2010.

- [79] Spinicci, R., Faticanti, M., Marini, P., De Rossi, S., Porta, P., “Catalytic activity of LaMnO₃ and LaCoO₃ perovskites towards VOCs combustion”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **197**, 1-2, 147-155, 2003.
- [80] Giannakas, A., Ladavos, A., Pomonis, P., “Preparation, characterization and investigation of catalytic activity for NO+CO reaction of LaMnO₃ and LaFeO₃ perovskites prepared via microemulsion method”, *Applied Catalysis B: Environmental*, **49**, 3, 147-158, 2004.
- [81] Shetkar, R., Salker, A., “Electrical, Magnetic and Catalytic Investigations on Some Manganite Perovskites Prepared by Combustion Method”, *Journal of Materials Science and Technology*, **26**, 12, 1098-1102, 2010.
- [82] Chen, L., Wendong, W., Ning, Z., Yuanxu Liu, Bo, H., Fengchun, H., Chusheng, C., “Structure properties and catalytic performance in methane combustion of double perovskites Sr₂Mg_{1-x}MnxMoO_{6-δ}”, *Applied Catalysis B: Environmental*, **102**, 1-2, 78-84, 2011.
- [83] Lu, Y., Chen, M., Jin, D., Hu, X., “Dielectric and ferroelectric properties of (1-x)(Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃-xBaTiO₃ ceramics” *Materials Research Bulletin*, **40**, 10, 1847-55, 2005.
- [84] Zulhadjri, B., Prijamboedi, A.A., Nugroho, N., Mufti, A., Fajar, T.T.M., Palstra, I., “Aurivillius phases of PbBi₄Ti₄O₁₅ doped with Mn³⁺ synthesized by molten salt technique: Structure, dielectric, and magnetic properties”, *Journal of Solid State Chemistry*, **184**, 5, 1318-1323, 2011.
- [85] Joubert, O., Jouanneaux, A., Ganne M., Tournoux, M., “A new bismuth vanadium antimony oxide related to aurivillius phases (Bi₄V_{1.5}Sb_{0.5}O_{10.7})”, *Materials Research Bulletin*, **27**, 10, 1235-1242, 1992.
- [86] Khomchenko, V.A., Kakazei, G.N., Pogorelov, Y., Araujo, J.P., Bushinsky M.V., Kiselev D.A, Kholkin, A.L., Paixão, J.A., “Effect of Gd substitution on ferroelectric and magnetic properties of Bi₄Ti₃O₁₂”, *Materials Letters*, **64**, 1066-68, 2010.
- [87] Baskaran, S., Ramakrishnan, K., Palanisamy, V., Ilana, P., Aharon, G., “Structural, magnetic, electrical and electrochemical properties of NiFe₂O₄ synthesized by the molten salt technique”, *Materials Chemistry and Physics* **130**, 285–292, 2011.

- [88] Manabu, K., Saki, T., Ken-ichi, K., Atsuo, Y., Yoshiyuki, S., “Effects of selective leaching of bismuth oxide sheets in triple-layered Aurivillius phases on their photocatalytic activities” *Chemical Physics Letters*, **393**, 1-3, 12-16, 2004.
- [89] Centi, G., Perathoner, S., “Catalysis by layered materials: A review”, *Microporous and Mesoporous Materials*, **107**, 1-2, 3-15, 2008.
- [90] Seiichi, T., Akira, S., Nobuhiro, K., Yoshiyuki, S., “Characterization of $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ by refinement of neutron diffraction pattern, acid treatment and reaction of the acid-treated product with *n*-alkylamines”, *Journal of Solid State Chemistry*, **180**, 9, 2517-2524, 2007.
- [91] Shunsuke, N., Motohide, M., Stefanus, H., Akinori, H., Toru, I., Takashi, K., Michihiro, M., “Neutron diffraction study on protonated and hydrated layered perovskite” *Journal of Solid State Chemistry*, **179**, 11, 3308-3313, 2006.
- [92] Shunsuke, N., Motohide, M., Stefanus, H., Akinori, H., Toru, I., Takashi, K., Michihiro, M., “Structural change in a series of protonated layered perovskite compounds, HLnTiO_4 (Ln = La, Nd and Y)” *Journal of Solid State Chemistry* **179**, 1892–1897, 2006.
- [93] Yunfang, H., Jihuai, W., Yuelin, W., Sancun, H., Miaoliang, H., Jianming, L., “Synthesis and photocatalytic activity of hydrated layered perovskite $\text{K}_{2-x}\text{La}_2\text{Ti}_{3-x}\text{Nb}_x\text{O}_{10}$ and protonated derivatives” *Scripta Materialia*, **57**, 5, 437-40, 2007.
- [94] Wataru, S., Masashi, S., Yoshiyuki, S., Kazuyuki, K., “New Conversion Reaction of an Aurivillius Phase into the Protonated Form of the Layered Perovskite by the Selective Leaching of the Bismuth Oxide Sheet”, *J. Am. Chem. Soc.*, **121** (49), 11601-116, 1999.
- [95] E.K Akdogan, R.E. Brennan, M. Allahverdi, A. Safari, “Effects of Molten Salt Synthesis (MSS) Parameters on the Morphology of $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ and SrTiO_3 Seed Crystals,” *J. Electroceram.* **16**, 159-165 (2006),
- [96] H. Liu, X. Sun, Q. Zhao, J. Xiao, S. Ouyang, “ The Synthesis and Microstructures of Tabular SrTiO_3 crystal,” *Solid State Electronics*, **47** 2295-98, 2003.