

Plakasal SrTiO₃ Şablon Parçacıklarının İki Farklı Yöntem ile Sentezlenmesi ve Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi

Ayşe BERKSOY-YAVUZ^{1,2}, Maral KERVANCI¹, Ebru MENŞUR-ALKOY¹

¹Gebze Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Kocaeli

²İstanbul Gedik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, İstanbul

e-posta: ayse.yavuz@gedik.edu.tr ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-6462-343X>

mkervanci@gtu.edu.tr

ebrualkoy@gtu.edu.tr ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-7045-9771>

Geliş Tarihi: 27.08.2019; Kabul Tarihi: 12.09.2019

Öz

Günümüzde, ticari Pb(Zr,Ti)O₃ (PZT) seramiklere alternatif olabilecek Pb(Mg_{1/3},Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ (PMN-PT) ve Pb(In_{1/2}Nb_{1/2})O₃-Pb(Mg_{1/3},Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ (PIN-PMN-PT) sistemleri gibi kurşun esaslı dokulu seramikler, PZT bileşimlerine kıyasla üstün özellikler sergilemeleri bakımından yaygın olarak araştırılmaktadır. Dokulu seramiklerin üretiminde kullanılan anizometrik, tek kristal benzeri şablon parçacıklarının kristal yapıları ve morfolojileri oldukça önemlidir. Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde tercih edilen başlangıç tozlarının yapısının ve şablon parçacıkların sentezlenme yöntemlerinin, şablon morfolojisi ve yapısal özellikleri üzerinde son derece etkili olduğu ifade edilmiştir. Perovskit yapıları BaTiO₃ (BT) ve SrTiO₃ (ST) gibi şablon parçacıkları genellikle <001> doğrultulu kurşun esaslı dokulu sistemlerin üretiminde kullanılmaktadır. Bu çalışmada, plakasal ST şablon parçacıkları, Ergiyik Tuz Sentezi (ETS) yöntemi ve ETS ile topo kimyasal mikrokristal dönüştürme (TMD) yöntemlerinin birlikte kullanılması ile sentezlenmiştir. Böylece her iki sentezlenme yönteminin ST kristallerinin faz yapısı, mikroyapısı ve en boy oranı üzerindeki etkisi detaylı olarak incelenmiştir. ETS yöntemi ile üretilen şablon parçacıklarının XRD deseninde Sr₃Ti₂O₇ (S3T2) ikincil faz oluşumu gözlemlenmiştir. Ancak, ETS-TMD yöntemiyle sentezlenen şablon parçacıklarında ikincil faz içermeksizin perovskit faz oluşumu elde edilmiştir.

Anahtar kelimeler

SrTiO₃ Şablon,

Topo kimyasal

Mikrokristal

Dönüştürme (TMD, Tane

Büyümesi

Synthesis of Platelet SrTiO₃ Template Particles Through Two Different Method and An Investigation of Their Structural Properties

Abstract

Nowadays, lead-based textured ceramics such as Pb(Mg_{1/3},Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ (PMN-PT) and Pb(In_{1/2}Nb_{1/2})O₃-Pb(Mg_{1/3},Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ (PIN-PMN-PT) systems, which could be an alternative to commercial Pb(Zr,Ti)O₃ (PZT) ceramics are being extensively investigated due to exhibit superior electrical properties compared to PZT compositions. The crystal structures and the morphologies of the anisometric single crystal-like template particles that used at fabrication of textured ceramics are quite important. The structure of preferred starting powders and synthesizing methods of the template particle were expressed to be highly effective on template morphology and structural properties while the studies in the literature were examined. Perovskite structured templates particles such as BT and ST are generally used in the fabrication of <001> oriented textured lead-based systems. In this study, platelet SrTiO₃ (ST) template particles were synthesized following two different route such as Molten Salt Synthesis (MSS) method and combination of MSS with topochemical microcrystal conversion (TMC) methods and thus, the effect of both synthesizing routes on the phase formation, microstructure and aspect ratio of ST template particles were investigated in detail. Secondary phase formation of Sr₃Ti₂O₇ (S3T2) was observed at X-Ray diffraction patterns of plate like template particles of ST which were fabricated using MSS method. However, template

Keywords

SrTiO₃ Template,

Topochemical

Microcrystal

Conversion (TMC),

Grain Growth

particles which were fabricated through MMS-TMC method were obtained pure perovskite structure without any secondary phase existence.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Giriş

Kristal eksenleri belirli tekniklerle yönlendirilen seramik malzemeler, kristalografik dokulu olarak tanımlanır. Kristalografik doku oluşumu, genellikle tek kristal malzemelerin kullanımını zor olduğunda, anizotropik malzemelerin kristalografik oriyantasyonu ile ilgili istenilen fiziksel özelliklere (termal, elektriksel iletkenlik dielektrik geçirgenlik, piezoelektrik etki vb.) erişilmesi gereken durumlarda tercih edilmektedir (Kimura 2005, Messing et al. 2004, Messing et al. 2017). Üstün özelliklere sahip tek kristaller, çok kristalli seramiklerin mekanik dayanımına sahip olmadığı gibi, aynı zamanda pahalı, üretilebilecek boyutların ve kompozisyon aralıklarının sınırlı olması nedeniyle elektronik cihaz uygulamalarında kullanımları kısıtlıdır. Buna karşın, çok kristalli seramiklerin mekaniksel dayanımı yüksek, geniş bir kompozisyon aralığında üretilebilir ve yapılan katkılar ile elektriksel özellikleri kolaylıkla düzenlenebilir. Dokulu seramikler, son dönemlerde yöne bağlı olarak tek kristal özelliklerinin yanı sıra çok kristalli seramiklerin avantajlarına sahip olmaları bakımından, cihaz uygulamalarında öne çıkmaktadır (Kimura 2005, Mensur-Alkoy et al. 2014, Dursun 2017, Dursun et al. 2017, Messing et al. 2017, Berksoy-Yavuz 2018). Dokulu seramikler, sıcak presleme, sıcak dövme ve şablonlu tane büyümesi (ŞTB) gibi yöntemler ile üretilebilmektedir. ŞTB yöntemi genellikle diğer yöntemlere oranla, düşük maliyet gerektirdiğinden daha çok tercih edilmektedir. Bu yöntemde, anizotropik morfolojili mikrokristaller ince taneli eş eksenli matris tozu içerisine belirli oranlarda eklenerek, ekstrüzyon, alginate jelleşmesi, şerit döküm gibi işlemlerde ortaya çıkan kayma gerilmesi ile hizalanmaktadır (Ma and Bowman 1991, Mensur-Alkoy et al. 2014, Ozeren et al. 2014, Messing et al. 2017, Berksoy-Yavuz and Mensur-Alkoy 2018). Kristalografik dokulu seramik üretimi

Seabough vd. tarafından ŞTB yöntemi ilk olarak 1997 yılında α -Al₂O₃'nin dokulu olarak üretiminde kullanılmıştır (Seabough et al. 1997). Daha sonraki yıllarda ise piezoseramikler dokulu olarak üretilerek özellikleri iyileştirilmeye başlanmıştır. ŞTB yönteminde etkin doku oluşumun elde edilmesinde belirli kriterler bulunmaktadır. Şablon parçacıklarının büyümesi; (i) matris malzemesine göre termal ve kristalografik özelliklerine ve (ii) şablon büyümesi için uygun termodinamik ve kinetik koşulların korunmasına bağlıdır. Ayrıca; şablon parçacıkları matris ile benzer kristal yapıya olup, kafes parametrelerindeki uyumsuzluğun <15'ten az olması gerekirken, yüksek sıcaklıklarda ise çekirdeklenerek büyüebilmelidir (Messing et al. 2004, Messing et al. 2017). Kristalografik yönlenmede genellikle iğnesel ve plakasal morfolojiye sahip olan şablon tek kristaller kullanılmaktadır (Mensur-Alkoy et al. 2014, Ozeren et al. 2014, Alkoy and Dursun 2012, Berksoy-Yavuz and Mensur-Alkoy 2018). Şablon parçacıkların sentezlenmesinde hidrotermal, ergiyik tuz sentezi (ETS) ve topokimyasal mikrokristal dönüşümü (TMD) gibi belirli yöntemler kullanılmaktadır. ETS ve TMD, normal olarak toz halinde veya tek kristal şablon parçacıklar olarak inorganik maddelerin sentezlenmesinden nispeten daha basit yöntemlerdir (Mensur-Alkoy et al. 2014, Ozeren et al. 2014). Ergimiş tuz sentezinde (ETS) sıralı olarak dört aşamada gerçekleşmektedir. Bunlar; (i) reaktan erimesi, (ii) erimiş halde reaktanın taşınması, (iii) ürünün çekirdeklenmesi ve (iv) mevcut ürünün çekirdekler üzerinde büyümesidir. TMD yöntemi ise dönüşüm mekanizmasında ise Aurivillius tabaklı perovskit yapılı bileşiklerden, perovskit yapılı kristallerin iyon değişimi ile sentezlenmesini içermektedir (Mensur-Alkoy et al. 2014, Dursun et al. 2017, Saito and Takao 2006). Perovskit yapıya sahip kurşunsuz BaTiO₃ (BT), NaNbO₃ (NN), Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO₃ (NBT) ve SrTiO₃ (ST) gibi

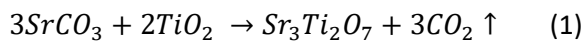
bileşikler mikrokristaller olarak üretilebilmektedir. PbTiO₃ (PT), BT ve ST kristalleri benzer kafes parametrelerine sahip olup, (oda sıcaklığı a₀=0,3905 nm), yüksek sıcaklıklarda bile Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ (PMN), ikili Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ (PMN-PT) ve üçlü Pb(In_{1/2}Nb_{1/2})O₃-Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ (PIN-PMN-PT) sistemleri ile çok küçük kafes uyumsuzları göstermektedir (Messing et al. 2004, Chang et al. 2016, Dursun et al. 2017, Berksoy-Yavuz and Mensur-Alkoy 2018). Bunlar arasında yer alan SrTiO₃ (ST), basit kübik kristal yapılı, ilginç ve çok işlevli perovskit bir bileşiktir. ST'nin yüksek dielektrik sabiti, bataryalarda oksijen gaz sensörleri, ferroelektiklik, süper-iletkenlik, yüksek dielektrik sabiti, ısı kararlılık fotokataliz gibi birçok farklı özellikleri bulunmaktadır (Xu et al. 2014).

Bu çalışmada, çok işlevli olan ST mikrokristallerinin ETS ve ETS-TMD yöntemleriyle sentezlenmesi aşamasında kullanılan Sr₃Ti₂O₇ (S3T2) ve SrBi₄Ti₄O₁₅ (SBIT) gibi iki farklı öncü plakasal kristallerin, nihai ürün olan ST kristallerinin faz ve mikroyapısına olan etkileri detaylı olarak incelenmiştir. Ayrıca, TMD aşamasında farklı oranlarda HNO₃ -su karışımı ile yıkanmasının, ST kristallerin faz ve mikroyapısı üzerindeki etkisi araştırılmıştır.

2. Materyal ve Metod

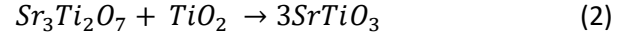
2.1 SrTiO₃ (ST) Kristallerinin, İki Aşamalı Ergiyik Tuz Yöntemi (ETS) Sentezlenmesi

Bu bölümde, SrTiO₃ (ST) mikrokristalleri, iki aşamalı ETS ile sentezlenmiştir. Öncü Sr₃Ti₂O₇ (S3T2) şablon parçacıklarından iki aşamalı ETS yöntemi ile SrTiO₃ üretilmiştir. Başlangıç tozları olarak SrCO₃ (%99,9 Sigma-Aldrich), TiO₂ (%99,9 Alfa Aesar) 3,1:2 mol oranında ve KCl tuzu (Merck) toplam toz ağırlığının %50'si kadar eklenmiştir. Bu karışım 24 saat süre ile bilyalı değirmende karıştırılmış ve 80°C'de kurutulmuştur. Karışım kapalı pota sisteminde 1230°C'de 3 saat süre ile ısıtılmasına tabi tutularak S3T2 öncü kristalleri sentezlenmiştir. S3T2 oluşumu Reaksiyon 1 ile açıklanmaktadır.



İkinci aşamada ise, ST kristallerin elde edilmesi için, S3T2 öncü şablon parçacıkları TiO₂ ile 1,0:1,1 mol

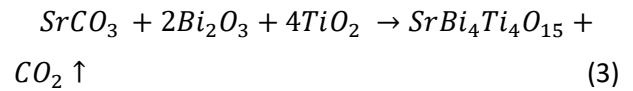
oranlarında tartılmıştır. TiO₂'ye KCl eklenerek, 24 saat süre ile bilyalı değirmende karıştırılmıştır. Bu karışıma, belirlenen mol oranında S3T2 şablon parçacıkları eklenmiş ve 5 saat süre ile manyetik karıştırıcıda homojen karıştırıldıktan sonra 1100°C'de 2 saat süre ile ısıtılmasına uygulanmıştır. Bu aşama ile ilgili ST oluşumu Reaksiyon 2 ile ifade edilebilir:



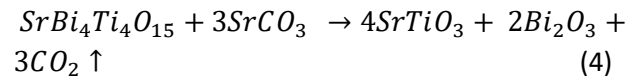
Her ısıtılma işlem sonrası öncü S3T2 ve nihai ST kristalleri artık Cl⁻ iyonlarından sıcak distile su ile yıkanarak arındırılmıştır.

2.2 SrTiO₃ (ST) Kristallerinin, Ergiyik Tuz Yöntemi (ETS) ve Topokimyasal Mikrokristal Dönüştürme (TMD) Yöntemlerinin Birlikte Kullanılarak Sentezlenmesi

Bu bölümde, ETS ile üretilen öncü SrBi₄Ti₄O₁₅ (SBIT) kristalleri kullanılarak topokimyasal mikrokristal dönüşümü (TMD) ile kübik perovskit yapıya sahip ST şablon parçacıkları sentezlenmiştir. SBIT' in üretiminde SrCO₃, Bi₂O₃, TiO₂ başlangıç tozları Reaksiyon 3 ile belirtilen stokiometrik oranlarda tartılmıştır. KCl ise tuz olarak kullanılmış olup, oksitli tozların ağırlığı 1:1 olacak şekilde hazırlanmıştır.



ETS sentezinde Bölüm 2.1'de belirtilen aşamalar takip edilmiştir. Karışıma 1100°C'de 4 saat süre ile ısıtılmasına uygulanmıştır. Herhangi bir ikincil faz içermeden sentezlenen tabakalı SBIT şablon parçacıkları SrCO₃ ile Reaksiyon 4'te belirtilen oranda hazırlanmış ve ikinci aşamada ise karışıma 950°C'de 8 saat süre ile ısıtılmasına uygulanmıştır.



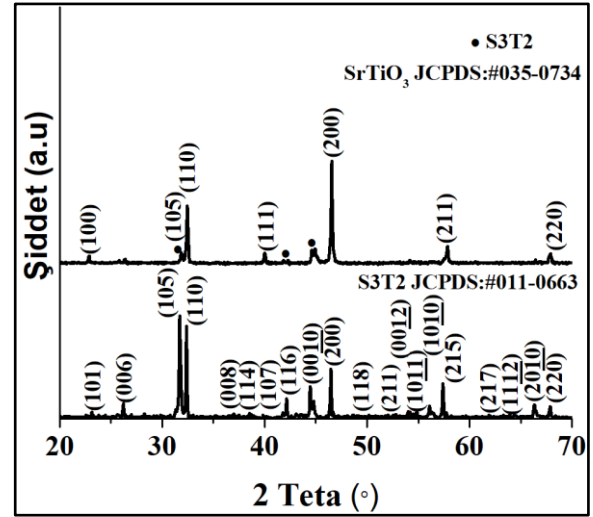
Isıtılma işlem sonrası şablon parçacıklar ve ergiyik tuz sıcak su yardımıyla çözülmüş ve yapıdan Bi₂O₃'ün uzaklaşarak tek fazlı ST kristallerinin elde edilmesi amacıyla %10 HNO₃-su ve %35 HNO₃-su karışımı ile yıkanmıştır. Her iki yöntemle üretilen ST şablon parçacıklarına, gümüş nitrat testi ile son aşamada Cl⁻ iyonlarının yapıdan uzaklaştığı belirlenmiştir.

Öncü şablonların ve SrTiO₃ (ST) kristallerinin faz tayinleri için CuK α ($\lambda=1.5405\text{\AA}$) radyasyonu kullanan X-ışını kırınım cihazı (Rigaku D/max-2200, Japan) kullanılmıştır. X-ışını kırınımı desenleri (XRD), adım aralığı 0,02° ve tarama hızı 1-3 °/dakika olacak şekilde 2 θ = 20°–70° arası için alınmıştır. Kristallerin boyutları ve morfolojileri elektron mikroskopu (SEM) (Philips XL30 FEI Co., USA) ile incelenmiştir. Eneji dağılım spektroskopisi analizi (EDX) yapılarak sentezlenen kristallerin kompozisyonel dağılımları incelenmiş ve sentezlenme sırasında stokiyometriden meydana gelebilecek sapmalar atomik % olarak belirlenmiştir.

3. Bulgular ve Tartışma

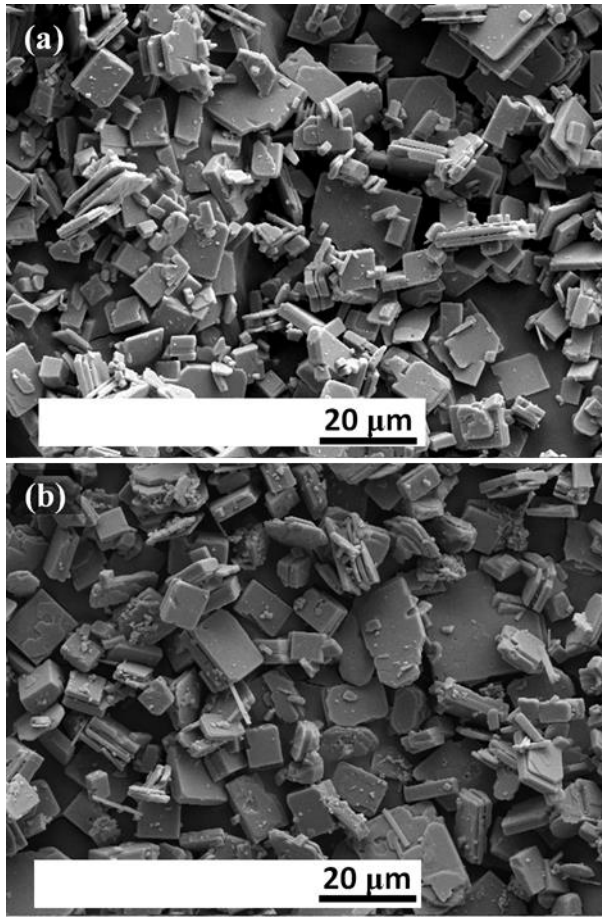
3.1. İki Aşamalı Ergiyik Tuz Yöntemi (ETS) ile Sentezlenen SrTiO₃ (ST) Kristallerinin Yapısal Özellikleri

Şekil 1’de öncü S3T2 ve ST şablon kristallerinin XRD desenlerine ait kıyaslamalı gösterime yer verilmiştir. Şekil 1 incelendiğinde, faz olarak S3T2’nin JCPDS#011-0663 ile ikincil faz içermeden eşleşmekte olduğu görülmekte olup, (200)’deki yüksek pik şiddetleri anizotropik şablon parçacıkların bir göstergesidir. S3T2, $a_0=5,90\text{\AA}$ ve $c_0=20,38\text{\AA}$ kenar uzunluklarına sahip bimoleküler hücreli tabakalı tetragonal (Ruddlesen-Propertipi katmanlı) yapıdadır. {001} Ruddlesen-Popper tipi yapı düzleminin (örneğin, S3T2) atomik yapılandırılması, perovskite yapının (örneğin, SrTiO₃) {100} düzlemine benzemektedir (Ebrahimi et al. 2005). Nihai ST kristallerinin üretimi için uygulanan ikinci ETS’de öncü S3T2 (1640°C ergime noktası), ST’ nin büyümesi için çözünmeyen konumlar olarak işlev görmektedir. Şekil 1’de ST parçacıklarına ait XRD deseninden de görüldüğü gibi, (JCPDS#035-0734) perovskit yapıda kristalleşirken, yapıda KCl sentezinden sonra reaksiyona girmeden kalan bazı S3T2 çekirdeklerin ikincil faza neden olduğu belirlenmiştir.



Şekil 1. 1230 °C’de 3 saat süre ile sentezlenen öncü S3T2 ve 1100°C’de 2 saat süre ile ısıtım işlem uygulanan ST kristallerinin XRD desenleri.

Şekil 2a’da ilk ergiyik KCl sentezinden sonra öncü S3T2 parçacıklarına, Şekil 2b’de ise ikinci ETS sonrası ST kristallerine ait SEM görüntülerine yer verilmiştir. Şekil 2a’da verilen plakasal öncü S3T2 kristalleri 6-15 μm kenar uzunluklarında olup, 1-2 μm kalınlığında oluşmuştur. ETS ile sentezlenen nihai ST kristallerinin ise en/boy oranı ise ortalama olarak 11,4/15,3 μm kalınlıkları ise 1-2 μm aralığında değişmektedir.

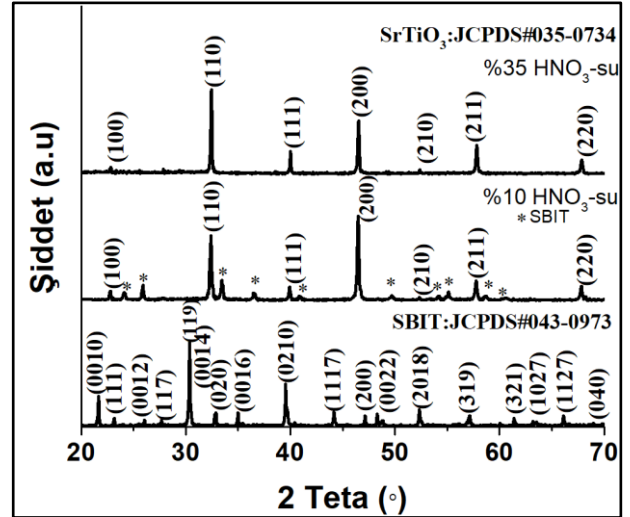


Şekil 2. (a) 1230 °C’de 3 saat süre ile sentezlenen S3T2 ve (b) 1100°C’de 2 saat süre ile ısıtım uygulanan ST kristallerinin mikroyapı görüntüleri.

3.2 Ergiyik Tuz Yöntemi (ETS)-Topokimyasal Mikrokristal Dönüştürme Yöntemi (TMD) ile Sentezlenen ST Kristallerinin Yapısal Özellikleri

Yüksek oranda anizotropik tek kristal partikülleri öncü başlangıç kompozisyonu değiştirilerek elde edilebilir (Ebrahimi et al. 2005). Çalışmanın bu bölümünde; plakasal ST kristalleri, öncü SrBi₄Ti₄O₁₅ (SBIT) şablon parçacıkları kullanılarak sentezlenmiştir. Şekil 3’te SBIT (JCPDS#43-0973) ve ST (JCPDS#35-0817) ile ait XRD desenlerine yer verilmiştir. SBIT öncü kristalleri herhangi bir ikincil faz içermeden a=0,543 nm, b=0,544 nm ve c= 4,094 nm kafes parametreleri ile ortorombik yapıda kristalleşmektedir. İkinci aşamada %10 HNO₃-su ile yıkanan ST kristallerine ait XRD deseninde kalıntı SBIT fazına rastlanırken, %35 HNO₃-su karışımı ile yıkanarak TMD ile ST mikrokristallerin ise ikincil faz içermeden tek fazlı kübik perovskite (a=0,390 nm) yapıya sahip olduğu belirlenmiştir (Saito and Takao 2006, Chang et al.

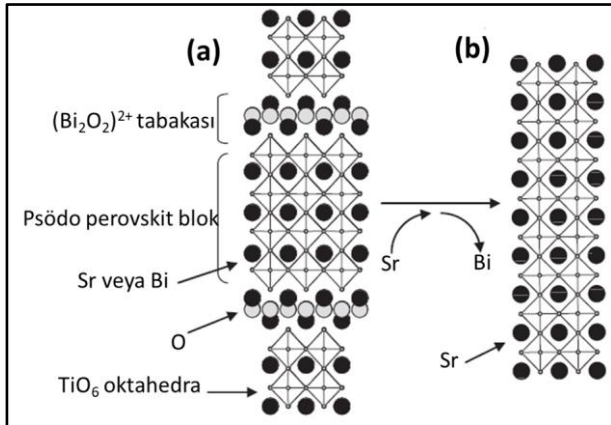
2014). Bu XRD desenlerinde de görüldüğü gibi, SBIT’ nin gelişmiş düzleminin {001} düzlemi ve ST’ nin gelişmiş düzleminin {100} olduğunu göstermektedir. Bu durum, TMD sırasında {001} SBIT düzleminin, {100} ST düzlemine dönüştürüldüğünü göstermektedir. İkinci aşamada 950°C’de ısıtım işlem uygulanan karışım, suda çözüldükten sonra, %10 ve %35’lik HNO₃-su (%65) çözeltisi ile yıkanmıştır.



Şekil 3. (a) 1100 °C’de 4 saat süre ile sentezlenen SBIT, (b) 950°C’de 8 saat süre ile ısıtım uygulanan ve % 10 HNO₃-su, %35 HNO₃-su karışımı ile yıkanan ST kristallerinin XRD desenleri.

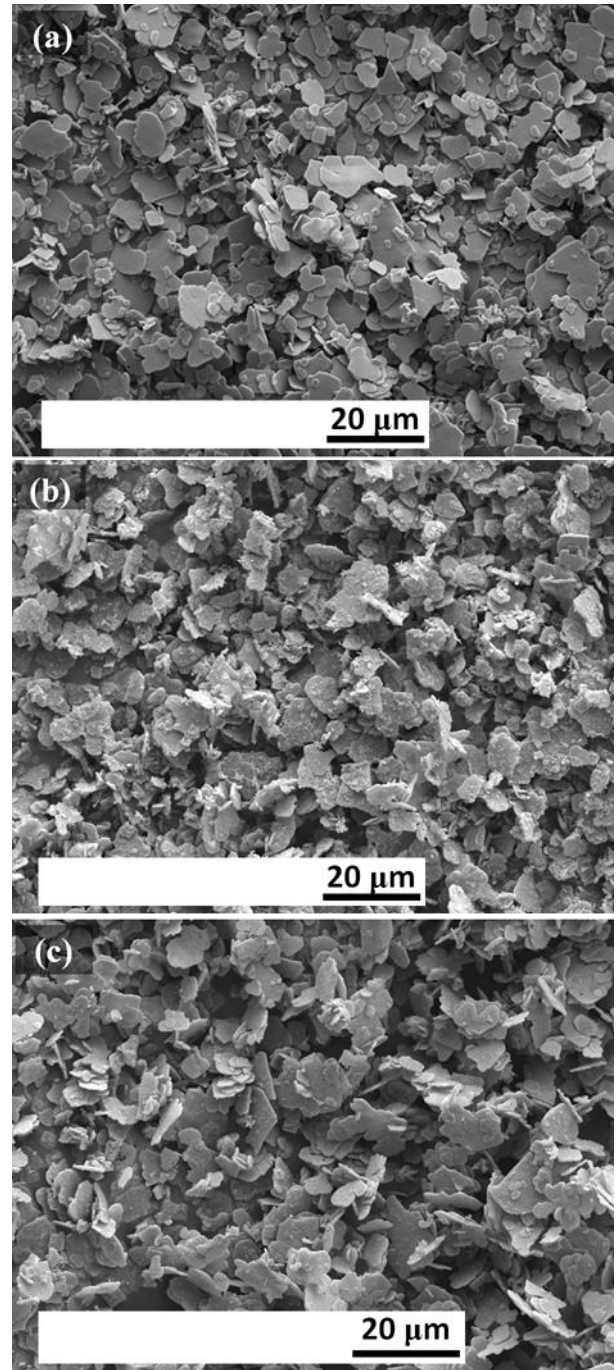
Şekil 4’te tabakalı perovskit yapıdaki SrBi₄Ti₄O₁₅ (SBIT) kristallerinin topokimyasal dönüşüm (TMD) ile perovskit ST kristallerinin elde edilmesine ait şematik gösterime yer verilmiştir. Öncü Aurivillius yapısı (Bi₂O₂)²⁺ katmanları ve c-ekseni boyunca istiflenmiş psödo kübik (A_{n-1}B_nO_{3n+1})²⁻ bloklardan oluşmaktadır. Bu yapıda, A konumu Sr²⁺ ve Bi³⁺, B konumu ise Ti⁴⁺ temsil edilirken, n=4’tür. SBIT’ de BO₆ oktahedraların katman numarasıdır. Dönüşüm işlemi sırasında, SBIT’ deki (Bi₂O₂)²⁺ plakalar ısıtım sırasında kalkarak, Sr²⁺ psödo perovskit (A_{n-1}B_nO_{3n+1})²⁻’ye yayılır ve A konumundaki Bi³⁺ iyonları topokimyasal dönüşüm (TMD) ile yer değiştirir ve böylece nihai ST mikrokristalleri oluşmaktadır (Saito and Takao 2006, Chang et al. 2014). TMD yöntemi ile benzer dönüşüm NaNbO₃ (NN), Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO₃ (NBT) ve BaTiO₃ (BT) kristallerinde de meydana gelmektedir (Mensur-Alkoy et al. 2014,

Dursun et al. 2017, Berksoy-Yavuz and Mensur-Alkoy 2018).



Şekil 4. (a) Tabakalı öncü SBIT'ten, (b) kübik ST kristallerine dönüşümü gösteren şematik diyagram (Saito and Takao, 2006).

Şekil 5a'da Aurivillius öncü SrBi₄Ti₄O₁₅ (SBIT)'nin mikroyapı görüntülerine yer verilmiştir. SBIT öncü kristalleri plakasal morfolojiye sahip olup, ortalama uzunlukları ~10-12 µm ve ortalama kalınlıkları ise ~0,8 µm'dir. Şekil 5b ve 5c'de ise sırasıyla %10 HNO₃-su ve %35 HNO₃-su karışımları yıkanan ST kristallerine ait mikroyapı görüntüleri gösterilmektedir. Şekil 5b ve Şekil 5c incelendiğinde, TMD reaksiyonu esnasında, tek kristal öncü SBIT parçacıklarının morfolojilerinin korunmuş olduğu görülmektedir. Ancak Şekil 5b'de HNO₃ molaritesi düşük olduğu için Bi³⁺'nin tamamen Sr²⁺'ye dönüşmeden yapıda kaldığı anlaşılmaktadır. Bu sonuç, HNO₃-su ile yıkama sonrası alınan XRD analizi (Şekil 3) ile de desteklenmektedir. Şekil 5c'de ise elde edilen ST kristallerinin ortalama uzunluğunun ~8 µm ve ortalama kalınlığı ise ~0,7 µm olduğu görülmektedir. Benzer ST esaslı çalışmalarında, sentezlenen ST kristallerinin boyutları 5µm, kalınlık 0,4 µm olarak rapor edilmiştir. Bazı ST kristallerinin ise tane sınırından yoksun olduğu görülmektedir. Bu tane sınırları TMD işleminde artık olarak kalmakta olduğu belirlenmiştir (Chang et al. 2014). Bu bölümde elde ettiğimiz ST kristallerin boyutlarının, benzer çalışmalara oranla daha yüksek olduğu açıkça görülmektedir.



Şekil 5. (a) Aurivillius öncü SrBi₄Ti₄O₁₅ (SBIT), (b) %10 ve (c) %35 HNO₃-su çözeltisi ile yıkanan ST kristallerinin mikroyapı görüntüleri.

Aurivillius SBIT plakasal öncü kristallerinin kübik perovskit ST mikrokristallerine dönüşümü genel olarak (i) topokimyasal reaksiyonlar, (ii) yeniden kristalleşme ve tane büyümesi olmak üzere iki aşamada gerçekleşmektedir. İlk aşama farklı reaksiyon şekilleri ile gerçekleşebilir. Bunlar; (i) Reaktanlardan çıkan Sr²⁺ iyonları, her SBIT plakasının (001) yüzeylerine ve yan yüzeylerine yayılarak Bi³⁺'nin yerini alır ve ST bölgelerini oluşturmak için Ti⁴⁺ ve O²⁻ ile reaksiyona girer.

İkincisinde ise; (ii) Reaktanlardan çıkan Sr²⁺ iyonları, her bir SBIT plakalarının içine nüfuz eder, SBIT kristal örgüsünün içine yayılır ve psodö perovskit bloklar içindeki Bi³⁺'nin yerini alır. Daha sonra, ST perovskit fazı SBIT plakalarının içindeki ilgili fazdan/ara fazlardan oluşur. TMD sonrası, her (001) SBIT kristalleri, (001) hizalı perovskit ST kristalleri ile yer değiştirir. İkinci aşamada, bu hizalı perovskit topaklar yoğun ST plakalarını oluşturmak için yeniden kristalleşmektedir (Saito and Takao 2006, Chang et al. 2014). Son olarak elde edilen ST mikrokristallerin HNO₃ ile yıkama koşullarına bağlı olarak atomik oranlarını belirlemek için, EDX profili ölçülmüş ve elde edilen sonuçlara Çizelge 1'de yer verilmiştir.

Çizelge 1. SBIT ve ST kristallerinin farklı yıkama koşullarına bağlı olarak gerçekleşen TMD dönüşüme ait EDX analizi sonuçları.

Atom (%)	SBIT	ST	
		(%10 HNO ₃)	(%35 HNO ₃)
Sr	4,128±0,0413	16,81	16,48
Bi	14,33	4,52	1,45±0,015
Ti	24,168±0,2417	25,08±0,25	26,84±0,27
O	57,398±0,574	53,59±0,54	55,22±0,55

Çizelge 1'den açıkça görüldüğü gibi %10 HNO₃-su karışımı ile yıkandığında Bi³⁺ iyonları yapıda atomik olarak %4,52 oranında yapıda kalırken, %35 HNO₃-su çözeltisi ile yıkandığında ise atomik olarak %1,45 oranında Bi³⁺ iyonlarının SrTiO₃'ün yapısında kaldığı belirlenmiştir. Saito and Takao (2006) çalışmasında TMD ile sentezlenen ST sentezlenmesinde dönüşmeden kalan Bi³⁺'nin doku oluşumunu belirgin olarak etkilemediği görülmüştür. SrTiO₃ sisteminin, ST kristalleri ile yönlendirilen ST seramiklerinde, %99,3 oranında doku oluşumun elde edildiği belirlenmiştir. Zhao et al. (2012) çalışmasında ise BT kristallerinin sentezlenmesinde, Bi³⁺'nin Ba²⁺ atomlarına dönüşümü sırasında yapıda atomca %1,2 oranında kalan Bi³⁺ iyonlarının Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ (PMN-PT) sisteminin ŞTB'ni etkilemeyerek %82 oranında doku oluşumuna ulaşıldığı belirlenmiştir (Saito and Takao 2006, Zhao et al. 2012).

4. Sonuç

Plakasal SrTiO₃ (ST) kristalleri iki aşamalı ETS ve iki aşamalı ETS-TMD yöntemleri ile başarı ile sentezlenmiştir. Değişen sentezleme yöntemi ve öncü şablon sisteminin ikinci aşamada elde edilen ST kristallerinin yapısal özelliklerine etkisi detaylı olarak incelenmiştir. Sadece iki aşamalı ETS yöntemi ile sentezlenen ST kristallerinde ikincil fazın elimine edilemediği görülürken, ETS-TMD yöntemi ile ST kristallerinin artan HNO₃-su karışım oranına bağlı olarak ikincil faz içeren veya saf perovskit yapıların elde edildiği gözlenmiştir. İki aşamalı ETS ile sentezlenen plakasal ST kristallerinin en/boy oranı 11,4µm/15,3µm olarak belirlenirken, ETS-TMD yöntemleri bir arada kullanılarak sentezlendiğinde ise ST kristalleri 7-8 µm boyunda ve 0,7 µm kalınlığına sahip olarak üretilmiştir.

Teşekkür

Çalışmaya finansal destek veren Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na (Proje No:217M086) ve Türkiye Bilimler Akademisi'ne (TÜBA GEBİP Programı) teşekkür edilir.

5. Kaynaklar

- Alkoy, S. and Dursun, S., 2012. Processing and properties of textured potassium strontium niobate (KSr₂Nb₅O₁₅) ceramic fibers-texture development. *Journal of the American Ceramic Society*, **95** (3), 937-945.
- Berksoy-Yavuz, A. and Alkoy-Mensur, E., 2018. Enhanced soft character of crystallographically textured Mn-doped binary 0.675[Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃]-0.325[PbTiO₃] ceramics. *Journal of Electronic Materials*, **47** (11), 6557-6662.
- Berksoy-Yavuz, A., 2018. Kristalografik dokuya sahip [Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃]-[PbTiO₃], piezoelektrik seramiklerin üretimi, karakterizasyonu ve enerji hasatı uygulamaları. Doktora Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 152.
- Chang, Y., Ning, H., Wu, J., Zhang S., Lü, T., Yang, B., Cao W., 2014. Formation mechanism of (001) oriented preovskite SrTiO₃ microplatelets synthesized by topochemical microcrystal conversion. *Inorganic Chemistry*, **53**, 11060-11067.
- Chang, Y., Sun, Y., Wu, J., Wang, X., Zhang, S., Yang, B., Messing, G.L., Cao W., 2016. Formation mechanism of highly [001]_c textured Pb(In_{1/2}Nb_{1/2})O₃-Pb(Mg_{1/3},Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ relaxor ferroelectric

- ceramics with giant piezoelectricity. *Journal of the European Ceramic Society*, **36**, 1973-1981.
- Dursun, S., 2017. Kristalografik dokuya sahip piezoseramiklerin ultrasonik motor uygulamaları. Doktora Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 186.
- Dursun, S., Mensur-Alkoy, E., Sabuncu, A., Berksoy-Yavuz, A., Alkoy, S., 2017. Growth of NBT template particles through topochemical microcrystal conversion and their structural characterization. *Journal of the American Ceramic Society*, **100**, 937-944.
- Ebrahimi, M.E., Allahverdi, M., and Safari, A., 2005. Synthesis of high aspect ratio platelet SrTiO₃. *Journal of the American Ceramic Society*, **88 (8)**, 2129-2132.
- Kimura, T., 2006. Application of texture engineering to piezoelectric ceramics-a review. *Journal of the Ceramics Society of Japan*, **114 (1)**, 15-25.
- Ma, Y. and Bowman, K.J., 1991. Texture in hot-pressed or or forged alumina. *Journal of the American Ceramic Society*, **74 (11)**, 2941-4.
- Mensur-Alkoy, E., Berksoy-Yavuz, A., Alkoy, S., 2014. Processing and properties of textured sodium niobate [K,Na]NbO₃ ceramic ribbon by alginate gelation method, *Journal of the American Ceramic Society*, **97 (11)**, 3425-3433.
- Messing, G.L., Poterala, S., Chang, Y., Frue, T., Kupp, E.R., Watson, III B. H., Walton, R.L., Brova, M. J., 2017. Textured-engineering ceramics-property enhancements through crystallographic tailoring. *Focus Issue: Achieving Ceramics and Coating Properties through Innovative Processing*, **32, (17)**.
- Messing, G.L., Troler-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., 2004. Templated grain growth of textured piezoelectric ceramics. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, **29 (2)**, 45-96.
- Ozeren, Y., Mensur-Alkoy, E., Alkoy, S., 2014. Sodium niobate particles with controlled morphology synthesized by hydrothermal method and their use as templates in KNN fibers. *Advanced in Powder Technology*, **25 (6)**, 1825-1833.
- Saito, Y. and Takao, H., 2006. Synthesis of platelike {001} SrTiO₃ particles by topochemical microcrystal conversion and fabrication of grain-oriented ceramics. *Japanese Journal of Applied Physics*, **45 (9B)**, 7377-7381.
- Seabaugh, M.M., Kerscht, I.H., Messing G.L., 1997. Texture development by templated growth in liquid-phase-sintered α -alumina. *Journal of the American Ceramic Society*, **80 (5)**, 1181-1188.
- Xu, J., Wei, Y., Huang, Y., Wang, J., Zheng, X., Sun, Z., Fan, L., Wu, J., 2014. Solvothermal synthesis doped SrTiO₃ with high visible light photocatalytic activity. *Ceramic International*, **40**, 10583-10591.
- Zhao, W., Jing, L.E., Liu Z., and Zhou, H., 2012. Synthesis of high-aspect-ratio BaTiO₃ platelets by topochemical conversion and fabrication of textured Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-32.5PbTiO₃ ceramics, *Bulletin Korean Chemical Society*, **33 (7)**, 2305.