

Plakasal Morfolojide NaNbO_3 Antiferroelektrik Kristallerinin İki Aşamalı Ergiyik Tuz ve Topokimyasal Kristal Dönüştürme Yöntemleriyle Sentezlenmesi ve Yapısal Karakterizasyonu

Ayşe BERKSOY-YAVUZ^{1,2}, Umut BAŞARAN¹, Ebru MENŞUR ALKOY³, Sedat ALKOY^{1,2}

¹Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Kocaeli.

²ENS Piezoaygıtlar Ltd., Kocaeli.

³Maltepe Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, İstanbul.

e-posta: aberksoy@gyte.edu.tr, ebrualkoy@gyte.edu.tr, sedal@gyte.edu.tr

Geliş Tarihi:22.10.2012; Kabul Tarihi: 11.11.2013

Özet

$(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{NbO}_3$ (KNN) esaslı seramikler reaktif şablon büyütme tekniği kullanılarak dokulu olarak üretildiklerinde, yüksek piezoelektrik özelliklere sahip olan kurşun zirkonat titanat (PZT) seramikler ile kıyaslanacak özelliklere ulaşmaktadırlar. NaNbO_3 (NN) kristalleri, KNN esaslı seramikleri yönlendirmede kullanılan şablon parçacıklardır. Bu çalışmada, ilk aşamada plakasal $\text{Bi}_{2,5}\text{Na}_{3,5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ (BNN) öncü parçacıkları ergiyik tuz yöntemi (MSS) kullanılarak üretilmiştir. İkinci aşamada ise NaNbO_3 (NN) parçacıkları topokimyasal kristal dönüştürme tekniği ile elde edilmişlerdir. Çeşitli tuz oranlarındaki BNN ve NN kristalleri sırasıyla 1150°C ve 975°C 'de 6 saat ısıtılarak uygulanarak sentezlenmiştir. Farklı tuz/toz oranlarının BNN ve NN kristallerinin faz bileşimi ve mikroyapısına olan etkisi araştırılmıştır.

Anahtar kelimeler:
 NaNbO_3 Kristalleri;
Topokimyasal Kristal
Dönüştürme Yöntemi

Synthesis of Antiferroelectric NaNbO_3 Crystals Obtained by Two-Stage Molten Salt and Topochemical Crystal Transformation Processes and Their Structural Characterization

Abstract

When $(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{NbO}_3$ (KNN) is fabricated with crystallographic texture using reactive templated grain growth (RTGG) it can achieve piezoelectric properties that are comparable to lead zirconate titanate ceramics. NaNbO_3 (NN) particles are used as template particles to fabricate textured KNN ceramics. In this study, Plate-like $\text{Bi}_{2,5}\text{Na}_{3,5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ (BNN) precursor particles were produced using molten salt synthesis (MSS) technique in the first stage. In the second stage, NaNbO_3 (NN) particles were obtained through topochemical crystal transformation technique. BNN and NN synthesized with various salt / powder ratios at 1150°C and 975°C for 6 h, respectively. The effect of salt/powder ratio on the phase composition and microstructure of BNN and NN crystals were investigated.

Key words
 NaNbO_3 Particles;
Topochemical Crystal
Transformation

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

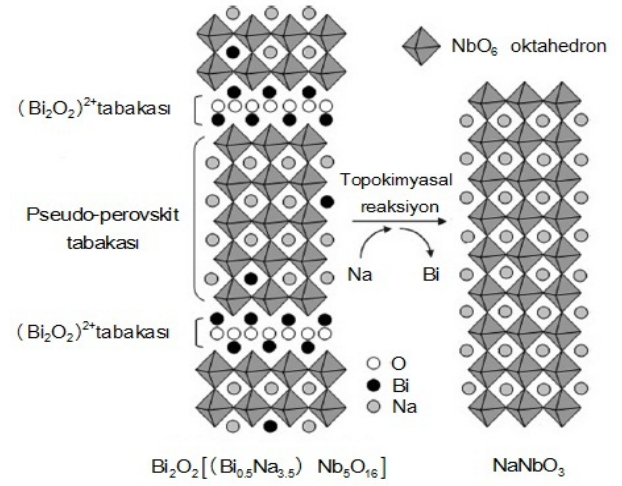
1. Giriş

Kurşun zirkonat titanat (PZT) esaslı seramikler morfolojik faz sınırında (MFS) mükemmel piezoelektrik özellikleri nedeniyle elektronik aygıt uygulamalarında yaygın olarak kullanılan malzemedir (Heartling, 1999; Menşur Alkoy and Papila, 2010; Saito et al., 2004). Ancak son yıllarda artan çevresel duyarlılık nedeniyle kurşun esaslı piezoelektrik seramiklere alternatif olarak çevre ile uyumlu malzemeler araştırılmaktadır (Maeder et al., 2004). Bu alternatifler arasında yer alan

$(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{NbO}_3$ (KNN) seramikler yüksek Curie sıcaklığı ve yüksek elektromekaniksel özellikleri ile dikkat çekmektedir. Ancak geleneksel sinterleme yöntemi üretilen KNN seramikler yoğunlaşma sorunu nedeniyle düşük piezoelektrik ve elektromekaniksel özellikler ($d_{33} \approx 80$ pC/N, $k_p \approx 0,36$) sergilemektedir (Egerton and Dillon, 1959). KNN seramiklerin faz kararlığının 1140°C sınırlı olması nedeniyle yüksek sıcaklıklarda sinterlemek mümkün değildir ve düşük sıcaklıklar yüksek yoğunluk elde edilmesi zordur (Berksoy-Yavuz and Menşur Alkoy, 2012). Yoğunlaşma

sorunun aşılabilecek elektriksel özelliklerinin iyileştirilmesi için çeşitli yöntemler geliştirilmektedir. Yapılan katkılar ile KNN seramikleri morfolotropik faz sınırı yakınında (MFS) yeni bir katı eriyik formuna dönüştürme ve tane yönelmesi gibi yöntemler kullanılabilir (Hollinstein et al., 2006; Hagh et al., 2009). Tane yönelmesinde şablonlu tane büyümesi (TGG), reaktif şablonlu tane büyümesi, tabakalı tane büyümesi gibi yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemler arasında bulunan şablonlu reaktif şablonlu tane büyümesi (TGG) ve reaktif şablonlu tane büyümesi (RTGG) perovskit yapıya sahip olan malzemeler için uygun tekniklerdir (Saito et al., 2004; Lv et al., 2012). Perovskit yapıları KNN seramikler reaktif şablonlu tane büyümesi yöntemi yönlendirilmiş ve katkısız (Pb,Zr)TiO₃ (PZT) ile kıyaslanabilir özellikler sergiledikleri rapor edilmiştir (Saito et al., 2004). Böylece KNN seramiklerin yönlendirilmesinde kullanılan NaNbO₃ kristalleri ergiyik tuz yöntemi (MMS) ve topokimyasal kristal dönüştürme yöntemi ile sentezlenmiştir.

Şekil 1'de tabakalı perovskit yapıdaki Bi_{2,5}Na_{3,5}Nb₅O₁₈ (BNN) kristallerinin topokimyasal yöntem ile perovskit NaNbO₃ kristallerine dönüşümünün şematik gösterimine yer verilmiştir. Tabakalı Bi₂O₂[(Bi_{0,5}Na_{m-1,5})Nb_mO_{3m+1}] bileşiminde m=5 olduğunda, Na⁺ iyonları A konumunu kısmen kapladığı ve A konumundaki iyon değişimi oldukça küçük olduğu için bu bileşik topokimyasal reaksiyon ile NaNbO₃ kristallerine dönüşüm için en iyi alternatiftir. BNN yapısı beş perovskit benzeri tabaka ile bir [Bi₂O₂]²⁺ oksit tabakalarından oluşmaktadır. Topokimyasal reaksiyon esnasında Na⁺ iyonları [Bi₂O₂]²⁺ tabakaları ve A-konumundaki Bi³⁺ iyonları ile yer değiştirmektedir. Zayıf kovalent bağlı [Bi₂O₂]²⁺ tabakaları ortadan kalkarak ve Bi₂O₃ oluşturulmuştur. Bi³⁺ iyonları perovskit yapı benzeri tabaka içerisinde Na⁺ iyonları ile yer değiştirmiştir. Böylece sonuç olarak tetragonal yapıdaki BNN, kübik yapıdaki NN kristallerine dönüşmüştür (Zhang et al., 2008).

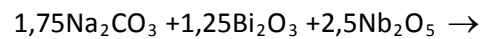


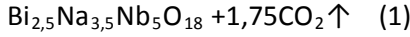
Şekil 1. Tabakalı perovskit Bi_{2,5}Na_{3,5}Nb₅O₁₈ (BNN) perovskit NaNbO₃ kristallerine dönüşüm diyagramı (Zhang et al., 2008).

Bu çalışmada, plakasal morfolojiye sahip NaNbO₃ kristalleri iki aşamalı ergiyik tuz yöntemi ve topokimyasal kristal dönüştürme yöntemi ile sentezlenmiştir. Birinci aşamada plakasal morfolojiye sahip tabakalı öncü Bi_{2,5}Na_{3,5}Nb₅O₁₈ (BNN) parçacıkları farklı tuz oranlarında ergiyik tuz yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. İkinci aşamada ise BNN öncü parçacıkları kullanılarak topokimyasal kristal dönüştürme tekniği ile perovskit yapıları NaNbO₃ (NN) kristalleri sentezlenmiştir. Birinci ve ikinci aşamadaki farklı tuz/oksit oranlarının BNN ve NN kristallerinin faz yapısı ve mikroyapıya olan etkileri detaylı olarak araştırılmıştır.

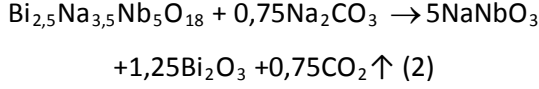
2. Materyal ve Metot

Başlangıç tozları olarak kullanılan sodyum karbonat Na₂CO₃ (% 99,5), bizmut oksit Bi₂O₃ (% 99) ve niyobyum oksit Nb₂O₅ (% 99,5) 1 numaralı kimyasal tepkime ile ifade edilen oranlarda karıştırılmıştır. Ağırlıkça toz:tuz oranları, 1:1 (BNN1), 1:1,5 (BNN1,5) ve 1:2 (BNN2) şeklindedir. Daha sonra karışımlar 12 saat süre ile karıştırılmıştır. Karışıma 1150°C sıcaklıkta 6 saat süre ile ısıl işlem uygulanmıştır. BNN parçacıkları elde edilmiştir. BNN parçacıkları içerisindeki Cl⁻ iyonlarının yapıdan tamamen uzaklaştığı AgNO₃ testi yapılarak doğrulanmıştır.





BNN parçacıklarına 1,5 mol oranında Na_2CO_3 eklenerek Tuz/BNN ağırlıkça 1:1 (NN1), 1,5:1 (NN1,5) ve 2:1 (NN2) olacak şekilde karıştırılmıştır. 975°C 'de 6 saat süre ile ısı işlem uygulanmıştır. Bu aşama ile ilgili kimyasal reaksiyon 2 ile ifade edilebilir:



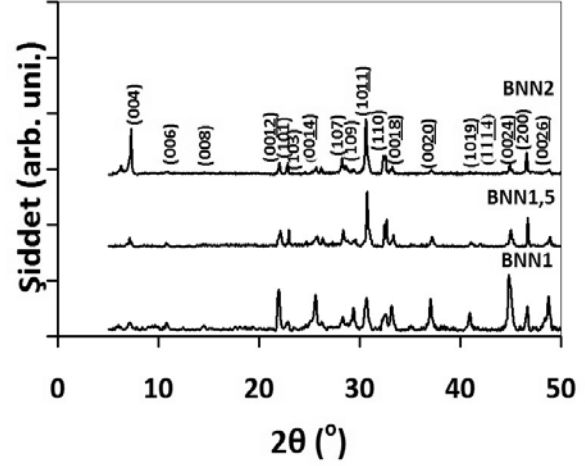
Isıl işlem sonrası parçacıklar ve ergiyük tuz sıcak su yardımıyla çözülmüş ve yapıdan için yapıdan Bi_2O_3 'ün uzaklaşıp NaNbO_3 kristallerinin elde edilmesi için HNO_3 (%65) çözeltisi ile yıkanmıştır. En son aşamada NaNbO_3 (NN) parçacıklarına gümüş nitrat testi yapılarak Cl^- iyonlarının yapıdan uzaklaştığı belirlenmiştir. Öncü $\text{Bi}_{2,5}\text{Na}_{3,5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ (BNN) ve NaNbO_3 (NN) kristallerinin faz yapıları X-ışını kırınım analizi (Bruker D8 Advanced, Bruker AXS GmbH, Germany) ile belirlenmiştir. Sentezlenen BNN ve NN parçacıklarının boyutları ve şekilleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) (Philips XL30 FEI Co., USA) ile incelenmiştir.

3. Bulgular ve Tartışma

Şekil 2'de ergiyük tuz yöntemi ile sentezlenen farklı tuz oranlarında hazırlanan ve 1150°C 'de 6 saat ısı işlem uygulanan öncü $\text{Bi}_{2,5}\text{Na}_{3,5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ (BNN) kristallerine ait X-ışını kırınım (XRD) desenlerine yer verilmiştir. BNN tozlarına ait X-ışını kırınım desenleri JCPDS # 42-0399'e göre indekslenmiştir. BNN ait bütün piklerin birbiri ile örtüştüğü görülmektedir. XRD desenlerinden tabakalı yapıdaki BNN kristallerinin her hangi bir ikincil faz içermeyerek tek fazda kristalleştiği belirlenmiştir.

Şekil 3'te 1150°C sıcaklıkta 6 saat süre ile ısı işlem uygulanan ve farklı tuz oranlarında sentezlenen BNN1, BNN1,5 ve BNN2 parçacıklarının mikroyapı görüntülerine yer verilmiştir. Farklı tuz oranlarındaki BNN parçacıklarının kare ve dikdörtgen benzeri morfolojiye sahip olduğu belirlenmiştir. Örnekler incelediğinde artan tuz oranı ile homojen dağılıma sahip olan BNN

parçacıklar elde edilmiştir.

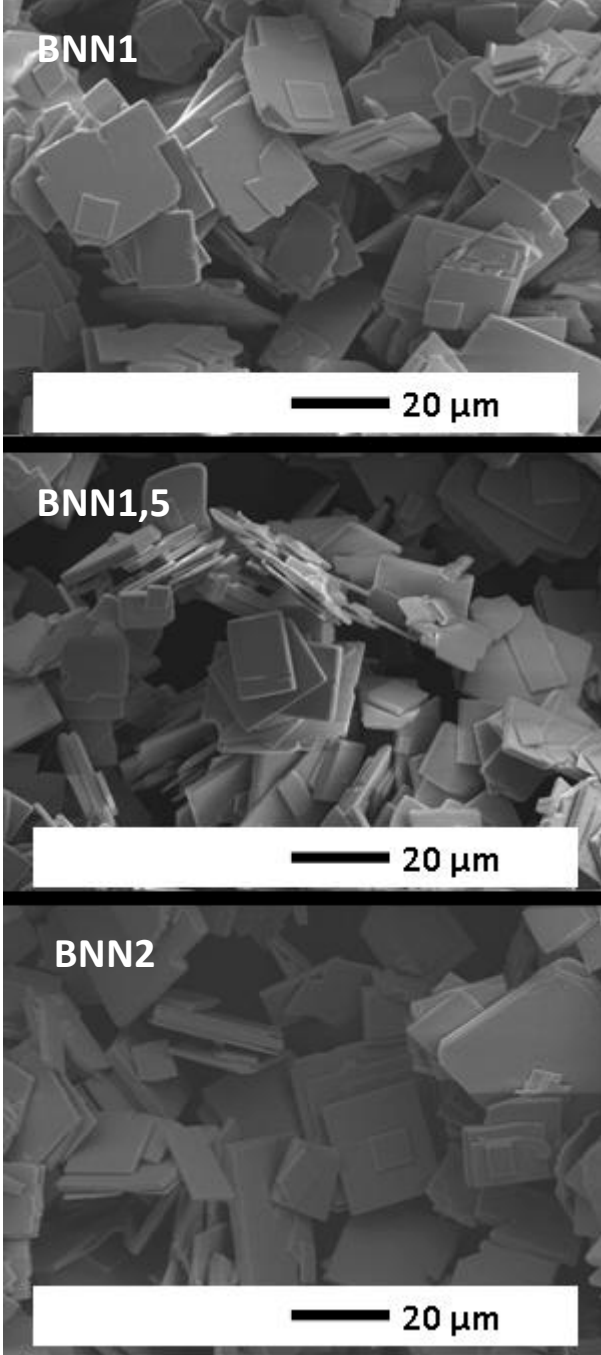


Şekil 2. 1150°C sıcaklıkta 6 saat süre ile sentezlenen farklı tuz oranlarındaki BNN tozlarının XRD desenleri (JCPDS # 42-0399).

Artan tuz oranı ile elde edilen BNN parçacıklarında büyüme meydana gelmiştir. Tuz oranı arttığında başlangıç tozlarının çözünmesi ve tozların difüze olması hızlanabilir ve böylece kristallerin büyümesi için itici güç artmaktadır (Chang et al., 2008). Her bir örnek için parçacık boyutu en az 100 parçacıktan ölçülerek ortalama değerler hesaplanmıştır. BNN1, BNN1,5 ve BNN2 parçacıklarının ortalama eni/boyu sırasıyla $11 \mu\text{m}/15 \mu\text{m}$, $11 \mu\text{m}/15 \mu\text{m}$ ve $12 \mu\text{m}/17 \mu\text{m}$ olarak ölçülmüştür. BNN2 parçacıklarının boyu $8 \mu\text{m}-30 \mu\text{m}$ aralığında değişmektedir.

Şekil 4'te öncü BNN1, BNN1,5 ve BNN2 kristallerinden topokimyasal reaksiyon ile sentezlenen NN1, NN1,5 ve NN2 kristallerinin X-ışını kırınım desenlerine yer verilmiştir. Normalde NaNbO_3 oda sıcaklığında ortorombik yapıdadır (JCPDS # 33-1270). 2. Aşamada topokimyasal reaksiyon sonrası elde edilen NN kristallerinin pikleri Luhschite NaNbO_3 olarak belirlenmiştir (JCPDS # 19-1221). İkinci aşamada yapılan Na_2CO_3 katkısı 1,5 mol olarak belirlenmiştir. Literatürde yapılan Na_2CO_3 katkısı 0,75-1,5 mol değerleri arasında olduğunda BNN ikincil fazının varlığı raporlanmıştır. Daha yüksek orandaki Na_2CO_3 katkılarında (110) pik şiddetinin artarak (100) pik şiddetini aştığı belirlenmiştir. Elde edilen sonuçların yönlendirmeyi azaltacağı düşünülmektedir (Chang et al., 2008). Bu nedenle bu çalışmada optimum

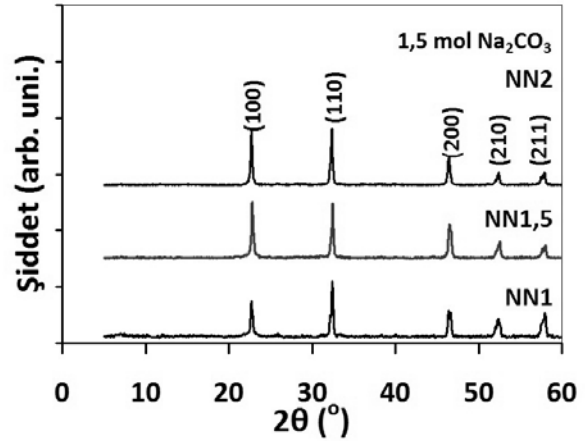
koşul olarak 1,5 mol Na_2CO_3 oranı belirlenmiştir. Artan tuz oranı ile (100) pik şiddetinin de arttığı belirlenmiştir. Her bir tuz oranında sentezlenen NN kristalleri ikincil faz içermeyen perovskit yapıda kristalleşmiştir.



Şekil 3. 1150°C sıcaklıkta 6 saat süre ile sentezlenen farklı tuz oranlarındaki BNN1 (1 Tuz), BNN1,5 (1,5 Tuz), BNN2 (2 Tuz) mikroyapı analizleri

Şekil 5'te NN1, NN1,5 ve NN2 kristallerinin mikroyapı analizlerine yer verilmiştir. Yapılan analizlerde NN1,5 şablon parçacıklarında NN1

parçacıklarına oranla daha homojen bir yapının varlığı belirlenmiştir.



Şekil 4. Birinci aşamada 1, 1,5 ve 2 tuz oranlarından hazırlanan ve 1150°C ısıtma işlemi uygulanan öncü BNN parçacıklarından 975°C'de 6 saat ısıtma işlemi uygulanarak sentezlenen NN1 (1 Tuz), NN1,5 (1,5 Tuz), NN2 (2 Tuz) parçacıklarının X-ışını kırınım desenleri (JCPDS # 19-1221).

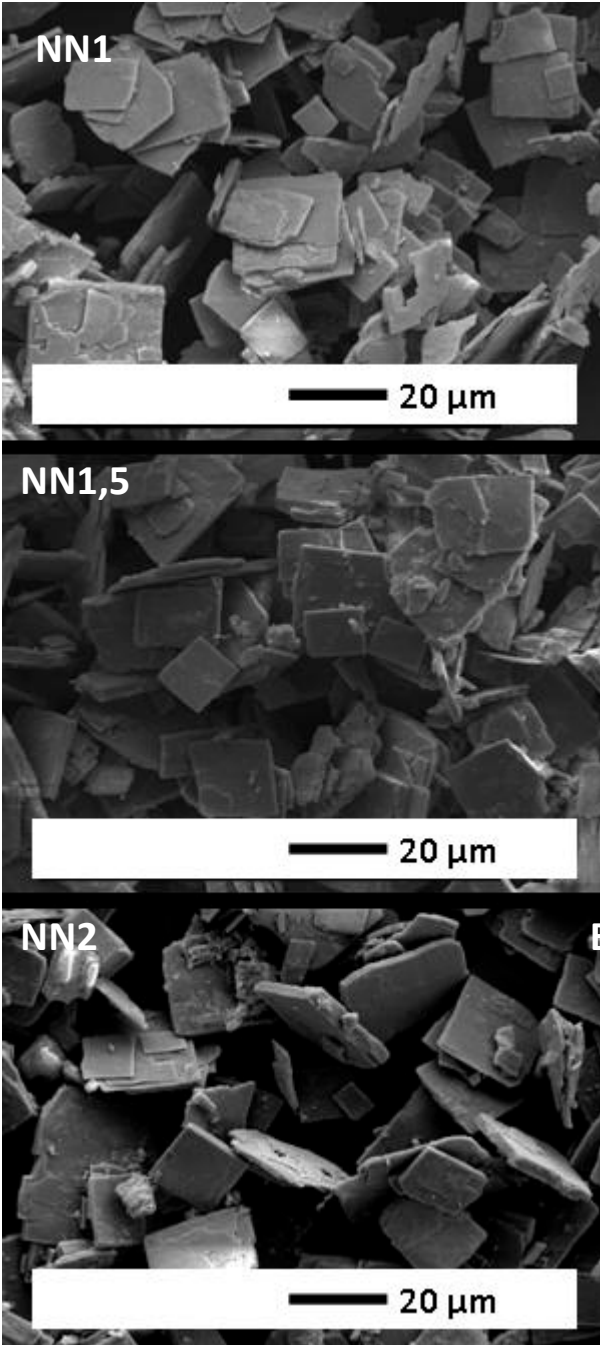
2 Tuz oranı ile hazırlanan NN2 şablon parçacıkları karesel yakın şekil almış ve parçacık boyutları belirgin olarak büyümüştür. NN1, NN1,5, NN2 parçacıklarının sırasıyla ortalama eni/ boyu 12 µm/16 µm, 13 µm/ 17 µm ve 14 µm /19µm olarak belirlenmiştir. NN1 ve NN1,5 ortalama boyu arasında belirgin bir fark gözlenmiştir. NN2 parçacıklarının boyu genel olarak 13 µm-30 µm aralığında değişmektedir. Şekil 5'teki SEM analizlerinden belirlendiği gibi en NN2 parçacıkları belirgin olarak homojen bir dağılımı sergilemektedir.

Sonuçlar

Plakasal NaNbO_3 kristalleri iki aşamalı ergiyik tuz yöntemi ve topokimyasal reaksiyon ile sentezlenmiştir. BNN kristalleri ve ikinci aşamada Tuz/Toz oranı 1:1, 1,5:1 ve 2:1 olacak şekilde sentezlenmiştir. Birinci ve ikinci aşamada en büyük tane boyutuna 2 tuz oranındaki BNN2 ve NN2 parçacıklarında ulaşılmıştır.

Teşekkür

Çalışmaya finansal destek veren TÜBİTAK'a (Proje No: 110M627) teşekkür edilir.



Şekil 5. Birinci aşamada 1, 1,5 ve 2 tuz oranlarından hazırlanan ve 1150°C ısıtma işlemi uygulanan öncü BNN parçacıklarından 975°C'de 6 saat ısıtma işlemi uygulanarak sentezlenen NN1 (1 Tuz), NN1,5 (1,5 Tuz), NN2 (2 Tuz) parçacıklarının SEM görüntüleri.

Kaynaklar

- Berksoy, A and Menşur Alkoy E., 2012. Preparation of lead-free potassium sodium based piezoelectrics and their electromechanical characteristics. *Advanced Materials Research*, **445**, 492-496.
- Chang, Y., Yang, Z., Chao, X., Liu, Z., Wang, Z., 2008. Synthesis and morphology of anisotropic NaNbO₃ seed crystals. *Materials Chemistry and Physics*, **111**, 195-200.
- Egerton, L., Dillon, D.M., 1959. Piezoelectric and dielectric properties of ceramics in the system potassium-sodium niobate. *Journal of the American Ceramic Society*, **42 (9)**, 438-442.
- Hagh, N.M., Kerman, K., Jadidian, B., Safari, A., 2009. Dielectric and piezoelectric properties of Cu²⁺-doped alkali niobates. *Journal of European Ceramic Society Soc.*, **29 (11)**, 2325-2332.
- Heartling, G.H., 1999. Ferroelectric ceramic: history and technology. *Journal of American Ceramic Society* **82(4)**, 797-818.
- Hollenstein, E., Davis, E., Damjanaovic, D., Setter, N., 2005. Piezoelectric properties of Li- and Ta-modified (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ ceramics. *Applied Physics Letters*, **87 (18)**, 182905.
- Lv D., ZuO R., Su, S., 2012. Reactive templated grain growth and anisotropic electrical properties of (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ ceramics without sintering aid. *Journal of Materials Science:Electron*, **23**, 1367-1372.
- Maeder M.D., Damjanovic, D., Setter N., 2004 Lead free piezoelectric materials. *Journal of Electroceramics*, **13 (3)**, 385-392.
- Menşur Alkoy, E., Papila, M., 2010. Microstructural features and electrical properties of copper oxide added potassium sodium niobate ceramics. *Ceramic International*, **35 (6)**, 1921-1927.
- Saito, Y., Takao, H., Tani, T., Nonoyama, T., Takatori, K., Homma, T., Nagaya, T. and Nakamura, M., 2004. Lead-free piezoceramics, *Nature*, **432**, 84-87.
- Zhang M., Fan, H., Chen, L., Yang, C., 2009. Synthesis and formation mechanisms of high aspect ratio plate-like NaNbO₃ particles by topochemical microcrystal conversion. *Journal of Alloy Compounds*, **476**, 847-853.