

**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**HOLMİYUM TRİOKSİT KATKILANMIŞ
BİZMUT TRİOKSİT POLİMORFLARININ
SENTEZLENMESİ, KARAKTERİZASYONU
VE ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**Tezi Hazırlayan
Mehmet BOZOKLU**

**Tez Yöneticisi
Yrd. Doç. Dr. Mehmet ARI**

**Fizik Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi**

**Ağustos 2007
KAYSERİ**

**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**HOLMİYUM TRİOKSİT KATKILANMIŞ
BİZMUT TRİOKSİT POLİMORFLARININ
SENTEZLENMESİ, KARAKTERİZASYONU
VE ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**Tezi Hazırlayan
Mehmet BOZOKLU**

**Tez Yöneticisi
Yrd. Doç. Dr. Mehmet ARI**

**Fizik Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi**

**Bu çalışma, Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri birimi
tarafından FBY-07-19 kodu ile desteklenmiştir.**

**Ağustos 2007
KAYSERİ**

Yrd. Doç. Dr. Mehmet ARI danışmanlığında **Mehmet BOZOKLU** tarafından hazırlanan "**Holmiyum Trioksit Katkılanmış Bizmut Trioksit Polimorflarının Sentezlenmesi, Karakterizasyonu ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi**" adlı bu çalışma, jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında **Yüksek Lisans** tezi olarak kabul edilmiştir.

06 / 08 / 2007

JÜRİ:

Başkan : Prof. Dr. Enise AYYILDIZ

Üye : Doç. Dr. Orhan TÜRKOĞLU

Üye : Yrd. Doç. Dr. Mehmet ARI

.....
.....
.....

ONAY :

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun 07/08/2007. tarih ve 2007/24-06 sayılı kararı ile onaylanmıştır.

08. / 08. / 2007



N. Ayyıldız
Prof. Dr. Nusret AYYILDIZ
Enstitü Müdürü

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmamda tez danışmanlığımı üstlenen, bu çalışmalar esnasında ilgi ve yardımını esirgemeyen Sayın hocam Yrd. Doç. Dr. Mehmet ARI'ya ve Sayın hocam Doç. Dr. Orhan TÜRKOĞLU'na en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca çalışmalarında ilgi, destek ve manevi yardımlarını esirgemeyen Sayın Hakan ÇOLAK'a, tez arkadaşlarım Semra DURMUŐ'a, Handan ÖZLÜ'ye ve meslektaşım Serdar YILMAZ'a teşekkür ederim.

Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezindeki analiz çalışmalarında titizlik ve yakın ilgisinden dolayı İhsan AKŐİT'e teşekkür ederim.

Bütün eğitim ve öğretim hayatım boyunca her zaman maddi ve manevi yönden desteğim olan, beni yetiştiren aileme teşekkür ederim.

**HOLMİYUM TRİOKSİT KATKILANMIŞ BİZMUT TRİOKSİT
POLİMORFLARININ SENTEZLENMESİ, KARAKTERİZASYONU VE
ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Mehmet BOZOKLU

Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü

Yüksek Lisans Tezi, Ağustos 2007

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Mehmet ARI

ÖZET

Bu çalışmanın ana amaçları bizmut trioksit-holmiyum trioksit ikili sisteminde bilinmeyen yeni fazların elde edilmesi ve sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik özelliklerinin belirlenmesidir. Açık atmosferde yürütülen tepkimelerde elde edilen ürünler X-ışınları toz difraksiyonu yöntemi ile karakterize edildi. X-ışınları toz difraksiyon sistemi ile alınan toz desenlerinin indekslemeleri yapılarak birim hücre parametreleri saptandı. Sonuç olarak bazı bölgelerde homojen bazı bölgelerde heterojen katı çözeltiler tespit edildi. $0,01 < \% \text{Ho}_2\text{O}_3 < 0,02$ mol aralığında eklenen bazı holmiyum trioksit miktarlarında $\alpha + \beta$ heterojen katı karışımları, $0,02 < \% \text{Ho}_2\text{O}_3 < 0,09$ aralığında β - Bi_2O_3 tipinde tetragonal katı çözelti bölgesi ve $0,09 < \% \text{Ho}_2\text{O}_3 < 0,1$ aralığında $\beta + \delta$ - Bi_2O_3 tipinde heterojen katı çözelti bölgelerinin bulunduğu tespit edildi. Tespit edilen homojen fazlar için dört nokta d.c. elektriksel iletkenlik ölçümü, SEM, EDX ve TG/DTA analizleri yapıldı.

Anahtar Kelimeler: Bi_2O_3 , Ho_2O_3 , Katı çözelti, X-ışınları toz difraksiyonu (XRD), Oksijen iyonik iletkenliği

**ELECTRICAL PROPERTIES AND CRYSTALLOGRAPHIC
CHARACTERISATION OF HO₂O₃ DOPED BI₂O₃ POLYMORPHS**

Mehmet BOZOKLU

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences

M. Sc. Thesis, August 2007

Thesis Supervisor: As. Assist. Prof.Dr. Mehmet ARI

ABSTRACT

The main aims of this study to determine new phases of bismuth trioxide holmium trioxide binary system and the temperature dependence of the electrical transport properties. The reaction products obtained in an open air atmosphere were characterized by x-ray powder diffractions (XRD). The unit cell parameters were defined from the indexes of the powder diffraction patterns. The $\alpha+\beta$ -Bi₂O₃, β -Bi₂O₃ and $\beta+\delta$ -Bi₂O₃ crystal system were obtained by doping 0,01<% Ho₂O₃<0,02 mole, 0,02<% Ho₂O₃<0,09 mole and 0,09<% Ho₂O₃<0,1 mole, respectively. Thermal behavior and thermal stability of the phases were investigated by thermal analysis techniques. Surface and grain properties of the related phases were determined by SEM analysis. The empirical formula of the synthesized solid solutions were determined by elemental analysis. The temperature dependence of the electrical properties of β -Bi₂O₃ solid solution was measured by four point probe d.c. conductivity method.

Keywords: Bismuth trioxide, Bi₂O₃, Solid oxide electrolyte, XRD, Oxygen ionic conduction, Holmium trioxide, Ho₂O₃.

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY.....	i
TEŞEKKÜR.....	ii
ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	iv
İÇİNDEKİLER.....	v
TABLolar LİSTESİ.....	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	x

1. BÖLÜM

GİRİŞ

2. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER

2.1. X-Işınları Difraksiyon Spektroskopisi (XRDS).....	7
2.1.1. X-Işını Difraksiyonu (XRD).....	8
2.1.2. Kristal Yapı Analizi	9
2.1.3. Difraksiyon Desenlerinin Yorumu.....	10
2.2. X-Işınları Toz Difraksiyon Çalışmalarında Kullanılan Aletler ve Uygulanışı... ..	11
2.2.1. X-ışınları Toz Difraktometresi.....	11
2.2.2. Sistemdeki Fazların Analizi.....	12
2.3. Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM).....	13
2.4. Elektriksel İletkenlik	18
2.4.1. Elektriksel İletkenliğin Açıklaması	18
2.4.2. Özdirençin Ölçülmesi.....	22
2.4.3. Bi ₂ O ₃ ve Polimorflarında İyonik İletkenlik.....	25
2.4.4. 4 Nokta D.C. İletkenlik Ölçüm Metodunda Kullanılan Cihazlar ve Uygulanışı...29	
2.4.5. Aktivasyon Enerjilerinin Hesaplanması.....	32
2.5. Termal Analiz.....	35
2.5.1. Termal Analiz Yöntemleri.....	35
2.5.2. Termogravimetri (TG)	35
2.5.3. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)	38

3. BÖLÜM

KULLANILAN KİMYASALLAR

3.1. Başlangıç Maddeleri.....	40
3.1.1. Bizmut Trioksit.....	40
3.1.2. Holmiyum Trioksit.....	44
3.2. Karışımların Hazırlanması.....	47
3.3. Fazların Sentezlenmesi	49

4. BÖLÜM

DENEYSEL SONUÇLAR

4.1. XRD Ölçüm Sonuçları	51
4.1.1. Homojen Fazlara Ait Veriler.....	52
4.1.2. Birim Hücre Parametreleri.....	72
4.1.3. İkili Fazlara Ait Veriler.....	74
4.2. SEM ve EDX Ölçüm Sonuçları.....	81
4.3. Elektriksel İletkenlik Ölçüm Sonuçları.....	85
4.4. TG/DTA Analiz Sonuçları.....	94

5. BÖLÜM

TARTIŞMA VE SONUÇ.....	97
KAYNAKLAR	99
ÖZGEÇMİŞ.....	104

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 1.1 Değişik Sıcaklıklarda Bi_2O_3 Bileşiğine Ait Fazlar.....	4
Tablo 1.2 Bi_2O_3 Bileşiğine Ait Fazların Birim Hücre Parametreleri.....	5
Tablo 2.1 İletkenliğin Sınıflandırılması.....	19
Tablo 2.2 Malzemelerin Elektriksel İletkenlik Değerleri.....	20
Tablo 2.3 Termal Analiz Yöntemleri.....	35
Tablo 3.1 Saf $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 'in XRD Toz Deseni Verileri.....	43
Tablo 3.2 Holmiyumun Element Analiz ve Oksidasyon Numarası.....	47
Tablo 3.3 Saf Ho_2O_3 'in XRD Toz Deseni Verileri.....	48
Tablo 3.4 Her Bir Yüzdalık Katı Karışım İçin Bi_2O_3 ve Ho_2O_3 Miktarı.....	49
Tablo 4.1 $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_x$ İkili Sisteminde Gözlenen Fazlar.....	51
Tablo 4.2 %3 Mol Ho_2O_3 Katkılı 800°C 'de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ Fazının XRD Spektrumu Verileri.....	53
Tablo 4.3 %3 Mol Ho_2O_3 Katkılı 805°C 'de Ani Soğutma Sonrası Sonrası Elde Edilmiş $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ Fazının XRD Spektrumu Verileri.....	53
Tablo 4.4 %2 Mol Ho_2O_3 Katkılı 805°C 'de Ani Soğutma Sonrası Sonrası Elde Edilmiş $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ Fazının XRD Spektrumu Verileri	54
Tablo 4.5 %4 Mol Ho_2O_3 Katkılı 750°C 'de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ Fazının XRD Spektrumu Verileri	56
Tablo 4.6 %4 Mol Ho_2O_3 Katkılı 800°C 'de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ Fazının XRD Spektrumu Verileri	56
Tablo 4.7 %4 Mol Ho_2O_3 Katkılı 760°C 'de Ani Soğutma Sonrası Elde Edilmiş $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ Fazının XRD Spektrumu Verileri	57
Tablo 4.8 %4 Mol Ho_2O_3 Katkılı 805°C 'de Ani Soğutma Sonrası Elde Edilmiş $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ Fazının XRD Spektrumu Verileri.....	57
Tablo 4.9 %5 Mol Ho_2O_3 Katkılı 750°C 'de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ Fazının XRD Spektrumu Verileri.....	59
Tablo 4.10 %5 Mol Ho_2O_3 Katkılı 800°C 'de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ Fazının XRD Spektrumu Verileri.....	59
Tablo 4.11 %5 Mol Ho_2O_3 Katkılı 760°C 'de Ani Soğutma Sonrası Elde Edilmiş $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ Fazının XRD Spektrumu Verileri.....	60

Tablo 4.12 %5 Mol Ho_2O_3 Katkılı 805 °C’de Ani Soğutma Sonrası Elde Edilmiş β - Bi_2O_3 Fazının XRD Spektrumu Verileri.....	60
Tablo 4.13 %6 Mol Ho_2O_3 Katkılı 750 °C’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş β - Bi_2O_3 Fazının XRD Spektrumu Verileri.....	62
Tablo 4.14 %6 Mol Ho_2O_3 Katkılı 800 °C’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş β - Bi_2O_3 Fazının XRD Spektrumu Verileri.....	62
Tablo 4.15 %6 Mol Ho_2O_3 Katkılı 760 °C’de Ani Soğutma Sonrası Elde Edilmiş β - Bi_2O_3 Fazının XRD Spektrumu Verileri.....	63
Tablo 4.16 %6 Mol Ho_2O_3 Katkılı 805 °C’de Ani Soğutma Sonrası Elde Edilmiş β - Bi_2O_3 Fazının XRD Spektrumu Veriler.....	63
Tablo 4.17 %7 Mol Ho_2O_3 Katkılı 750 °C’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş β - Bi_2O_3 Fazının XRD Spektrumu Verileri.....	65
Tablo 4.18 %7 Mol Ho_2O_3 Katkılı 800 °C’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş β - Bi_2O_3 Fazının XRD Spektrumu Verileri.....	65
Tablo 4.19 %7 Mol Ho_2O_3 Katkılı 760 °C’de Ani Soğutma Sonrası Elde Edilmiş β - Bi_2O_3 Fazının XRD Spektrumu Verileri.....	66
Tablo 4.20 %7 Mol Ho_2O_3 Katkılı 805 °C’de Ani Soğutma Sonrası Elde Edilmiş β - Bi_2O_3 Fazının XRD Spektrumu Verileri.....	66
Tablo 4.21 %8 Mol Ho_2O_3 Katkılı 750 °C’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş β - Bi_2O_3 Fazının XRD Spektrumu Verileri.....	68
Tablo 4.22 %8 Mol Ho_2O_3 Katkılı 800 °C’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş β - Bi_2O_3 Fazının XRD Spektrumu Verileri.....	68
Tablo 4.23 %8 Mol Ho_2O_3 Katkılı 760 °C’de Ani Soğutma Sonrası Elde Edilmiş β - Bi_2O_3 Fazının XRD Spektrumu Verileri.....	69
Tablo 4.24 %8 Mol Ho_2O_3 Katkılı 805 °C’de Ani Soğutma Sonrası Elde Edilmiş β - Bi_2O_3 Fazının XRD Spektrumu Verileri.....	69
Tablo 4.25 %9 Mol Ho_2O_3 Katkılı 800 °C’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş β - Bi_2O_3 Fazının XRD Spektrumu Verileri.....	71
Tablo 4.26 %9 Mol Ho_2O_3 Katkılı 760 °C’de Ani Soğutma Sonrası Elde Edilmiş β - Bi_2O_3 Fazının XRD Spektrumu Verileri.....	71
Tablo 4.27 %9 Mol Ho_2O_3 Katkılı 805 °C’de Ani Soğutma Sonrası Elde Edilmiş β - Bi_2O_3 Fazının XRD Spektrumu Verileri.....	71

Tablo 4.28 %2 Mol Ho ₂ O ₃ Katkılı Bi ₂ O ₃ 750 °C’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş XRD Spektrumu Verileri.....	75
Tablo 4.29 %2 Mol Ho ₂ O ₃ Katkılı Bi ₂ O ₃ 800 °C’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş XRD Spektrumu Verileri.....	75
Tablo 4.30 %10 Mol Ho ₂ O ₃ Katkılı Bi ₂ O ₃ 760 °C’de Ani Soğutma Sonrası Elde Edilmiş XRD Spektrumu Verileri.....	75
Tablo 4.31 %10 Mol Ho ₂ O ₃ Katkılı Bi ₂ O ₃ 805 °C’de Ani Soğutma Sonrası Elde Edilmiş XRD Spektrumu Verileri.....	75
Tablo 4.32 %3 Mol Ho ₂ O ₃ Katkılı Bi ₂ O ₃ 700 °C’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş XRD Spektrumu Verileri.....	77
Tablo 4.33 %3 Mol Ho ₂ O ₃ Katkılı Bi ₂ O ₃ 750 °C’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş XRD Spektrumu Verileri.....	77
Tablo 4.34 %3 Mol Ho ₂ O ₃ Katkılı Bi ₂ O ₃ 760 °C’de Ani Soğutma Sonrası Elde Edilmiş XRD Spektrumu Verileri.....	78
Tablo 4.35 %1 Mol Ho ₂ O ₃ Katkılı Bi ₂ O ₃ 700 °C’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş XRD Spektrumu Verileri.....	78
Tablo 4.36 %1 Mol Ho ₂ O ₃ Katkılı Bi ₂ O ₃ 760 °C’de Ani Soğutma Sonrası Elde Edilmiş XRD Spektrumu Verileri.....	80
Tablo 4.37 %1 Mol Ho ₂ O ₃ Katkılı Bi ₂ O ₃ 805 °C’de Ani Soğutma Sonrası Elde Edilmiş XRD Spektrumu Verileri.....	80
Tablo 4.38 %10 Mol Ho ₂ O ₃ Katkılı Bi ₂ O ₃ 750 °C’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş XRD Spektrumu Verileri.....	80
Tablo 4.39 %10 Mol Ho ₂ O ₃ Katkılı Bi ₂ O ₃ 800 °C’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş XRD Spektrumu Verileri.....	81
Tablo 4.40 (Bi ₂ O ₃) _{1-x} (Ho ₂ O ₃) _x Tetragonal Katı Çözelti Sisteminde Ölçülen Mikro Prob Analiz Sonuçları.....	82
Tablo 4.41 Ho ₂ O ₃ Katkı Oranının Tanecik Boyutlarına Etkisi.....	85
Tablo 4.42 Aktivasyon Enerjileri.....	93

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1	SOFC Ünitesi.....	2
Şekil 1.2	Katı Elektrolit.....	2
Şekil 2.1	X-Işınları Toz Difraktometresinin Bileşenleri.....	8
Şekil 2.2	X-Işınlarının Bir Kristal Tarafından Difraksiyonu.....	10
Şekil 2.3	X-Işınları Toz Difraksiyon Ölçümleri İçin Kullanılan Bruker AXS D8 Advance Tipi Difraktometre.....	11
Şekil 2.4	Goniometre Ünitesi.....	12
Şekil 2.5	Taramalı Elektron Mikroskop Blok Diyagramı.....	17
Şekil 2.6	Ölçümlerde Kullanılan SEM Sistemi.....	18
Şekil 2.7	PEM Yakıt Hücresi.....	21
Şekil 2.8	SOFC.....	22
Şekil 2.9	İki Nokta Elektriksel İletkenlik Ölçüm Tekniği.....	23
Şekil 2.10	4-Nokta D.C. Elektriksel İletkenlik Ölçüm Tekniği.....	25
Şekil.2.11	Florit (CaF ₂) Yapı Modeli.....	27
Şekil 2.12	Gattow Modeli'ne Göre BiO'in Bozuk Florit Tipi Kristal Yapı.....	28
Şekil 2.13	Sillen Modeli'ne Göre BiO'in Bozuk Florit Tipi Kristal Yapı.....	29
Şekil 2.14	Willis Modeli'ne Göre BiO'in Bozuk Florit Tipi Kristal Yapı.....	29
Şekil 2.15	Hidrolik Pres Makinesi.....	30
Şekil 2.16	Kitin Şekli.....	31
Şekil 2.17	4-Nokta DC Elektriksel İletkenlik Ölçüm Tekniği Çalışma Prensibi.....	31
Sekil 2.18	$\left(\ln(\sigma) - \frac{1}{T}\right)$ Grafığı.....	33
Sekil 2.19	İki Bölgeli $\left(\ln(\sigma) - \frac{1}{T}\right)$ Grafığı.....	34
Şekil 2.20	%8 mol Ho ₂ O ₃ Katkılı β -Bi ₂ O ₃ Sisteminin Elektriksel İletkenliği.....	34
Şekil 2.21	Termik Terazi Diyagramı.....	36
Şekil 2.22	DTA Eğrisi.....	39
Şekil 2.23	Termal Ölçümlerinde Kullanılan TG-DTA Ölçüm Sistemi.....	40
Şekil 3.1	Bi ₂ O ₃ 'in Kristal Yapısı.....	41
Şekil 3.2	Saf Bi ₂ O ₃ 'in XRD Toz Deseni.....	42
Şekil 3.3	Saf Ho ₂ O ₃ 'in Kristal Yapısı.....	45

Şekil.3.4	Saf Ho_2O_3 'in XRD Toz Deseni.....	47
Şekil 4.1	% 2-3 Mol Ho_2O_3 Katkılı $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ Fazının XRD Spektrumu	52
Şekil 4.2	%4 Mol Ho_2O_3 Katkılı $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ Fazının XRD Spektrumu	55
Şekil 4.3	%5 Mol Ho_2O_3 Katkılı $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ Fazının XRD Spektrumu	58
Şekil 4.4	%6 Mol Ho_2O_3 Katkılı $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ Fazının XRD Spektrumu	61
Şekil 4.5	%7 Mol Ho_2O_3 Katkılı $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ Fazının XRD Spektrumu.....	64
Şekil 4.6	%8 Mol Ho_2O_3 Katkılı $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ Fazının XRD Spektrumu	67
Şekil 4.7	%9 Mol Ho_2O_3 Katkılı $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ Fazının XRD Spektrumu.....	70
Şekil 4.8	750°C ve 800°C Isıl İşlem Sonucu Sentezlenen Tetragonal Tipi Katı Çözeltinin Birim Hücre Parametrelerinin, Ho_2O_3 Katkı Konsantrasyonuna Bağlı Değişimi.	72
Şekil 4.9	760°C ve 805°C Ani Soğutma Sonucu Sentezlenen Tetragonal Tipi Katı Çözeltinin Birim Hücre Parametrelerinin, Ho_2O_3 Katkı Konsantrasyonuna Bağlı Değişimi.....	73
Şekil 4.10	%2 Mol Ho_2O_3 Katkılı $\alpha+\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ İkili Fazının XRD Spektrumu.....	74
Şekil 4.11	%3 Mol Ho_2O_3 Katkılı $\alpha+\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ İkili Fazının XRD Spektrumu	76
Şekil 4.12	%1 Mol Ho_2O_3 Katkılı $\alpha+\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ İkili Fazının XRD Spektrumu %10 Mol Ho_2O_3 Katkılı Edilmiş $\beta+\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ İkili Fazının XRD Spektrumu	79
Şekil 4.13	$\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Ho}_2\text{O}_3$ İkili Sisteminde Sentezlenen Bazı Tetragonal Tipi Örneklerin SEM Serbest Yüzey Görüntüleri.....	84
Şekil 4.14	O^{2-} İyonu İletkenlik Mekanizması Modeli.....	86
Şekil 4.15	% 4 Mol Ho_2O_3 Katkılanarak 750°C'de Sentezlenen $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 'in İletkenlik Grafığı.....	87
Şekil 4.16	% 5 Mol Ho_2O_3 Katkılanarak 750°C'de Sentezlenen $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 'in İletkenlik Grafığı.....	87
Şekil 4.17	% 6 Mol Ho_2O_3 Katkılanarak 750°C'de Sentezlenen $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 'in İletkenlik Grafığı.....	88
Şekil 4.18	% 7 Mol Ho_2O_3 Katkılanarak 750°C'de Sentezlenen $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 'in İletkenlik Grafığı.....	88
Şekil 4.19	% 8 Mol Ho_2O_3 Katkılanarak 750°C'de Sentezlenen $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 'in İletkenlik Grafığı.....	89

Şekil 4.20 % 3 Mol Ho_2O_3 Katkılanarak 800°C 'de Sentezlenen $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 'in İletkenlik Grafiği.....	89
Şekil 4.21 % 4 Mol Ho_2O_3 Katkılanarak 800°C 'de Sentezlenen $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 'in İletkenlik Grafiği.....	90
Şekil 4.22 % 5 Mol Ho_2O_3 Katkılanarak 800°C 'de Sentezlenen $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 'in İletkenlik Grafiği.....	90
Şekil 4.23 % 6 Mol Ho_2O_3 Katkılanarak 800°C 'de Sentezlenen $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 'in İletkenlik Grafiği.....	91
Şekil 4.24 % 7 Mol Ho_2O_3 Katkılanarak 800°C 'de Sentezlenen $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 'in İletkenlik Grafiği.....	91
Şekil 4.25 % 8 Mol Ho_2O_3 Katkılanarak 800°C 'de Sentezlenen $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 'in İletkenlik Grafiği.....	92
Şekil 4.26 % 9 Mol Ho_2O_3 Katkılanarak 800°C 'de Sentezlenen $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 'in İletkenlik Grafiği.....	92
Şekil 4.27 800°C (24s) Isıl İşleme Sentezlenen Katı Elektrolitlerin Elektriksel İletkenliğinin Ho_2O_3 Katkı Konsantrasyonuna Bağlı Değişimi.....	93
Şekil 4.28 % 5 Mol Ho_2O_3 Katkılanarak 750°C 'de Sentezlenen $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 'in TG/DTA Grafiği.....	94
Şekil 4.29 % 7 Mol Ho_2O_3 Katkılanarak 750°C 'de Sentezlenen $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 'in TG/DTA Grafiği.....	95
Şekil 4.30 % 4 Mol Ho_2O_3 Katkılanarak 800°C 'de Sentezlenen $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 'in TG/DTA Grafiği.....	95
Şekil 4.31 % 6 Mol Ho_2O_3 Katkılanarak 800°C 'de Sentezlenen $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 'in TG/DTA Grafiği.....	96
Şekil 4.32 % 8 Mol Ho_2O_3 Katkılanarak 800°C 'de Sentezlenen $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 'in TG/DTA Grafiği.....	96

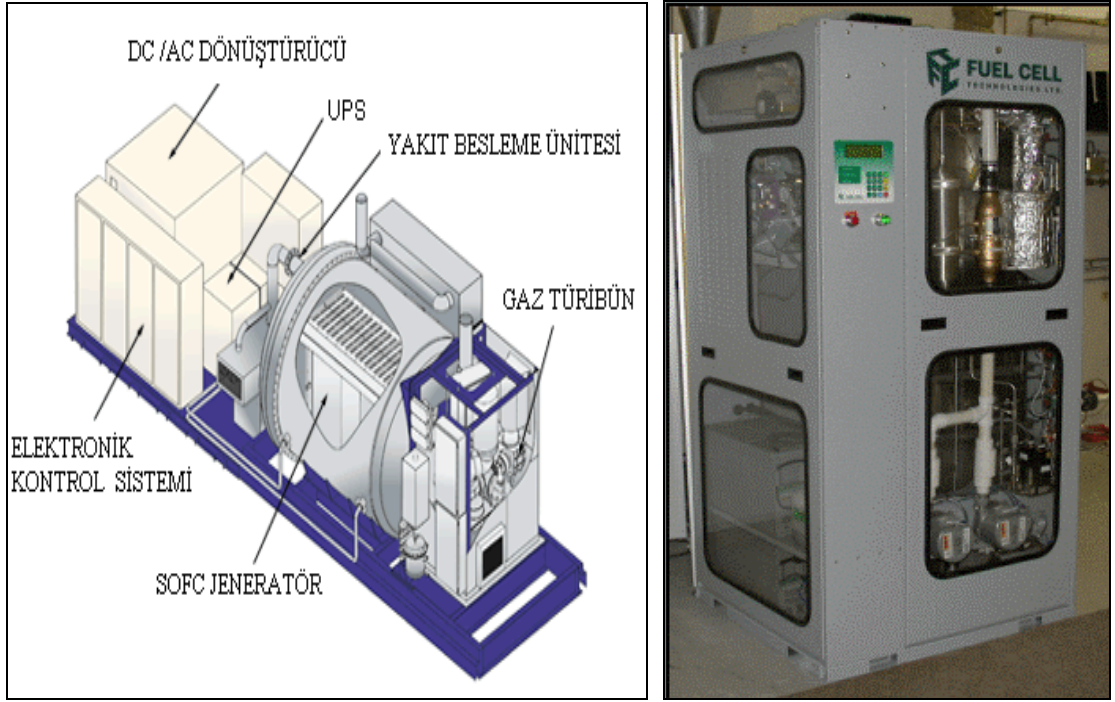
1. BÖLÜM

GİRİŞ

Bizmut trioksit (Bi_2O_3 , BiO) tabanlı katı yakıt elektrolit sistemleri uzunca bir süreden beri bilim insanları tarafından; sentezleri, kristallografik ve elektriksel iletkenlikleri v.s. araştırılmakta ve tartışılmaktadır. Bizmut Oksit (BO) tipi katı yakıt elektrolitlerin en çarpıcı özelliği oldukça iyi bir O^{2-} iyonu elektriksel iletkenlik özelliği gösterebilmesidir. Bu özelliğinden dolayı BO katı yakıt elektrolitleri geniş bilimsel, endüstriyel ve teknolojik alanlarına sahiptir. Örneğin, seramik katı yakıt elektrotlar ve membranların yapımında, bazı heterojen reaksiyonların katalizlenmesinde, hidrokarbonların kısmi oksidasyonunda, egzoz gazlarının zararlı etkilerinin giderilmesinde katalitik dönüştürücü olarak kullanılması gibi uygulamaları bilinmektedir.

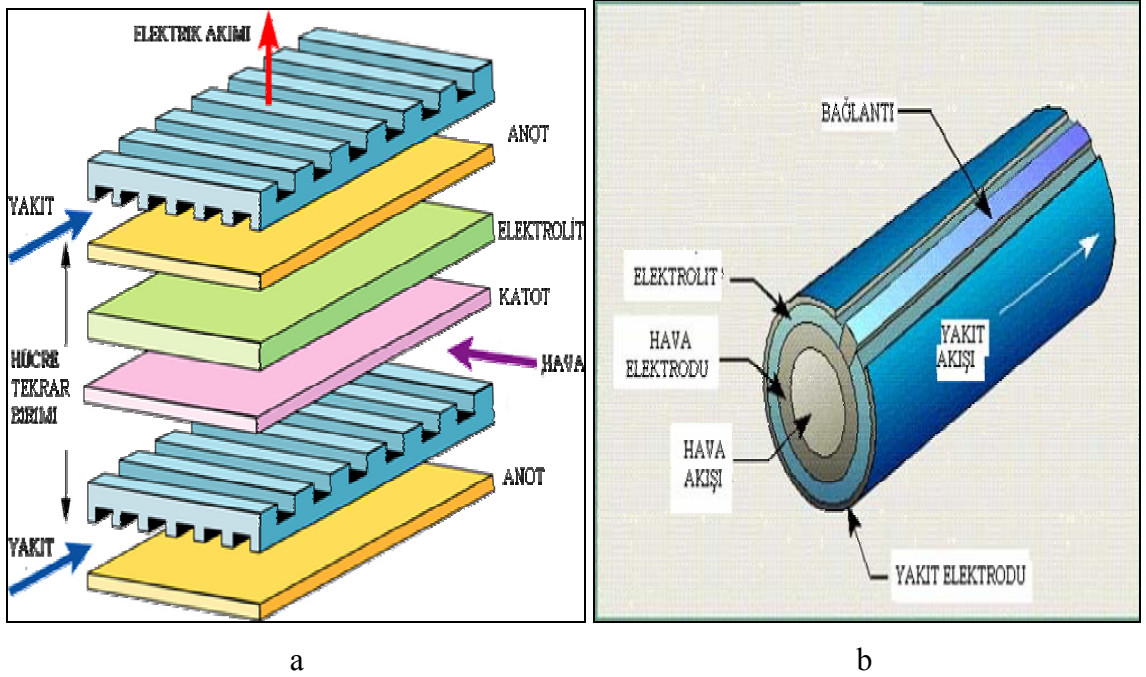
En önemli diğer uygulama alanı ise elektrokimyasal enerji üretiminde, katı oksit yakıt hücresinde (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC) katı elektrolit olarak kullanılmasıdır [1-5]. Örnek bir SOFC Ünitesi Şekil 1.1'de görülmektedir. Öte yandan yüksek oksijen iyonik iletkenlik özelliğine sahip olan BO tipi elektrolitler foto iletkenlik, foto lüminesans, düşük band gap enerjisi, dielektrik geçirgenlik, magneto optik, piezo elektrik, negatif sıcaklık katsayısı (NTC), yüksek sıcaklıkta termal stabilite gibi özelliklerinden dolayı da modern katı hal teknolojisinde, elektronik ve seramik endüstrisinde de yaygın olarak kullanılmaktadırlar [2,3,6-9].

Söz konusu katı elektrolitler aynı zamanda optik kaplamalarda, fiber amplifier ve fotovoltaiik hücre yapımında, yalıtkan-yarıiletken (MIS) kapasitörlerin ve seramik refraktörlerinin üretiminde, boya pigmentlerinin yapımında, ortamın oksijen gaz basıncına bağlı olarak iletkenliklerinin değişmesi nedeniyle oksijen detektörü yapımında, bizmut tabanlı süper iletkenlerin (BSCCO) sentezlerinde kullanım alanlarına sahiptirler [6-10].



Şekil 1.1 SOFC Ünitesi.

Endüstriyel uygulamalarda Şekil 1.2'de görüldüğü gibi BO tipi elektrolitlerin çoğunlukla tabaka veya çubuk şekline getirilerek kullanılmaktadır.



Şekil 1.2 a. Tabakalı Katı Elektrolit, b. Çubuk Katı Elektrolit.

Son zamanlarda yapılan BO tipi elektrolitlerle ilgili yapılan bilimsel araştırma çalışmalarının, daha çok katı elektrolitlerin elektriksel iletkenlik özelliklerini iyileştirmeye yönelik olduğu bilinmektedir. Bilimsel çalışmaların daha çok düşük sıcaklıklarda, daha yüksek oksijen iyonik özelliğine ve daha yüksek verime sahip yeni elektrolitlerin sentezlenmesi ve karakterize edilmesi gibi konularda yoğunlaştığı ve hala günümüzde de güncelliğini koruduğu söylenebilir [12,13,14].

Literatürde şu ana kadar yapılmış olan çalışmalardan edinilen bilgilere göre; bizmut trioksit (Bi_2O_3) bileşiğinin altı ayrı polimorfik yapısının var olduğu belirlenmiştir. Tablo 1.1 de Bi_2O_3 bileşiğine ait fazlar ve bu fazların dönüşüm sıcaklıkları birlikte görülmektedir. Bunlar; monoklinik ($\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$) fazı, tetragonal ($\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$) fazı, yüzey merkezli kübik ($\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$) (fcc), iç merkezli kübik ($\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$) (bcc), triklinik ($\omega\text{-Bi}_2\text{O}_3$), orthorhombik ($\varepsilon\text{-Bi}_2\text{O}_3$) fazlarıdır [1,7,14-18].

Değişik sıcaklıklarda Bi_2O_3 bileşiğine ait fazlar Tablo 1.1’de gösterilmiştir. Bu fazlardan α - fazı oda sıcaklığında kararlı iken, δ - fazı yüksek sıcaklıkta kararlı olan fazıdır. Diğer üç form β , γ ve δ -fazları yüksek sıcaklıklarda oluşan kararsız kristal modifikasyonlardır. δ -fazı, saf $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ’in yüksek sıcaklıkta kararlı olan fazı olarak bilinmektedir.

Erime sıcaklığı 824°C olan saf $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ yaklaşık 729°C ’ye kadar ısıtılacak olursa yüksek sıcaklıkta kararlı olan $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ fazına dönüşür ve bu faz erime noktasına kadar kararlıdır. 729°C ’de meydana gelen $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ fazı oda sıcaklığına soğutulurken 650°C civarında β -fazına ve yaklaşık 639°C civarında ise $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ fazına dönüşmektedir. β ve γ fazları daha da düşük sıcaklıklara kadar soğutulacak olursa, yaklaşık 500°C civarında tekrar $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ fazına dönüşmektedirler.

Saf Bi_2O_3 bileşiğine ait hakkında az bilgi bulunan iki faz daha vardır. Bunlar ortorombik faz ($\varepsilon\text{-Bi}_2\text{O}_3$) ve triklinik fazdır ($\omega\text{-Bi}_2\text{O}_3$). Ortorombik tek kristal ε -fazı 240°C sıcaklıkta, triklinik ω -fazı 800°C sıcaklıkta oldukça özel sentezleme reaksiyonları ve hidrotermal ısı işlemlerle elde edilmiştir [11,14].

Tablo 1.1 Değişik sıcaklıklarda Bi₂O₃ bileşiğine ait fazlar

T (°C)	Fazlar				
900 -- 825 --	Sıvı	Sıvı	Sıvı	Sıvı	δ-fazı
	δ-fazı	δ-fazı	δ-fazı	δ-fazı	
800 --	<i>fcc</i>				ω-fazı
730 --					<i>triklinik</i>
650 -- 639 --		β-fazı	γ-fazı		.
		<i>tetragonal</i>	<i>bcc</i>		.
500 --					
			α-fazı	α-fazı	
400 --			veya muhtemel		
330 --			γ-fazı	ε-fazı	
240 --	α-fazı	α-fazı		<i>ortorombik</i>	

β -Bi₂O₃ fazı safsızlık (Gd₂O₃, Dy₂O₃, Eu₂O₃,...vs. oksit bileşikleri) katkılanmış Bi₂O₃'in ani soğutulması sonucunda veya diğer ısı işlemler sonucunda oda sıcaklığında kararlı hale gelmektedir. β - fazının birim hücre parametreleri $a = 7.74 \text{ \AA}$ ve $c = 5.63 \text{ \AA}$ olarak hesaplanmıştır. Bi₂O₃ bileşiğine ait fazların birim hücre parametreleri Tablo 1.2'de gösterilmiştir.

Tablo 1.2 Bi₂O₃ Bileşimine Ait Fazların Birim Hücre Parametreleri

Bi ₂ O ₃ Fazı	Kristal Hücre
α – monoklinik	$a = 5.844 \text{ \AA}$ $b = 8.157 \text{ \AA}$ $c = 7.503 \text{ \AA}$ $\beta = 112.97^\circ$ uzay grubu $P2_1/c$
δ – kübik (fcc)	$a = 5.66 \text{ \AA}$ uzay grubu $Fm\bar{3}m$
β – tetragonal	$a = 7.741 \text{ \AA}$ $c = 5.634 \text{ \AA}$ uzay grubu $P4_21c, Z=4$
γ – kübik (bcc)	$a = 10.2501 \text{ \AA}$ uzay grubu $I23, Z=13$
ε – ortorombik	$a = 4.956 \text{ \AA}$ $b = 5.585 \text{ \AA}$ $c = 12.730 \text{ \AA}$ uzay grubu $Pbnb$
ω – triklinik	$a = 7.269 \text{ \AA}$ $b = 8.639 \text{ \AA}$ $c = 11.970 \text{ \AA}$ $\alpha = 87.713^\circ$ $\beta = 93.227^\circ$ $\gamma = 86.653^\circ$ olası uzay grubu $P\bar{1}1$

Saf Bi₂O₃ ' in oda sıcaklığında kararsız olan fazları γ -, β -, ω - ve ε - fazlarını kararlı hale getirebilmek için katı hal reaksiyonları ile bazı M_2O_x tipi oksitlerin; ($M=Zr, Y, Mo, Co, W, Sr, Ca, La, Se, V, Eu, Gd, Sm, Sb, Dy, Cr, Al, Ti, Ge, Si, Zn$ ve Pr) Bi₂O₃ içerisine katılama işlemi ile (dope edilmeleri) yapılmaktadır [1,2,6,14-19].

Birçok bilim insanı tarafından, katkılama işlemi sonucunda elde edilen fazlardan elektriksel iletkenliği en yüksek olan fazı belirlenmeye ve özellikleri açıklanmaya çalışılmıştır. Çoğunlukla elde edilen fazın kristal yapısı ve kristal yapı ile ilgili değişimler, fazların elektriksel iletkenliğini büyük oranda etkilemektedir. Katkılama esnasında fazın kristal örgüsünde O^{2-} iyonunun hareket edebileceği boşluk/boşlukları oluşabilmesi durumunda, sentezi gerçekleştirilecek fazın, oksijen anyonlarının hareketliliğinden dolayı oldukça yüksek oksijen iyonik iletkenliği göstermesi olanaklı olabilecektir. Genel olarak yüksek sıcaklık ve yüksek katkı miktarı elektriksel iletkenliği artırıcı yönde etki yapmaktadır [1,14,16,20-22].

Yapılan tez çalışmasında, $(Bi_2O_3)_{1-x}(Ho_2O_3)_x$ ($0,01 \leq x \leq 0,1$ stokiyometrik aralığı) ikili sistemi çalışıldı. İkili sistemde, Bi_2O_3 'in kararsız polimorflarından birisi olan β -fazı, katıhal reaksiyonları ile kararlı hale getirildi. Tetragonal β -fazının oluşabildiği stokiyometrik katkı aralığı, reaksiyon sıcaklıkları ve süreleri belirlendi. Tek faz olarak sentezlenen örneklerin kristalografik özellikleri X-ışınları toz difraksiyon (XRD), termal özellikleri diferansiyel termal analiz/termal gravimetri (DTA/TG) yüzey morfolojileri ve tanecik boyutları taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve elektriksel iletkenlik özellikleri dört nokta d.c. metodu ile incelendi.

2. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER

2.1. X-Işınları Difraksiyon Metodu (XRD)

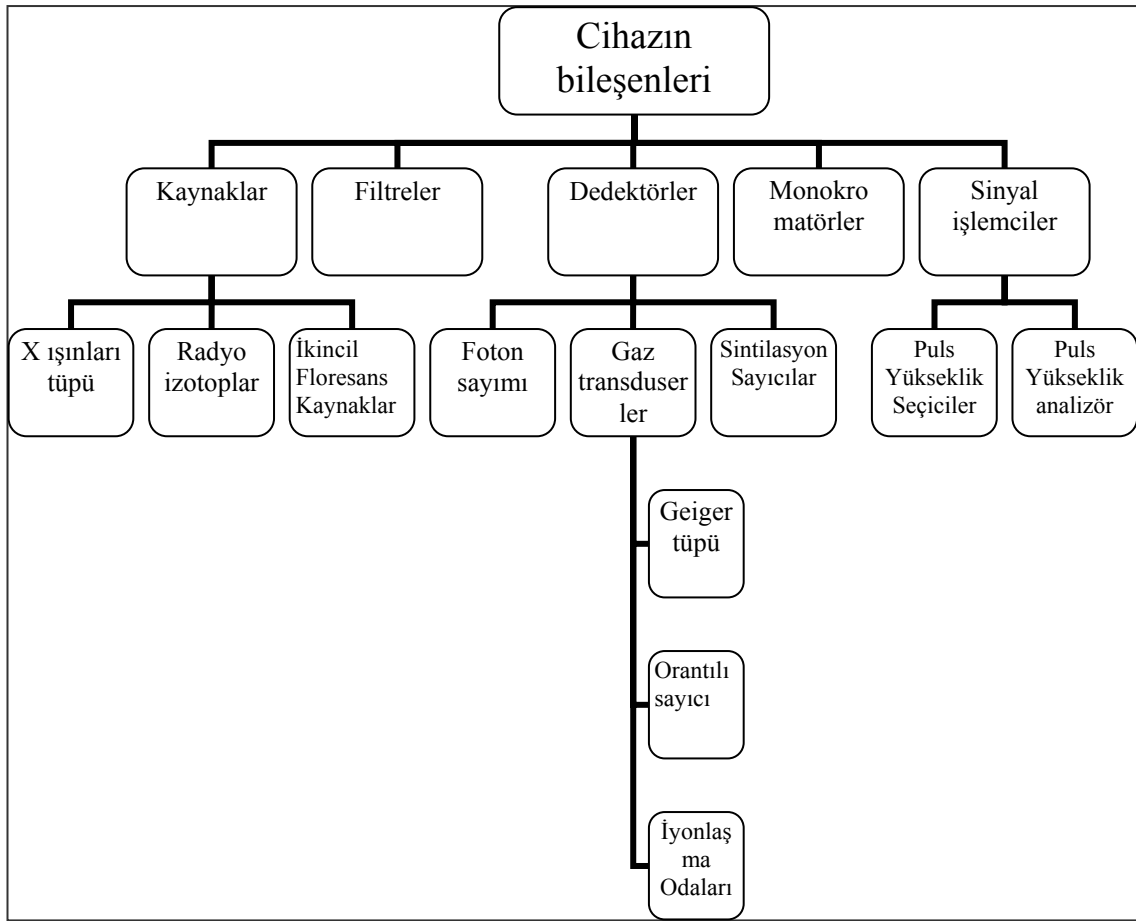
1912 yılında Von Laue tarafından keşfedildikten sonra, x-ışınları difraksiyonu analiz yöntemi bugüne kadar endüstri ve bilime çok önemli bilgi akışı sağlamıştır. Örneğin; kristal malzemelerin atomlarının geometrik düzeni (örgü yapısı) ve aralarındaki mesafe hakkındaki bilgilerin çoğu doğrudan difraksiyon çalışmalarıyla tayin edilmiştir. XRD sistemi çoğunlukla ağır elementlerden oluşan, katı anorganik ve kristalin maddelerin araştırılmasına uygun bir aletsel yöntemdir. XRD ölçümleri için kullanılan cihazlar basit olarak Şekil 2.1'deki blok diyagramına sahiptir. Yöntem, süper iletkenler, seramikler, metaller, alaşımlar, katı çözeltiler, heterojen katı karışımlar, korozif maddeler, çelik kaplama malzemeleri, maden analizlerinde, toprak analizlerinde, safsızlık katkılanmış yarı iletkenlerde, böbrek ve mesane taşlarında, bileşim analizlerinde, bazı adli konularda, bazı boyar maddelerde, pigmentlerde, çimentolarda, doğal veya yapay minerallerde, herhangi bir malzemenin içerdiği bileşik veya elementlerin tayininde, inorganik polimerlerde, faz diyagramlarının ve faz dönüşümlerinin araştırılması bazı kristalin veya amorf kompleks bileşiklerinin incelenmesinde olduğu gibi bir çok konuda yaygın kullanım alanına sahiptir. Yaygın olmamakla birlikte bazı katı organik bileşiklerin, katı organik polimerlerin, plastiklerin, organik boyar maddelerin v.s. analizlerinde de kullanılmaktadır [23,24].

Ayrıca XRD çalışmaları metallerin, polimerik malzemelerin ve diğer katıların fiziksel özelliklerinin çok daha iyi anlaşılmasına katkıda bulunmuşlardır. X-ışınları difraksiyonu son zamanlarda stereoidler, vitaminler ve antibiyotikler gibi karmaşık maddelerin yapılarının aydınlatılmasında da yaygın olarak kullanılmaktadır.

X-ışınları difraksiyonu kristalin bileşiklerin kalitatif olarak tanınmasında pratik ve uygun bir yöntemdir. X-ışınları toz difraksiyon yöntemi ise, katı bir numunedeki bulunan bileşikler hakkında kalitatif ve kantitatif bilgi sağlayabilen tek analitik yöntemdir. Örneğin, toz yöntem ile bir katı numunedeki KBr ve NaCl yüzdeleri tayin edilebilirken diğer analitik yöntemlerle sadece numunedeki K^+ , Na^+ , Br^- ve Cl^- iyon yüzdeleri tayin edilebilmektedir.

X-ışınları toz yöntemleri her bir kristalin madde için x-ışını difraksiyon modelinin sadece o kristale özgü olması temeline dayanır. Böylece eğer numunenin difraksiyon deseni literatürde karşılaştırıldığı maddenin literatürdeki difraksiyon deseni ile tam uyarsa (difraksiyon açıları aynı olursa), numunenin kimyasal yapısı bulunabilir [23,24].

2.1.1. X-ışını Difraksiyonu (XRD)



Şekil 2.1 X-ışınları Toz Difraktometresinin Bileşenleri.

2.1.2. Kristal Yapı Analizi

Toz difraksiyon yönteminde, analitik difraksiyon çalışmaları için kristal numune homojen, ince bir toz elde edilene kadar öğütülür. Bu durumda çok sayıda küçük kristal tanecikleri bütün mümkün yönlerde yönlendirilir; böylece bir x-ışını demetinin malzeme içinden geçerken çok sayıda taneciğin bütün mümkün düzlemler arası boşluklarda yansımaları için Bragg şartını (2.1) yerine getirecek şekilde yönlendirilmiş olması beklenir.

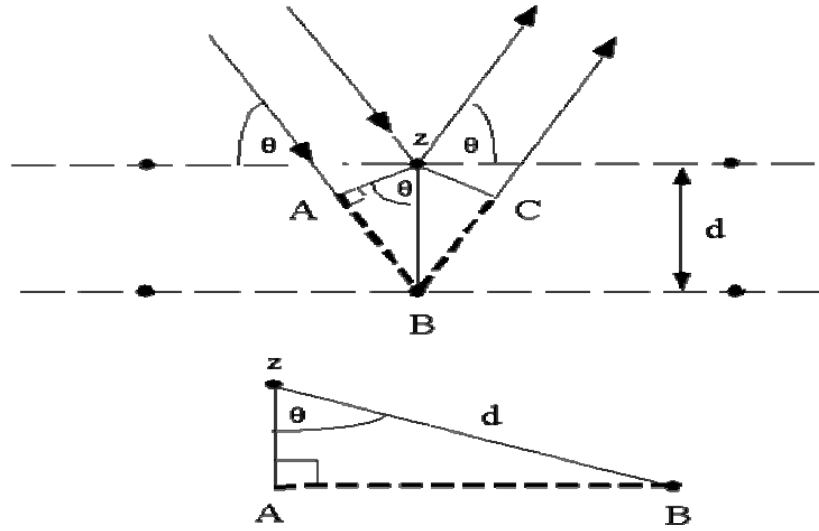
Numunelerin ölçüme hazırlanma şekilleri, ince duvarlı cam veya selofan kapiler tüpler içine yerleştirilebilirler. Diğer bir seçenek bir miktar numunenin kristalin özelliği bulunmayan bir bağlayıcı ile karıştırılması ve eritilerek uygun bir şekil verilmesidir. İki ya da daha fazla örneğin bir mika plaka üzerine yayılması şeklindedir.

Bir kristalin yapısı, atomla etkileşen dalgaların difraksiyon desenleri incelenerek tayin edilir. Difraksiyon doğrultuları ve şiddetleri ölçülerek, difraksiyondan sorumlu kristal yapı ile ilgili bilgi elde edilir. Paralel, mono kromatik ve dalga boyu λ olan x-ışınlarının bu kristal yapı üzerine, kristal düzlemiyle θ açısı yaparak geldiğini farz edelim. X-ışını demeti kristale geldiğinde düzlemlerden (düzlemin d aralıklarla sıralandığı varsayılır) farklı doğrultularda yansıma yaparlar ve belli şartların sağlandığı durum haricinde birbirlerinin etkilerini azaltırlar.

Kristali tanıttacak olan difraksiyon deseninin olması için Şekil 2.2'den de görüldüğü gibi yansıma ışınlarının yapıcı girişim yapmaları gerekir. Şekil 2.2'de örgü yüzeyinin bir parçası gösterilmiştir.

Her bir yüzeyden yansıyan dalgalar arasındaki yol farkı $\overline{AB} + \overline{BC} = 2d \sin \theta$ ile ifade edilir. Yapıcı girişim olması için bu ifadenin dalga boyunun tam katlarına, $n\lambda$, eşit olması gerekir. Bunun için gerekli şart, komşu iki düzlemden yansıyan ışınlar arasındaki yol farkı $2d \sin \theta$ olmalı ve yol farkı dalga boyunun tam katı olmalıdır. Bragg kanunu olarak bilinen bu ifade aşağıdaki matematiksel eşitlikte verilmiştir [23,24].

$$2.d.\sin\theta = n.\lambda \quad (2.1)$$



Şekil 2.2 X-Işınlarının Bir Kristal Tarafından Difraksiyonu.

(2.1) ifadesine göre difraksiyon meydana gelebilmesi için gelen ve yansıyan ışınların belli bir yüzeyle belli bir açı yapması gereklidir. Aynı zamanda gelen ışınların dalga boylarının d düzlemler arası mesafeden küçük olması ya da ona eşit olması gerekmektedir ($\lambda \leq 2d$). Bu da difraksiyon için gerekli şartları belirlemektedir.

Difraksiyon desenleri, genellikle otomatik cihazlarla elde edilir. Burada kaynak, uygun filtreleri bulunan bir x-ışını tüpüdür. Toz halindeki örnek numune tutucuya yerleştirilir. Kristallerin yönlenmesindeki gelişigüzeelliği artırmak için numune tutucu döndürülür. Emisyon veya absorpsiyon spektrumunun elde edilmesinin benzeri bir şekilde otomatik olarak taranmak suretiyle difraksiyon desenleri elde edilir. Bu tür cihazların avantajı şiddet ölçümleri için yüksek kesinlik, otomatik veri ayıklama ve rapor sunmasıdır [23].

2.1.3. Difraksiyon Desenlerinin Yorumu

Bilinmeyen bir malzemenin toz difraksiyon desenlerinden yararlanarak tanımlanması, sinyallerin θ veya 2θ cinsinden pozisyonlarına ve bağlı şiddetlerinin elde edilmesi temeline dayanır. Difraksiyon açısı 2θ belli bir grup düzlemler arası açıklık tarafından belirlenir. Bragg eşitliği yardımıyla bu düzlemler arası uzaklık (d) mesafesi kaynağın bilinen dalga boyundan ve ölçümün yapıldığı açıdan hesaplanır. Çizgi şiddetleri her bir düzlem kümesindeki atomik yansıtma merkezlerinin türüne ve sayısına bağlıdır. Uluslararası Difraksiyon Verileri Merkezi (International Centre For Diffraction Data, Swarthmore, PA) tarafından toz difraksiyon verileri dosyası sağlanabilir. Bu dosyadaki

verileri tarayarak bilinmeyeni belirlemek zor ve zaman alıcı olduğundan, toz veriler dosyası inorganikler, organikler, mineraller, metaller, alaşımlar, adli malzemeler ve diğer türlerin listesini içeren alt dosyalara ayrılmıştır. Bu dosyalardaki veriler düzlemler arası uzaklık mesafelerini ve bağıl çizgi şiddetlerini göstermektedir. Veriler en şiddetli çizginin d değerlerine göre sıralanmıştır; bu dosyadan analizi yapılan maddesinin en şiddetli d mesafelerine bir pikometrenin yüzde bir ikisi kadar yaklaşan d değerleri alınır. Muhtemel bileşikler ayrıldıktan sonra aralarında tekrar bir eleme için ikinci daha sonra üçüncü vb. en şiddetli çizgilerin d değerlerine göre elemeler yapılarak bilinmeyene yaklaşılr. Çoğunlukla üç veya dört d değeri bileşiğin kuşku götürmez bir şekilde teşhis edilmesi için yeterlidir. Günümüzde artık bilgisayar tarama programlarıyla bu zor işlem kolaylaştırılmıştır.

Eğer numune iki veya daha fazla kristal bileşiği içeriyorsa, bunların tanımlanması daha karmaşık olmaktadır. Bu durumda denemeler sonucu bir uygunluk sağlanana kadar daha şiddetli çizgilerin çeşitli kombinasyonları kullanılır. Difraksiyon çizgilerinin şiddetleri ölçülerek ve standartlarla karşılaştırılarak kristal karışımlarının kantitatif analizini yapmak mümkündür [23].

2.2. X-Işınları Toz Difraksiyon Çalışmalarında Kullanılan Aletler ve Uygulanışı

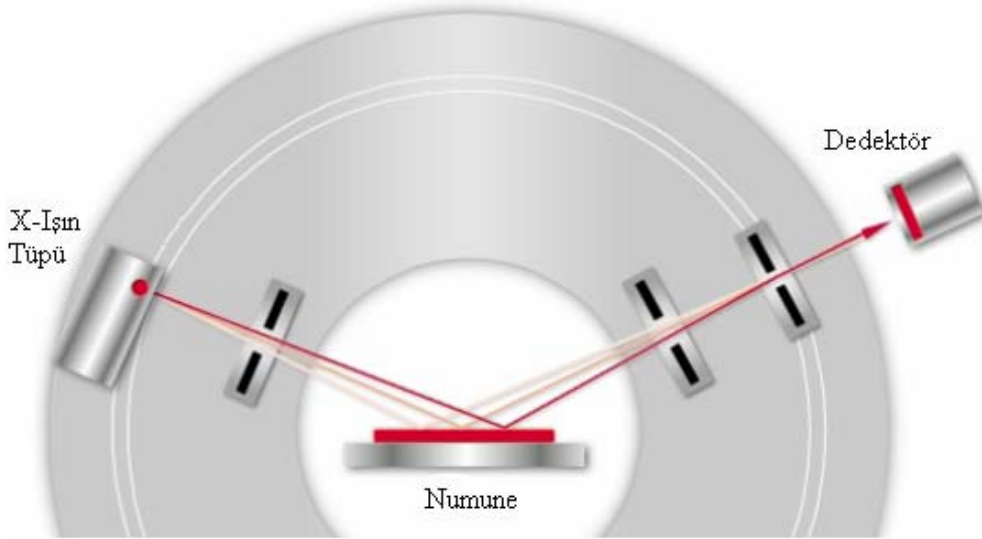
2.2.1. X-Işınları Toz Difraktometresi



Şekil 2.3 X-Işınları Toz Difraksiyon Ölçümleri (XRD) İçin Kullanılan Bruker AXS D8 Advance Tipi Difraktometre.

X-ışınları toz difraksiyon desenleri Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde (TEKMER) bulunan Bruker AXS D8 Advance tipi difraktometre ile yapıldı.

Şekil 2.3’de blok şeması verilen sistem Bragg Brentano geometrisine göre çalışan bir sistem olup, ölçümlerde 40 kV ve 40 mA’de elde edilen Cu K α ışınları kullanıldı. Sistemde monokromatize X-ışını elde etmek için grafit monokromatör veya filtreler kullanılmaktadır. Ölçümler $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ aralığında 0.002° (2θ)’lık açı tarama miktarı ile yapıldı. X-ışını demetinin kalınlığını uygun hale getirmek için difraktometre girişine 1 mm’lik ve çıkışına da 0.1 mm’lik filtre bulunmaktadır. Numuneden difrakte olan X-ışınları NaI (Tl) tipi sintilasyon dedektörü ile toplanmakta ve sisteme bağlı bulunan bilgisayar ünitesi yardımıyla değerlendirilmektedir. Şekil 2.4’de görülen sinyal işleyici ünitesi, sayıcıdan gelen elektronik pulslardan istenmeyen pulsları ayırmak, difraksiyon piklerinin genliğini arttırmak, pulsların şiddetlerini sayısal değerlere çevirmek, bunları voltaj akım değerlerinde bilgisayara göndermek için kullanılmaktadır.



Şekil 2.4 Goniometre Ünitesi.

2.2.2. Sistemdeki Fazların Analizi

Değişik mol oranlarındaki katı karışımların belirli sıcaklıklarda fırınlanmalarından sonra faz/fazların oluşup oluşmadığı x-ışınları toz difraksiyon yöntemiyle yapılan

ölçümler sonucunda belirlendi. Ölçülen XRD toz desenlerinin değerlendirilmesi ve yorumlanmasında, genel hatlarıyla aşağıda sıralanan basamaklar izlenmiştir.

1. Başlangıç maddelerinden elde edilen toz desenlerinin karışımı halinde ise yeni bir ürünün oluşmadığı reaksiyon süresinin veya reaksiyon sıcaklığının yeterli oranda olmadığı,
2. Başlangıç maddelerinin XRD toz desenlerinden farklı veya benzer XRD toz deseni elde etmeyi ve toz desenindeki difraksiyon piklerinin tek bir birim hücre tipinde indislenmesi durumunda, sistemin tek fazlı bir sistem olduğuna karar verildi.
3. Tek faz oluşumuna karşılık gelen XRD toz desenlerinin, belli bir stokiyometrik katkı aralığında tekrar etmesi, benzerlik göstermesi ve hesaplanan birim hücre sabitlerinin azalma veya artma göstermesi durumunda sistemin bir katı çözeltili sistemi (homojen katı karışım) olduğu sonucuna varıldı.
4. Ölçülen toz deseninde, birden fazla birim hücre ait difraksiyon piklerinin gözlenmesi, difraksiyon pik şiddetlerinin belli bir stokiyometrik katkı aralığında, artma veya azalma göstermesi halinde sistemin heterojen katı karışım (karışık kristal sistemi, çoklu faz sistemi) olduğu sonucuna varıldı.

Ölçülen x-ışınları toz desenlerindeki zemin ışınlarını elimine etmek ve ön değerlendirme işlemleri yapmak için Diffrac Plus Eva paket programı kullanıldı [25]. Toz desenlerindeki difraksiyon piklerinin indekslenmesi için Diffrac Plus Win-Index Professional Powder Indexing hazır paket programı kullanıldı [25]. Tek bir kristal sistemine sahip olan örneklerin birim hücre sabitlerinin %mol Ho_2O_3 katkılanmaya bağlı değişimleri grafiğe aktarılarak, değişimin niteliği incelendi. XRD toz desenlerinin hangi birim hücre tipine karşılık geldiği, XRD verilerinin literatür verileri ile karşılaştırılması yapılarak bulundu [24].

Standart ölçüm modunda ölçüm süresi 60 dakikadır. Sistem yüksek sıcaklık toz difraksiyon ölçümleri için de donanımlı olup XRD ölçümleri oda sıcaklığı ile 1600 °C sıcaklık aralığında yapılabilmektedir. Bu ölçümler sonunda kristallografik faz dönüşümleri, faz geçiş sıcaklıkları, termal genleşme gibi özellikler incelenebilmektedir. Sistem sıcaklığa bağlı olarak oluşan zemin düzeltmesini otomatik olarak yapmaktadır.

2.3. Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) Ölçümleri

Malzeme biliminin, jeoloji ve biyolojinin bir çok çalışma alanında katı yüzeylerin fiziksel niteliği hakkında ayrıntılı bilgi sağlamak büyük bir önem taşır. Bu tür bilgiyi sağlamanın klasik yöntemi yüzey karakterizasyonunda hala önemli bir teknik olarak kullanılan optik mikroskopidir. Son zamanlarda çok daha yüksek ayırıcılığa sahip üç teknik kullanılarak yüzeyler hakkında bilgi sağlanmaktadır. Bu teknikler taramalı elektron mikroskopisi (SEM), taramalı tünelleme mikroskopisi (STM) ve atomik kuvvet mikroskopisi (AFM)'dir. Son iki yöntem bazen taramalı prop mikroskopisi (SPM) şeklinde ortak bir isimle adlandırılır.

Bu tekniklerin her biri ile bir görüntü elde etmek için katı numunenin yüzeyi, hassas bir şekilde odaklanan elektron demetiyle (1) yüzey boyunca düz bir doğru üzerinde (x yönünde) tarama yapılır, (2) demet başlangıç pozisyonuna döner ve (3) aşağı doğru (y yönünde) standart belirlenmiş bir miktar kadar kaydırılır. Bu işlem söz konusu yüzey alanı tamamen taranana kadar tekrarlanır. Bu tarama işlemi sırasında yüzey üstünde (z yönü) bir sinyal alınır ve görüntüye dönüştürüleceği bir bilgisayarda toplanır [24].

Taramalı elektron mikroskopta, katı numune yüzeyi yüksek enerjili bir elektron demetiyle taranır. Bu teknikte yüzeyden çeşitli tür sinyaller oluşturulur. Bunlar geri saçılmış elektronlar, ikincil elektronlar, Auger elektronları, X-ışını floresans fotonları ve değişik enerjili diğer fotonlardır. Bütün bu sinyaller yüzey çalışmalarında kullanılmış olmakla beraber, bunların içinde en yaygın olan iki tanesi (1) taramalı elektron mikroskopinin temelini oluşturan geri saçılmış ve ikincil elektronlar ve (2) elektron mikroprob analizde kullanılan x- ışını emisyonudur [24].

Şekil 2.22'de görülen manyetik kondensör ve objektif mercek sistemi, görüntüyü 5 ile 200 nm'lik numune üzerindeki son nokta boyutuna indirgeme görevi görürler. Bir veya daha çok sayıda mercekten oluşan kondensör mercek sistemi, elektron demetinin objektif merceklere ulaştırılmak üzere yönlendirilmesini sağlar, objektif mercekler ise numune yüzeyine çarpan elektron demetinin boyutlarından sorumludur. Mercekler genel olarak silindirik simetrik olup, 10 – 15 cm yüksekliğindedir.

SEM ile tarama, objektif merceklerin arasında yerleştirilmiş iki çift elektromanyetik sarım ile sağlanır. Sarım çiftlerinden biri, demeti numune boyunca x yönünde kaydırırken, diğer çift y yönünde saptırır.

Taramanın yapılabilmesi için tarama sarımlarından birine elektrik sinyali uygulanır ve elektron demeti mercek sisteminin merkez ekseninin bir yönünden numuneye çarpar. Bu sarım çiftine (yani x sarımlarına) uygulanan elektrik sinyalinin zamanının bir fonksiyonu olarak değiştirmek suretiyle elektron demetinin numune boyunca düz bir doğru üzerinde hareket ettirilmesi ve daha sonra tekrar başlangıç (orijin) pozisyonuna dönmesi sağlanır. Çizgi taraması tamamlandıktan sonra diğer sarım grubu (y sarımları) kullanılarak demet y yönünde biraz kaydırılır ve x sarımlarını kullanarak x yönünde demet kaydırması tekrarlanır. Demetin bu şekilde hızla hareket ettirilmesiyle tüm numune yüzeyi elektron demetiyle ışınlanabilir. Tarama sarımlarına uygulanan sinyaller ya analog ya dijitaldir. Dijital taramanın üstünlüğü, elektron demetinin hareketinin ve incelenecek bölgeyi bulmasının çok iyi bir şekilde tekrarlanabilir olmasıdır. Numuneden alınan sinyal kodlanır ve demetin x ve y pozisyonlarını dijital olarak temsil eden formda hafızaya alınır [24].

Elektron demetinin x ve y yönünde tarama yapmasını sağlayan sinyalleri yöneten sistem, aynı anda katot ışınları tüpünün (CRT) dikey ve yatay eksenlerinin taranmasını sağlar. CRT üzerindeki nokta şiddetini kontrol eden bir dedektör çıkış sinyalini kullanarak numunenin bir haritasını oluşturur. Bunu yaparken numunenin yüzeyindeki belirli bir alanda oluşturulan sinyalin CRT ekranında buna karşı gelen bir nokta ile birebir korelasyonu sağlanır. SEM ile görüntüde sağlanabilecek büyütme (M)

$$M = W / w \quad (2.2)$$

(2.2) denklemi ile verilir. Burada W, CRT ekranın genişliği, w ise numune boyunca tek bir tarama çizgisinin genişliğidir. W bir sabit olduğundan w'yi azaltarak büyütme (M) arttırılabilir. Büyütme faktörü ile numune boyunca tarama genişliği arasındaki ters orantı nedeniyle sonsuz küçük bir noktaya odaklanan elektron demetiyle sonsuz bir

büyütme sağlanabilir. Ancak diğer pek çok faktör, ulaşabilecek büyütme oranını 10 kat ile (10 x) 100 000 kat (100 000 x) arasında sınırlar [24].

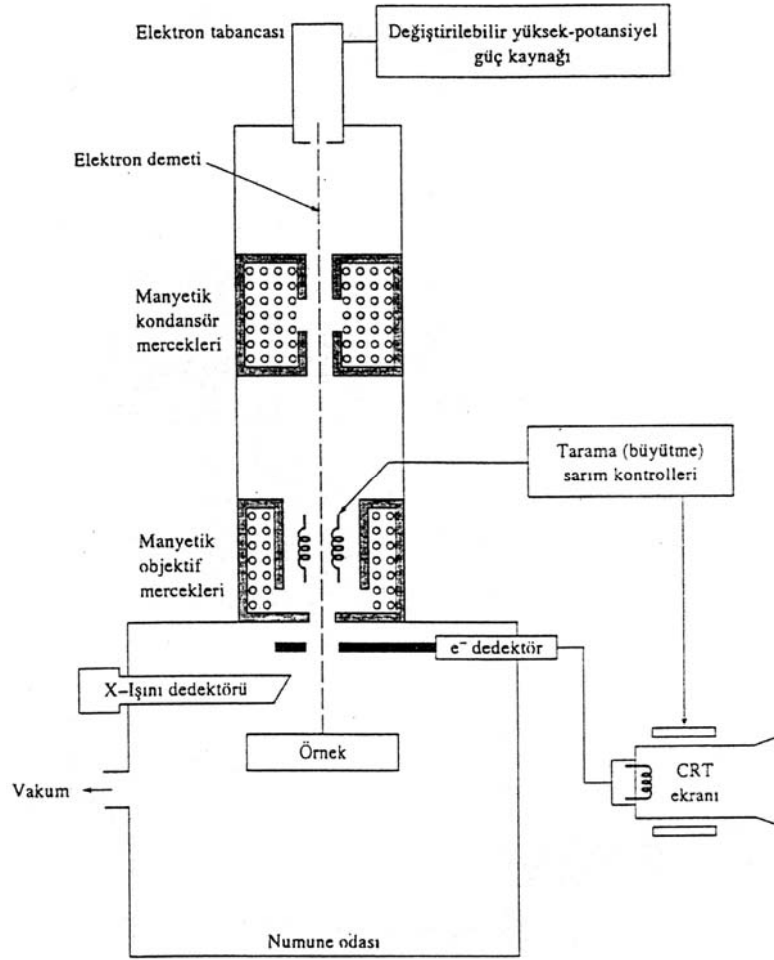
Numune ve numune tutucu, numune odaları numunelerin hızlı bir şekilde değiştirilebilmesine uygun olarak tasarlanmıştır. Normal basınçtan 10^{-4} torr veya daha düşük bir basınca hızla ulaşabilmek için yüksek kapasiteli vakum pompaları kullanılır.

Numune tutucular veya raflar, çoğu cihazda bir kenarı birkaç cm'den fazla numuneleri tutabilecek özelliktedir. Ayrıca numune tutucular x, y, ve z yönlerinde hareket ettirilebilir ve her bir eksen etrafından döndürülebilir. Sonuç olarak çoğu numunelerin yüzeyleri hemen hemen her yönden gözlenebilir [24].

Çalışması en kolay olan numuneler elektriği iletkenlerdir. Çünkü engellenmemiş veya yavaşlatılmamış bir şekilde toprağa akan elektronlar, yük birikimi nedeniyle oluşan gerçek olmayan yapay verileri en aza indirir. Ayrıca, elektrikçe iyi iletken numuneler genellikle ısıyı iyi iletiklerinden ısısal bozunma olasılığı en azdır. Ancak, ne yazık ki çoğu biyolojik ve mineralojik numuneler iletken değildir.

İletken olmayan numunelerin SEM görüntülerini elde etmek için çeşitli teknikler geliştirilmiştir. Fakat en çok uygulanan tekniklerde numune yüzeyi tozlaşma veya vakum buharlaşma uygulanarak ince bir metalik film tabakasıyla kaplanır. Kaplama işlemlerinde dikkat edilecek nokta, aşırı kalın kaplamanın yüzey ayrıntılarını örtmesidir. Bu nedenle optimum bir kalınlığın seçilmesi gerekir.

Taramalı elektron mikroskoplarda elektron için en yaygın transduser tipi X-ışınları sintilasyon transduserlerine benzer fonksiyona sahip simülasyon düzenekleridir. Bunlarda katkılanmış bir cam veya plastik hedef üzerine bir elektron çarptığında görünür bölgede aşırı miktarda foton yayınlanır. Fotonlar, cihazın yüksek vakum bölgesi dışında yer alan bir fotoçoğaltıcı tüpe bir ışık borusu vasıtasıyla iletilir. Sintilasyon transduserlerinde ortalama 10^5 ile 10^6 katlık bir çoğaltma sağlanır [24].



Şekil 2.5 Taramalı Elektron Mikroskop Blok Diyagramı.

SEM ve EDX ölçümleri yapılan numuneler için Scherrer -Warren eşitliği (2.3) kullanılarak, yapıyı karakterize edecek şekilde seçilen, en şiddetli piklerin pik profilleri hesaplandı.

$$D = 0.9 \lambda / (B \cos \theta_B) \quad (2.3)$$

Scherrer -Warren eşitliğinde D ortalama kristal boyutu, λ ölçümde kullanılan x-ışınının dalga boyu, θ_B Bragg difraksiyon açısı ve B ise pik yarı yüksekliğinin genişliğidir. B değerini hesaplamak için (2.4) eşitliği kullanılır.

$$B^2 = B_m^2 - B_s^2 \quad (2.4)$$

(2.4) eşitliğindeki B_m ölçülen ve hesaplanan pik yarı genişliklerinin doğrulamasından elde edilen değer ve B_s yapı için iç yansımalarının elde edilen pik yarı genişliğidir [26].



Şekil 2.6 Ölçümlerde Kullanılan SEM Sistemi.

Tek faz olarak elde edilen tetragonal tipi katı elektrolitlerin mikro yapı özellikleri ve mikroprob analizleri Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde bulunan Şekil 2.6'daki LEO 440 marka taramalı elektron mikroskobu ile yapıldı.

2.4. Elektriksel İletkenlik

2.4.1. Elektriksel İletkenliğin Açıklaması

Elektriksel yüklerin herhangi bir etki ile bir yönde veya her iki yönde de hareketi elektriksel iletkenlik olarak tanımlanır. Elektriksel iletkenlik hareketli taneciklere göre sınıflandırılır. Bu sınıflandırmada hareketli tanecikler elektronlar ise elektronik iletkenlik, iyonlar ise iyonik iletkenlik, her iki tanecik türününse hareketli olduğu iletkenlik türü karma iletkenlik olarak tanımlanmıştır. Bu durumda iletkenlik üçe ayrılır ve şu şekilde gruplandırılır.

Tablo 2.1 İletkenliğin sınıflandırılması



Bir malzemenin elektrik iletimi iyonik ya da elektronik mekanizmalardan biri ile olur [27]. Yarıiletkenlik, süperiletkenlik ve metalik iletkenliği içine alan elektronik iletkenliğin dışında diğer iletkenlik türü iyonların hareketine bağlı olan iyonik iletkenliktir. İyonik iletkenlik özellikle O²⁻, N³⁻, Cl⁻, B²⁻ gibi anyonlar veya H⁺, Na⁺, Li⁺ gibi katyonların hareketleri ile görülür [27]. Bir örgüdeki atomlar örgü noktalarında sabit kalma eğilimindedirler ve sadece kristal kusurları boyunca hareket ederler. Bu iyonların kristal örgüsündeki yerlerini değiştirmeleri yoluyla yaptıkları hareketleri sonucunda oluşan iletkenlik türü iyonik iletkenliktir. İyonların (katyon veya anyon) kristal örgüde hareket etmeleri (göç etmeleri) ile gerçekleşen iletkenliğe iyonik iletkenlik, bu tür iletkenliğe sahip katılarda özel olarak katı elektrolit denir.

Yalnızca yüksek sıcaklıkta atomların termal enerjilerinin yüksek olduğu ve örgü kusuru konsantrasyonunun çok yüksek sayılara ulaştığı yerlerde bu tür iletkenlik fark edilebilir. NaCl, MgO gibi çoğu kristal malzemeler düşük iyonik iletkenliğe sahiptir. Çünkü atomlar termal titreşimlerine rağmen örgü noktalarından ayrılamazlar. Bunun tersi olarak, çoğu katı elektrolit malzemeler yüksek iyonik iletkenliğinden dolayı hızlı iyonik elektroliti ya da süper iyonik elektroliti olarak sınıflandırılırlar.

Tablo 2.2 Malzemelerin Elektriksel İletkenlik Değerleri

Malzeme		İletkenlik ($\Omega.cm$) ⁻¹
İyonik İletkenler	İyonik Kristaller	$<10^{-16} - 10^{-2}$
	Katı Elektrolitler	$10^{-1} - 10^3$
	Sıvı Elektrolitler	$10^{-1} - 10^3$
Elektronik İletkenler	Metaller	$10^3 - 10^7$
	Yarıiletkenler	$10^{-3} - 10^4$
	Yalıtkanlar	$<10^{-10}$

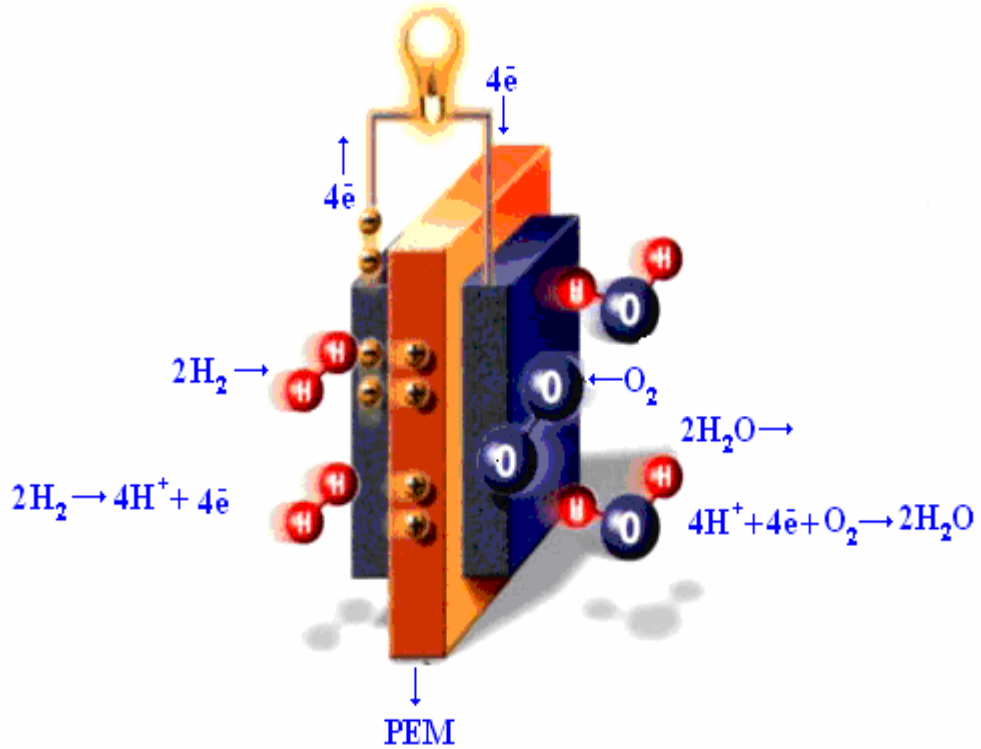
Genel olarak kristal içinde iyonik iletkenliğin ortaya çıkması için şu şartlar gereklidir; tek tip iyonların çoğu hareketli olmalıdır, hareketli iyonların atlayabilmesi için çok sayıda boş örgü noktaları olmalıdır, iki komşu örgü noktası arasında atlamının olabilmesi için düşük bir aktivasyon enerji engeline sahip örgü olmalıdır.

Bazı iyonik katılar yapılarında, bir elektrik alan içinde iyonların göç etmesine izin veren noktasal örgü kusurları içerirler. Bu örgü kusurları yük taşıyıcılar olarak görev alır. Örgüdeki kusurlardan iyonun hareketi ile iyonik iletkenlik gerçekleşir.

İyonik iletkenlik için iyonların bir ya da daha fazla tipinin malzeme boyunca iletilmesi gerekir. Düşük sıcaklıklarda, bir iyonun örgü içinde hareket etmesi için küçük bir alan vardır. Bu alan sadece atomların, buldukları nokta civarında titreşimi için yeterlidir. İyonların örgü içindeki hareketine örgü çeşitli kısıtlamalar getirir ve hareket rasgele olmaz. Ancak sıfırdan farklı bir sıcaklıkta örgüde kusur meydana getirilirse iyonlar hareket edebileceklerdir. Sıfır sıcaklıkta sistemin serbest enerjisi potansiyel enerji tarafından baskılanır. Sıcaklık artırıldıkça sistemin düzensizliğinin derecesi olan entropinin artmasından dolayı sistemin serbest enerji dağılımı oldukça belirginleşir. Sistem artan serbest enerjiyi en aza indirmek ve kararlılığını artırmak için en düşük düzeyde örgü boşluklarını sahip olmalıdır. Bu durum mobil taneciklerin sürekli örgü kusurlarından hareketi ile gerçekleştirilir [28]. Taneciklerin bu hareketi bir elektrik alan ile yönlendirilerek iletkenlik meydana getirilir. Katı haldeki malzemenin iletkenliği, yük taşıyıcıları konsantrasyonu, kristalin sıcaklığı, iyonun örgü içinde hareket edebilirliği,

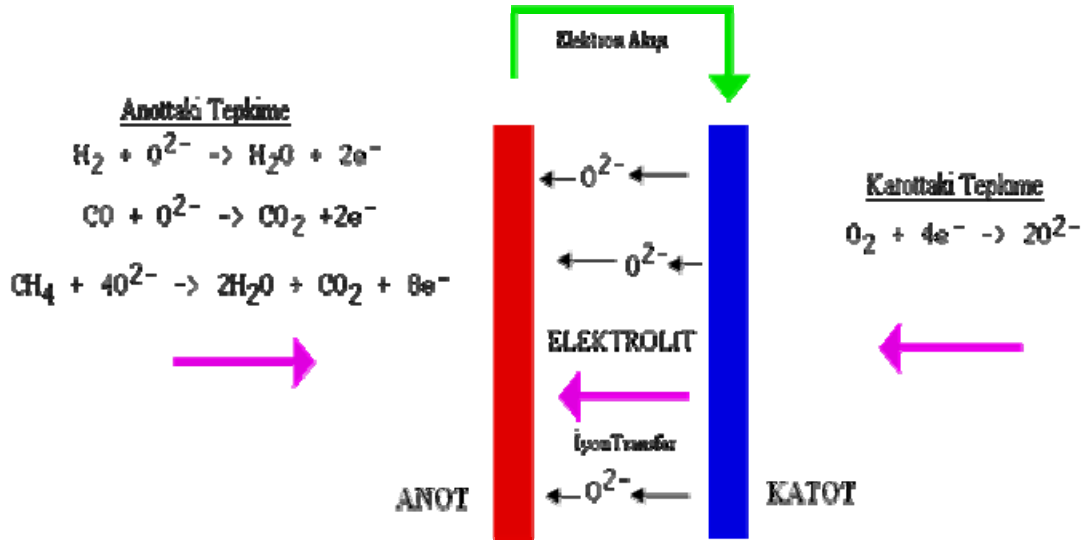
kristal içindeki kusurun miktarı gibi özelliklerden etkilenir. Örgüde boşluk kusurları normalde iki metotla meydana getirilir. Bunlardan biri kristalin ısıtılması sonucunda meydana gelen örgü kusurlarıdır. Bir diğer yolu ise safsızlık katkılanmasıdır. Sıcaklık ve safsızlık iyonik iletkenliği büyük oranda etkiler. Safsızlık katkılanmış bileşiklerde yüksek sıcaklıkta bu iki etki de iletkenlikte rol oynar. Düşük sıcaklıklarda, elektriksel iletkenlik oldukça azdır. Bu durumda safsızlık etkisi ile meydana gelen kusurlar daha baskındır. Ancak yüksek sıcaklıklara çıktıkça sıcaklık etkisiyle oluşan kusurlar artacağından katı karışık tip örgü kusur içermeye başlar bu durumda gözlenen iletkenlik türü karışık tip iletkenliktir. Elektriksel iletkenliğin artmasının ana nedeni kristal örgüde oluşan örgü kusurlarıdır.

İyonik iletkenlik “Kation İyonik İletkenliği” ve “Anyon İyonik İletkenliği” olarak iki grupta incelenebilir. Kation İyonik İletkenliği; Ag^+ , Na^+ , Li^+ , H^+ gibi pozitif yüklü iyonların hareketi ile iletkenliğin sağlandığı türdür. En yaygın olarak H^+ iyonlarının hareketi ile gözlenen iyonik iletkenlik çalışılmaktadır ve bu tür iyonik iletken malzemeler çağımızın yakıt hücresi olan PEM (Proton Exchange Membrane) yakıt hücrelerinde kullanılır (Şekil 2.7).



Şekil 2.7 PEM Yakıt Hücresi.

Anyon iyonik iletkenliği; O^{2-} , F^- gibi negatif yüklü iyonların hareketi ile iletkenliğin sağlandığı türüdür. Bu iletkenlik türüne en iyi rnek O^{2-} iyonlarının gösterdiği elektriksel iletkenliktir. O^{2-} anyonlarının hareketi ile iletkenlik gösteren malzemeler çağımızın katı yakıt hücresi kullanarak oluşturulan elektrik santrali olarak kullanılan ve günlük yaşamda otomobil motorlarında yer alması için çalışılan (Solid Oxide Fuel Cell) (SOFC) yakıt hücreleridir (şekil 2.8).



şekil 2.8 SOFC.

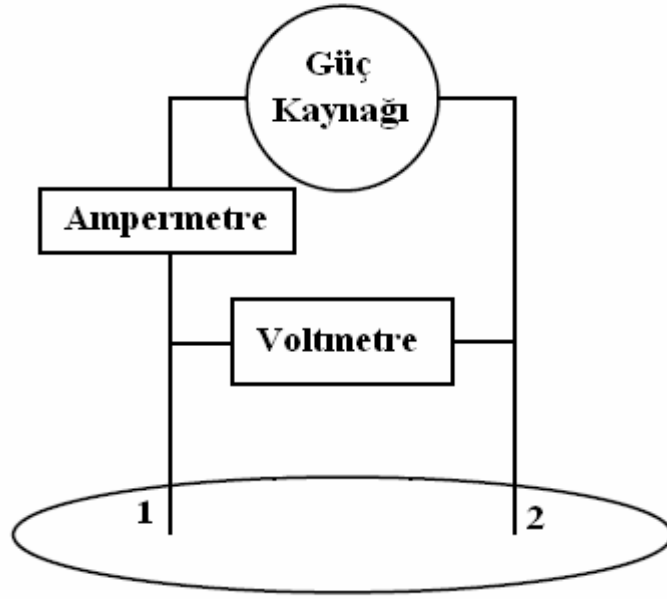
2.4.2. Özdirencin llmesi

İletkenlik ve özdirenç (dirençlilik) bir malzemenin karakteristik özelliğidir. Bir numunenin elektriksel iletkenliğinin belirlenmesi için ölçülen voltaj ve akım şiddeti ile hesaplanan özdirenç değeri ile numunenin geometrik yapısı arasında bir ilişki vardır. Bu nedenle özdirencin hesaplanmasında kullanılan Ohm Kanunu;

$$\frac{V}{I} = R \quad (2.5)$$

eşitliğine geometrik yapıya bağlı olan bir düzeltme faktörü (Resistivity Correction Factor) değeri ilave edilerek özdirenç hesaplanır. Bu düzeltme katsayısı numunenin kalınlığına ve kalınlık geometrik yapısına, yüzey büyüklüğüne, numune kenar sınırlarının yapısına, kontakların numune üzerinde bulunduğu konuma ve kontakların düzenine bağlı olarak değişir [29].

Malzemelerin öz dirençlerinin belirlenebilmesi için tipik olarak numune içinde bir elektrik alan yaratacak olan bir akım kaynağına, bu elektrik alan nedeniyle numune içinde meydana gelen I elektrik akımının şiddeti ve keyfi seçilen herhangi iki nokta arasında meydana gelen V potansiyel düşmesinin belirlenmesine ihtiyaç vardır. Bir maddenin elektriksel direnci, maddenin üzerinden geçen I akımı ve bunun meydana getirdiği V geriliminin oranı ile bulunur.



Şekil 2.9 İki Nokta Elektriksel İletkenlik Ölçüm Tekniği.

$$R = \frac{V}{I} \quad (2.6)$$

İki metal iletken kontak tel ile yapılan bu ölçüm yöntemi iki nokta elektriksel iletkenlik ölçümü olarak adlandırılır (Şekil 2.9). Burada direncin belirlenebilmesi için V ve I değerinin doğrudan belirlenmesi yeterlidir. Bu yöntemle yapılan direnç belirleme ölçümünde elde edilen R değeri ileride de belirteceğimiz şartlara bağlı olarak en azından kontaktların direncini de içerir. Bu durumda elde edeceğimiz R direnci ve buna bağlı elde edilen ρ öz direnç değeri sadece numuneye ait olmayacaktır.

Direncin elde edilmesi numunenin öz direncini belirlenmesini sağlar. Homojen bir numunenin öz direnci belirlenmek istendiğinde malzemenin geometrik özelliklerini de içerir. Öz direnç ifadesi aşağıdaki şekilde verilebilir [30].

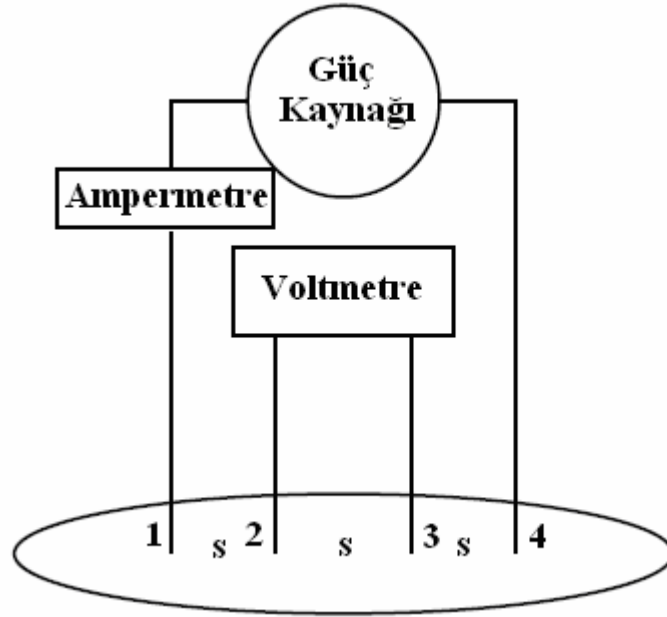
$$\rho = \frac{V}{I} \cdot G \quad (2.7)$$

Burada G gösterimi numunenin boyutlarını yani yüzey geometrik sınırları ve kalınlığını, elektriksel kontakların numune üzerindeki konumunu ve diziliş düzenini içeren bir katsayıdır ve “*Geometrik Düzeltme Katsayısı/Faktörü*” (Resistivity Correction Factor, RCF) olarak tanımlanır.

2-nokta ölçümü ile elde edilen R_{toplam} direnç değeri numunenin direncinin dışında başka ek dirençleri de içerir. Bu ek dirençler iletken telin (R_{tel}), numuneye akımı aktaran iğne uçların (prob, pin) (R_{prob}), gerekirse problemleri numuneye tutturarak iletken lehimin (R_{pasta}), kontak ucu ve numune temas ara yüzeyinin dirençlerinin (R_{kontak}) toplamıdır. Bu nedenle numunenin hesaplanan ρ öz direnci olması gerekenden daha yüksektir. Numuneye kontak olarak kullanılan iletken teller genel olarak iki parçalıdır ve bu da iki farklı dirençli kontak kullanmak demektir. Bu kontaktların bir kısmı ölçüm cihazlarına bağlı olan iletken tel kablolar ve diğer kısmı da bu kabloların numuneye temas eden uç kısımları olan problemlerdir. Problemler genelde ihtiyaca uygun farklı metalden yapılar. Bunun nedeni numunenin cinsine göre numuneye sert ve sağlam temasın sağlanması ya da yüksek sıcaklığa dayanıklı olan metal başlar kullanmaktır.

Bu gibi durumlardan dolayı sadece numunenin direncini belirleyen bir direnç ölçme tekniği daha uygun olacaktır. Bu durum özellikle kontak direnci numune direncine oranla yüksek olan iyi iletkenlerin ve yarıiletkenlerin öz direncinin belirlenmesinde ortaya çıkar. Dört nokta d.c. elektriksel iletkenlik ölçme tekniğinde kullanılan kontaktların dirençleri ölçümde hesaba girmez ve hesaplanan değer sadece numunenin öz direncidir.

Bu amaçla kurulan düzenekte kontaktlardan ikisi numune üzerinden akan akımı ölçmek için, ikisi ise herhangi iki nokta arasındaki potansiyel farkı ölçmek için kullanılır (Şekil 2.10). Şekil 2.10’da görüldüğü gibi 1.ve 4. problemlerden akım ve 2.ve 3. problemlerden ise potansiyel fark ayrı ayrı ölçüldüğü için İki nokta iletkenlik ölçüm tekniğindeki gibi kontak dirençleri ölçüme doğrudan dahil olmaz. Yine bu sistemde de kontak direnci söz konusudur ama ölçümün sonucunu çok az etkileyeceğinden ihmal edilebilir.



Şekil 2.10 Dört Nokta D.C. Elektriksel İletkenlik Ölçüm Tekniği.

Bu ölçüm tekniğinde özdirenç denklemi yukarıda verilenden farklı olmamakla beraber aşağıdaki şekildedir.

$$\rho = \frac{V_{23}}{I_{14}} \cdot G \quad (2.8)$$

Kontakların aynı doğrultuda dizilmeleri en avantajlı ölçüm şekli olacaktır. Bu durumda G faktörünün belirlenmesi ve hesabı daha sadedir. Burada s ardışık kontaklar arası mesafedir (Şekil 2.10). Böyle bir ölçüm düzeneğinde yukarıda yer alan ρ özdirenç denklemindeki G katsayısı numune geometrisi, kontakların numune üzerindeki konumuna ve kontaklar arası s mesafesine bağlıdır. Uygulamada genel olarak yapılan kontak dizilişi $s_{12} = s_{23} = s_{34} = s$ olan eşit aralıklı düzendir.

2.4.3. Bi_2O_3 ve Polimorflarında İyonik İletkenlik

$\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ oda sıcaklığında p-tip iletkenlik gösterir ve elektronik iletkenidir. Faz dönüşümü ile birlikte, yaklaşık olarak 550°C sıcaklık ve oksijen kısmi basıncı 1.3×10^{-5} atm altında ya da 650°C üzerinde n-tip iletkenliğe geçer. α -faz baskın olarak $400\text{-}729^\circ\text{C}$ arasında elektronik iletkenlik gösterir. $650\text{-}729^\circ\text{C}$ arasında O^{2-} iyonları boşluğu hızla artmaya başlar. 730°C civarında kübik faza geçince yalnızca iyonik iletkenlik göstermeye başlar.

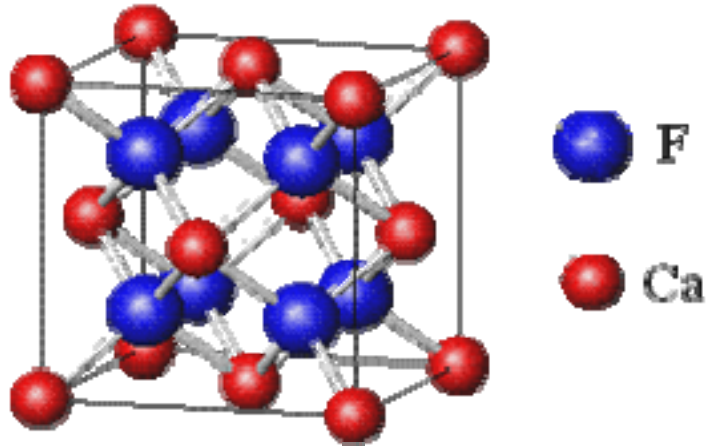
Erimiş Bi_2O_3 için de iletkenlik mekanizması baskın olarak iyoniktir. β , γ , δ fazlardaki iletkenlik baskın olarak iyoniktir. Oksijen iyonları mobil yük taşıyıcılarıdır. Oksijen örgü kusuru içeren δ - Bi_2O_3 fazdaki iyonik iletkenlik diğer üç fazdan daha yüksektir. α -faz baskın olarak 400-729°C arasında elektronik iletkenlik gösterir ve yüklü boşluklar (holler) ana yük taşıyıcılarıdır. Saf β - Bi_2O_3 yüksek sıcaklıkta hızlı iyonik iletkenlik gösterdiği daha önce Harwig ve Gerards (1979) tarafından bildirilmiştir. δ - Bi_2O_3 ortalama bir basınç altında elektron yoğunluğu, boşluk (hole) yoğunluğundan daha küçüktür ve ayrıca bu fazda p-tip iletkenlik n-tip iletkenliğin üzerinde baskındır. δ - Bi_2O_3 karışık iletkenlik gösterir ancak yüksek sıcaklıkta oksijen iyonları en büyük yük taşıyıcılarıdır. δ - Bi_2O_3 genel formülü $\text{Bi}^{3+}\text{O}_{1,5}\square_{0,5}$ şeklindedir ve yapısında %25 oranında boş oksijen iyon boşlukları içerir. Bi_2O_3 içerisine yapılan katkıdan dolayı kristal yapıda meydana gelen oksijen kusurları, her üç faz da oksijen anyon iyonik elektriksel iletkenliğine yol açar. Bi_2O_3 polimorfları olan β - Bi_2O_3 (tetragonal), γ - Bi_2O_3 (bcc) ve δ - Bi_2O_3 (fcc) fazları O^{2-} iyonu elektriksel iletkenliği gösterir. Polimorflarda gözlenen bu özellik iletkenlik ölçümü ile karakterize edilebilir. Elektriksel iletkenlik kristal yapıdaki O^{2-} anyonu boşluk konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlı olarak değişir. O^{2-} boşluk konsantrasyonunu ise katkı maddesinin cinsi ve stokiometrik miktarı etkiler. Katkı maddesinin miktarı arttıkça kristaldeki örgü kusuru ve boşluk konsantrasyonu artacağından iletkenlik de artması beklenir. Aynı zamanda tanecik boyutları ve ortamın O_2 kısmi basıncı da elektriksel iletkenlik üzerinde rol oynamaktadır [1,11,16,18,20,21,27,28,31,37-51].

Bi_2O_3 içindeki oksijen boşlukları sıcaklığın artması ile artan bir değerle komşu oksijen iyonları tarafından doldurulurlar. Alt örgüdeki boş anyon örgü noktalarına dolu noktalardan atlayan oksijen iyonlarının ayrıldıkları eski örgü yerlerinde yeni oksijen boşlukları oluşur. Fakat sıcaklıktaki artış kristaldeki örgü boşluklarının sayısını artırmaz. Sıcaklığın artmasıyla iletkenliğin artması, sıcakla artan iyonik mobilite ile ilgilidir. Düşük sıcaklıkta kristal yapıda oksijen boşluklarının var olmasına rağmen (200°C altında) anyonların termal enerjisi anyonlardan daha düşük enerji durumlarının dışına atlamaları için yeterince yüksek değildir. Bu sebeple sıcaklık artışı ile sisteme verilen termal enerji O^{2-} iyonlarının harekete geçmeleri (termal titreşim yapmaları) ve komşu örgü boşluklarına göç etmeleri için harcanır [49].

Bi_2O_3 dışında başka yalıtkanlarda da benzer katkılama yolu ile kararlı hale getirilmiş ve iyonik iletkenlik gösteren bileşikler de araştırılmıştır [52–57]. Bütün bu çalışmalar içinde daha düşük sıcaklıkta daha yüksek iletkenlik gösteren malzemelerin geliştirilmesi ana amaç olmuştur. Ayrıca Bi_2O_3 polimorflarının aynı amaç için kullanılan diğer malzemelere oranla daha yüksek elektriksel iletkenlik gösteriyor olması Bi_2O_3 üzerine yapılan çalışmaların öneminin gün geçtikçe artmasına sebep olmuştur.

Bi_2O_3 'e ait oksijenlerin göstermiş olduğu iyonik iletkenlikte üç farklı model kabul görmektedir. Bunlar Sillen, Gattow ve Willis modelleridir. $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ fcc ve $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ tetragonal yapı, örgü yapısı bakımından Florit (CaF_2) yapının bozulmuş biçimi ile aynıdır. Bu iki faz birbirine benzer kristal düzenine sahiptir. Tetragonal $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ bileşiğinin kristalindeki Bi ve O iyonlarının örgüdeki yerleşim düzenleri $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ kristalindeki düzen ile benzer olduğu bildirilmiştir. Çok az incelenmiş olmasına karşılık tetragonal yapının atomlarının hücre düzeni fcc $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ benzerliğinden yararlanılarak açıklanır.

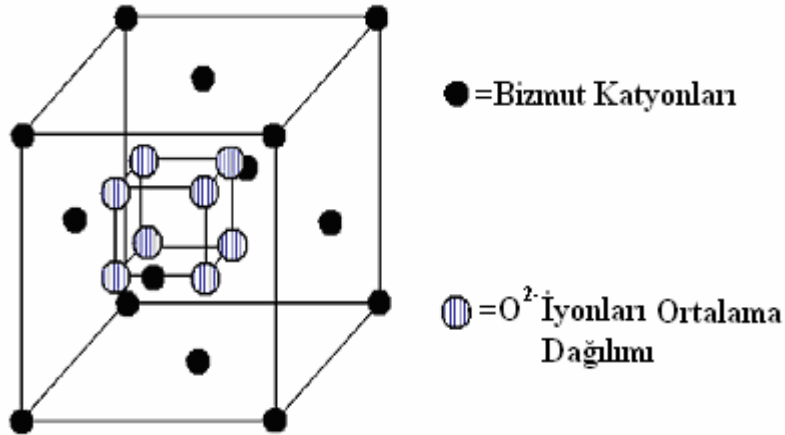
Bazı kristal yapılar doğada çok bulunur ve bu yapılara doğada en yaygın olarak bulunan bileşiğinin ismi verilir. Florit yapı okside elektrolit sınıfının en fazla çalışılan ve bilinen yapısıdır [11,14,21,32,46,58]. Florit yapıda tüm örgü noktaları doludur ve kübiktir. Bozulmuş Florit yapı ise yapının altörgüsündeki bazı noktalar boştur ve örgüde iyon eksikliğinden ileri gelen kusur vardır. Aşağıda görülen Florit yapıda köşelerde ve yüzeylerde toplam 4 adet Ca atomu, dörtgen prizma biçimindeki altörgüde ise 8 adet F atomu dizilidir.



Şekil.2.11 Florit (CaF_2) Yapı Modeli.

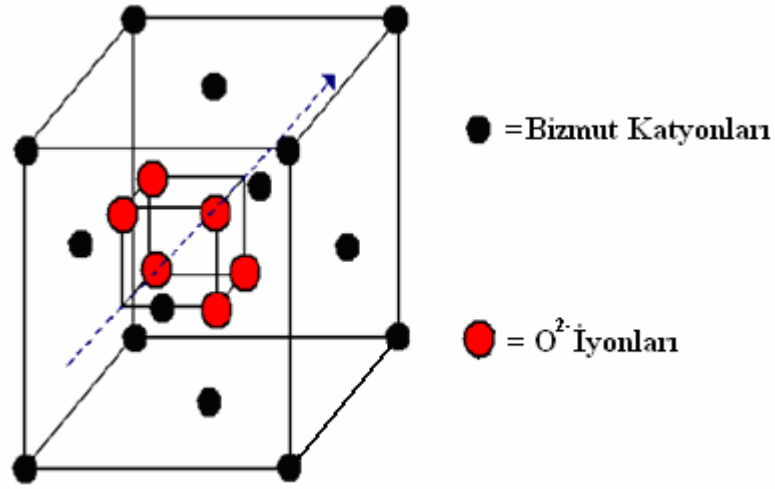
Bu yapı Bi_2O_3 için düşünülduğünde ise bu yapının yine köşelerinde toplam 8 adet Bi atomuna karşılık alt-örgüye 6 adet O atomu yerleşmiştir. 2 örgü noktası ise boştur. Bu yapı bozuk Florit yapı olarak adlandırılır. Alt-örgüdeki bu oksijen atomlarının tam yerleri bakımından kristal örgü yapısını açıklayan birkaç model günümüzde de hala tartışılmaktadır. Bunlardan önemli bazıları; Sillen, Gattow ve Willis modelleridir. Bu modellerden hangisinin kesin en geçerli olduğu ile ilgili herhangi bir bilgi yoktur. Modellerde Bi^{3+} kationlarının kristal örgüye yerleşimleri bakımından bir fark yoktur. Buna karşın O^{2-} anyonlarının yerleşimleri bakımından görüş ayrılıkları vardır. Bu modellerden Gattow modelinin fcc (δ) ve tetragonal (β) Bi_2O_3 için çok daha uygun bir model olduğu bilinmektedir [1,5,14,15,58,59].

Şekil.2.12’de görülen Gattow modelinde O^{2-} iyonlarının yer aldığı her bir anyon alt örgü noktaları 8c olarak adlandırılan tetrahedral örgü noktalarıdır. Bu tetrahedral noktaların %75’i eşdeğer olasılıkla ve rasgele olarak O^{2-} iyonları tarafından işgal edilmiş, %25’i ise boş O^{2-} iyon noktalarıdır. Bu nedenle yapıda 8c örgü noktalarında örgü kusuru bulunur. Bu model oksijen alt örgüsünün düzensiz olduğunu belirtir ve yüksek iyonik iletkenliğin de açıklanmasını sağlar [51,59].



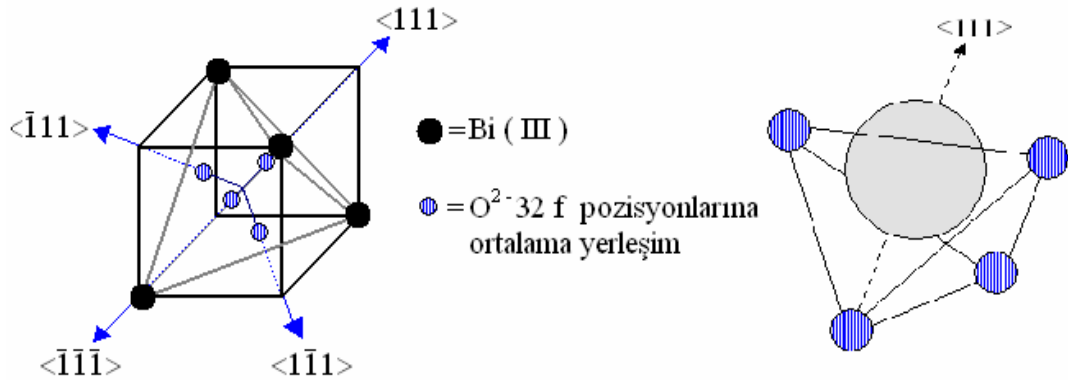
Şekil 2.12 Gattow Modeli’ne Göre BiO' ’in Bozuk Florit Tipi Kristal Yapı.

Şekil 2.13’de görülen Sillen modelinde ise aynı atom düzeni geçerlidir ancak O^{2-} iyonlarının rast gele değil de sabit belirli noktalarda bulunduğu, oksijen alt örgüsünün $\langle 111 \rangle$ doğrultusunda ve düzenli olduğunu belirtir. Ancak bu durum yüksek sıcaklıkta düzensiz örgü haline geçişi ve iyonik iletkenliğin artışı açıklamada yetersiz kalır [59].



Şekil 2.13 Sillen Modeli'ne Göre BiO'in Bozuk Florit Tipi Kristal Yapı.

Şekil 2.14 Willis Modelinde ise oksijen iyonları kristal yapı içerisinde 32f olarak tarif edilen boşluklardan hareket ederek yapı içerisinden iletilir. Kısaca tüm bu modellerde oksijen boşluklarının yeri ve iletkenliğin yönü farklı bir şekilde gösterilmiştir.



Şekil 2.14 Willis Modeli'ne Göre BiO'in Bozuk Florit Tipi Kristal Yapı.

2.4.4. Dört Nokta D.C. Elektriksel İletkenlik Ölçüm Metodunda Kullanılan Cihazlar ve Uygulanışı

Ho_2O_3 katkılanarak elde edilmiş $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ toz numunelerin elektriksel iletkenlikleri four-probe DC iletkenlik ölçüm tekniği ile ölçüldü. Bütün ölçüm DAQ (Data Acquisition) kontrol sistemi ile yapıldı. Bu sistem PC, IEEE-488.2 Bus, Interface kart, scanner kartlı multimetre, programlanabilir güç kaynağı(sourcemetre) ve bu amaç için yazılmış bilgisayar programlardan oluşmaktadır. Bütün cihazlar GPIB protokolünü destekleyen uygun portlara sahiptir. Kontaklar 0.5 mm çaplı platin teller numune üzerine temas

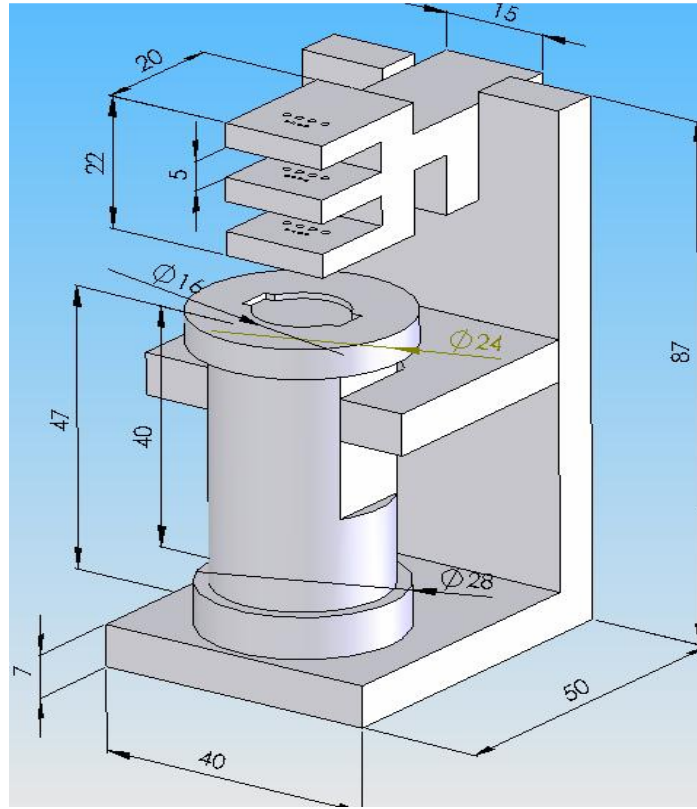
edecek şekilde yerleştirildi. Bu yöntem temas noktasındaki direnci olabilecek en aza indirmeyi sağlayan ve literatürde karşılaşılan en iyi yöntemdir.

Toz numuneler 13 mm çaplı tabletler şeklinde 10 ton basınç altında ve yaklaşık 1mm kalınlığında çelik kalıpta preslendi. Bu işlem Şekil 2.15'teki Specac marka pres makinası ile gerçekleştirildi. Paletler 10s ve 600°C sıcaklıkta kül fırında sinterlendi. Sinterleme sonucunda tabletler daha sert duruma getirilmiş, safsızlıklardan arındırılmış ve grain oluşumları sağlanmış oldu. Yeniden kristallenme nedeniyle az miktarda renk değişimi de gözlemlendi.



Şekil 2.15 Hidrolik Pres Makinesi.

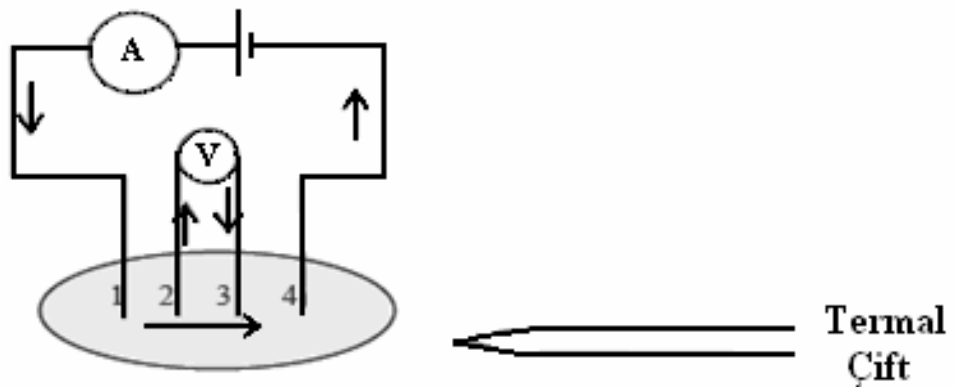
Bu tabletler daha sonra iletkenlik ölçümü için özel olarak tasarladığımız Şekil 2.16'da gösterilen yüksek ısıya dayanıklı (1500°C) ve yüksek sıcaklıkta iletkenlik göstermeyen alüminadan yapılmış iletkenlik ölçüm kitine yerleştirilerek iletkenlikleri ölçüldü.



Şekil 2.16 İletkenlik Ölçüm Kiti.

Güç kaynağı olarak Keithley 2400, data eldesi için de Keithley 7700 Scanner kart içeren Keithley 2700 multimetre, dataların bilgisayara aktarılması ve cihazların kontrolü için ise Keithley 488.2 Interface kart kullanıldı [60].

Dört nokta d.c. elektriksel iletkenlik ölçüm tekniği çalışma prensibi Şekil 2.17’te gösterilmektedir.



Şekil 2.17 Dört Nokta D.C. Elektriksel İletkenlik Ölçüm Tekniği Çalışma Prensibi.

Burada I akımı ve V voltajı multimetreden okunur. Termal çift ise o anki numunenin sıcaklığı belirler. I akışı her durumda palet üzerinde 1. kontakta 4. kontakta doğrudur. Akım geçişi esnasındaki numune üzerine düşen gerilim 2. ve 3. kontaklardan okunur. Burada elektriksel iletkenlik aşağıdaki denklem ile hesaplanmıştır.

$$\sigma_T = \frac{I}{V} \cdot \frac{1}{G} \quad (2.9)$$

Burada I; Numuneden Geçen Akım (A),

V; Numune Üzerinde Gözlenen Potansiyel Fark (V),

G; Geometrik Düzeltme Faktörü (cm),

Bi₂O₃ temelli bileşiklerin oda sıcaklığındaki direnci GΩ (gigaohm) mertebesinde görülmüştür. Nanoamper mertebesinde gerçekleşen bu akım değerleri ise ancak çok hassas dijital multimetre ile gözlenebilir. Kullanılan multimetrenin iç direncinin sonsuza yakın olması numune direncinden de büyük olmasını gerektirir. Multimetrenin bu özelliği sayesinde akım multimetre devredeyken numunenin üzerinden geçmek durumunda kalacaktır.

2.5.5. Aktivasyon Enerjilerinin Hesaplanması

Elektronlar ve anyonlar negatif yük, elektron boşlukları ve katyonlar ise pozitif yük taşıyıcılarıdır. Bu yük taşıyıcılara ait iletkenlik denklemi Arrhenius eşitliği ile verilir [28,52,61,62].

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{\frac{-E_a}{R.T}} \quad (2.10)$$

Burada σ iletkenlik σ_0 0 Kelvin'deki iletkenlik değeridir. İletkenlik denklemindeki R ideal gaz sabiti olup değeri $8,63 \times 10^{-5}$ eV. K⁻¹.atom⁻¹ dir. Yine iletkenlik denklemindeki E_a gösterimi aktivasyon enerjisi olarak tanımlanır. Bu iletkenlik mekanizmasında örgüdeki iyonlar buldukları örgü noktalarından boş olan başka konumlara göç ederek zıplama (atlama, hopping, jumping) iletkenlik mekanizması yoluyla iletkenlik meydana getirirler. Bu durumda burada tanımlanan aktivasyon enerjisi, iyonların hareketi ile meydana gelen bu iyonik iletkenlik mekanizmasında iyonların örgüde buldukları

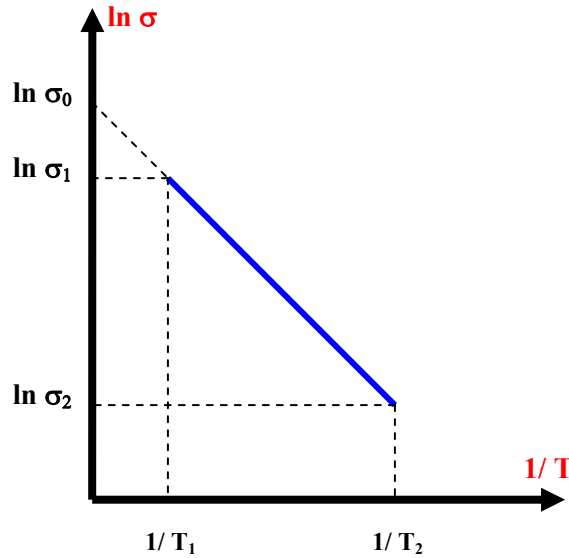
konumdan ayrılıp boş olan başka bir konuma geçmeleri için ihtiyaç duydukları eşik enerjisidir. Daha önce verilen iletkenlik denkleminde aktivasyon enerjisi belirlenebilir [49,61,62].

$$\ln(\sigma) = -\left(\frac{E_a}{R}\right) \cdot \frac{1}{T} + \ln \sigma_0 \quad (2.11)$$

denklemleri düzenlenirse;

$$\ln\left(\frac{\sigma_1}{\sigma_2}\right) = -\left(\frac{E_a}{R}\right) \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \quad (2.12)$$

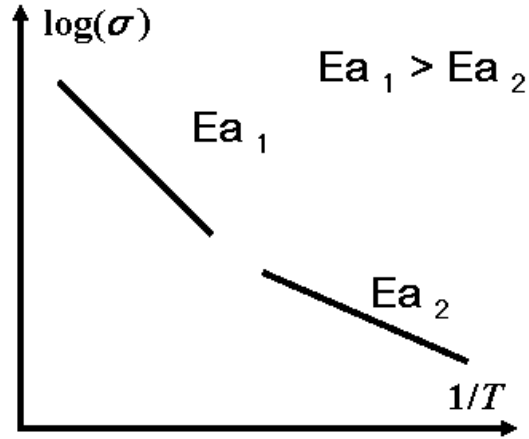
elde edilir. Bu denklemden iletkenlik değişimi deneysel metotlarla elde edilir. Elde edilecek verilerle çizilecek $\left(\ln(\sigma) - \frac{1}{T}\right)$ grafiği Şekil 2.18'deki gibidir.



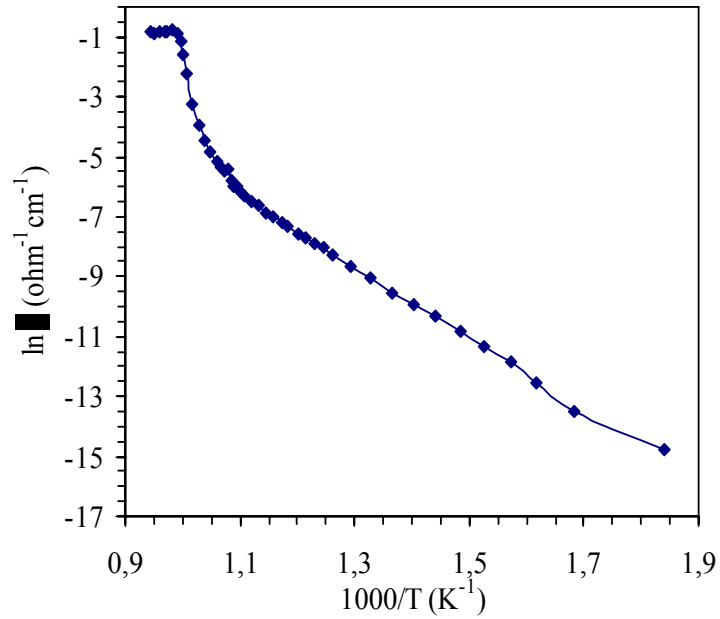
Şekil 2.18 $\left(\ln(\sigma) - \frac{1}{T}\right)$ Grafiği.

Bu hesaplama da T_1 ve T_2 sıcaklıkları mutlak (K) sıcaklık cinsinden olup numunenin ölçülen sıcaklık aralığıdır. σ_1 ve σ_2 ise bu sıcaklık değerlerine ait iletkenlik miktarlarıdır. İletkenlik ise genellikle $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ birimi ile verilir. Elde edilen aktivasyon enerjisi değeri eV cinsindedir.

Aktivasyon enerjisinin sabit olması, sabit olduğu sıcaklık aralığında iletkenlik mekanizmasının aynı kaldığını gösterir. İletkenlik mekanizması değişince enerji değeri de değişiklik gösterir. İletkenlik mekanizmasının değişimi de kristal yapısının ve taşıyıcı yüklerinin cinsinin değişmesi gibi etkilere işaret eder.



Şekil 2.19 İki Bölge $\left(\ln(\sigma) - \frac{1}{T}\right)$ Grafiği.



Şekil 2.20 % 8 Mol Ho_2O_3 Katkılı $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 'in (800°C , 24s) Elektriksel İletkenliği.

Oksijen iyonik iletkenliğine sahip malzemelerin Arrhenius eğrilerine ait yapılan çalışmalarda, bu malzemelerin Arrhenius eğrilerinin iki bölge olduğu yaygın olarak bilinen davranıştır [1,16,37,42]. Eğri belirli bir sıcaklık bölgesi aralığında düzenli bir artış seyri gösterir ve kritik bir sıcaklıkta ani bir zıplama yaparak yüksek bir iletkenlik gösterir ve bu noktadan itibaren sabit bir eğim gösterir. İletkenlik eğrisindeki kırılmanın oluştuğu bu sıcaklık civarında faz dönüşümünün gerçekleştiği bildirilmiştir. Bu durum Şekil 2.19 ve Şekil 2.20'deki grafiklerde gösterilebilir.

2.5. Termal Analiz

2.5.1. Termal Analiz Yöntemleri

Termal Analiz Yöntemi, kontrollü bir sıcaklık değişimine tabi tutulan maddede meydana gelen fiziksel ve kimyasal değişimlerin ölçülmesidir. Bilinen termal analiz yöntemleri Tablo 2.2 de bir arada görülmektedir.

Tablo 2.3 Termal Analiz Yöntemleri

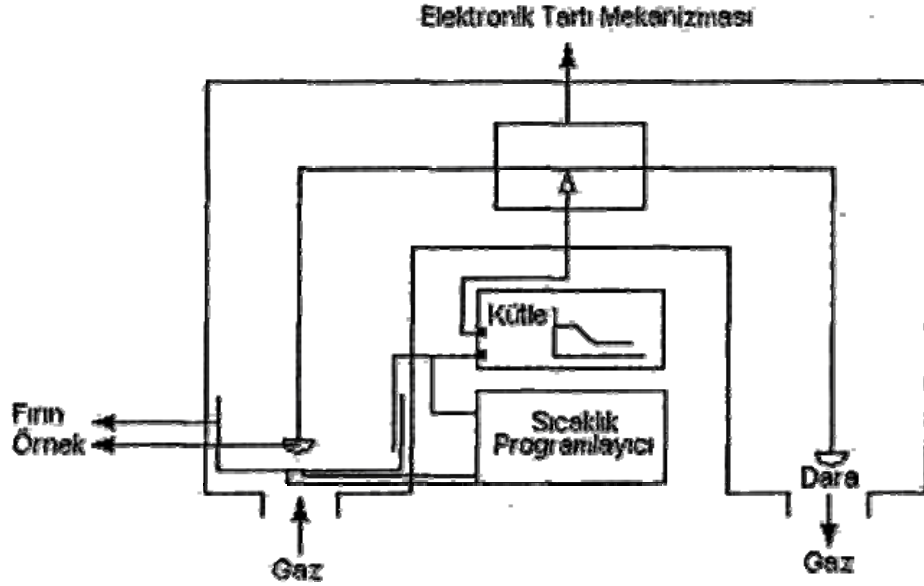
Özellik	Yöntem	Kısaltması
Kütle	Termogravimetri	TG
	Derivatif Termogravimetri	DTG
Sıcaklık	Diferansiyel Termal Analiz	DTA
Entalpi	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri	DSC
Boyut	Termodilatometri	
Mekanik Özellikler	Termomekanometri	TMA
	Dinamik Mekanik Analiz	DMA
Optik Özellikler	Termooptometri veya Termomikroskopi	
Magnetik Özellikler	Termomagnetometri	TM
Elektriksel Özellikler	Termoelektrometri	
Akustik Özellikler	Termosonometri ve Termoakustometri	TS
Radyoaktif Gaz Yayılımı	Çıkan Gaz Termal Analizi	ETA
Tanecik Yayılımı	Termopartikül Analiz	TPA

Bahsedilen bu yöntemlerle ilgili araçlar “Yayılan Gaz Analiz Aletine (Evolved Gas Analyser. EGA) bağlanarak aynı anda örnek maddenin birkaç özelliği birden incelenebilmektedir [63].

2.5.2. Termogravimetri (TG)

Termogravimetri Yöntemi, örnek maddenin kütesinin sıcaklıkla değişiminin, termik terazi kullanılarak ölçülmesi tekniğine dayanır. Alet, sıcaklık kontrol ünitesi, fırın, ve

uygun bir elektronik mikro terazinin bileşiminden oluşur. Terazi kısmı, istenilen gaz atmosferinde çalışacak şekilde düzenlenebilir (Şekil 2.21).



Şekil 2.21 Termik Terazi Diyagramı.

Birkaç tip terazi mekanizması vardır. Bunlar ışıklı, yaylı, dirsekli, destekli ve bükülmeli terazilerdir. Sıfır-nokta (Null-point) tartım mekanizması, TG sisteminde tercih edilen bir yöntemdir. Bu alette değişik sensörler kullanılır. Bu yöntemde, terazi ışığının yolunu açıp kapayan bir mekanizma vardır. Kesici bir plaka, lamba ile fotocell arasındaki ışık yolunu kısmen kapatır. Fotocell üzerindeki ışık şiddetinin değeri değiştirilerek terazinin sıfır-nokta (Null-point) ayarlaması yapılır. Işık şiddetinin değişiminden de, kütledeki değişim ölçülmüş olur. Bu düzenleme elektromagnetiktir. Terazinin hassasiyeti 1,00-1000 mg aralığındadır. Çıkan sinyallerin türevi alınarak derivatif termogravimetrik (DTG) eğrileri elde edilir. Terazi kısmı, düşük basınçtan ($<10^{-4}$ Pa), yüksek basınçtan (>3000 kPa), yükseltgen ve indirgen gazlardan etkilenmemesi için, cam veya metalden yapılmıştır. İzotermal koşullarda, TG çalışmalarından katıların bozunum kinetikleri de bulunabilir. Bozunma çalışmalarında bazı özel problemlerle de karşılaşılabilir. Çünkü birçok bozunma tepkimesi tersinirdir. Bu nedenle çalışmalarda dikkatli bir çevre kontrolü gerekir. Bu da sıcaklık kontrolünü ve ölçümünü güçleştirir. Bu problemin üstesinden gelmek için kuartz kristal terazi kullanımı tercih edilir.

Termogravimetri’de en yaygın kullanılan üç ana ısıtma pozisyonu vardır. Bunlar; yatay düzenleme, dikey düzenleme ve asılı düzenlemedir. TG’deki ısıtma sistemi normal elektrikli rezistans ısıtıcıdan oluşur. Eğer analiz yapılacak örneğin iletkenliği düşük ise ısıtmalar yüksek sıcaklıktaki fırınlarda yapılabilir. Ayrıca alternatif olarak IR ve mikro dalga yayıcıları kullanılabilir. IR ile ısıtmada birkaç tane halojen lambadan yayılan ışık eliptik ya da parabolik yansıtıcılarla örnek üzerine odaklanır ve bu şekilde 1400 °C/dak üzerinde sıcaklık elde edilebilir. Isıtma hızı 1000 °C/dak’dır ve sıcaklık $\pm 0,5$ °C hassasiyetle kontrol edilebilir [64,65].

Ölçüm esnasında örnekler küçük kaplara koyularak açılması önlenmiş bir sistemde ısıtılabilir. O zaman örnek maddenin bozunmasından açığa çıkan, gazlarla özel bir atmosfer oluşur ve bu gazlar, duruma göre tepkimeyi yavaşlatır ya da hızlandırır. Ayrıca, örnek maddeler, normal atmosfer basıncında, ya durgun atmosferde ya da bir kompresörle hava üfleterek elde edilen dinamik bir atmosferde ısıtılabilir. Bu gaz akışının bazı avantajları vardır. Bunlar;

- 1) Tartım mekanizması üzerindeki tepkime ürünlerinin yapışıp kalması önlenmiş olur.
- 2) Aşındırıcı, paslandırıcı ürünler hızla dışarı atılmış olur.
- 3) İkincil reaksiyonlar azaltılmış olur.
- 4) Terazinin diğer kısımlarının soğutulması sağlanmış olur.

Fakat yine de terazi mekanizması bu gaz akışından etkilenmemelidir. Ayrıca, bu sistemde inert gaz kullanılırsa terazi mekanizması korunmuş olur. Yaklaşık 20 kPa basıncın üzerinde, TG’de ki gürültü düzeyi, sıcaklığın artması ile artar [66]. Kullanılan taşıyıcı gazın yoğun olması halinde, yüksek sıcaklıkta, yüksek basınç, sıcak bölge üzerinde gürültü oluşturuucu etki yapar. Gazın akış hızının değiştirilmesi gürültü düzeyini çok fazla değiştirmez; fakat ağırlığın sıfırlanmasını değiştirebilir. Gürültü düzeyi, yoğunluğu daha az gazlar, örneğin helyum kullanılarak da azaltılabilir.

Örnek kabı küçük ve inert materyalden yapılmalıdır. Buna rağmen, Platin kaplar bazı tepkimelerde katalizör görevi yapabilir. Örnekler, örnek kaplarına homojen olarak koyulmalıdır. Aksi halde örnek, sıcaklığa bağlı olarak farklı davranışlar gösterebilir. Yüzeyin pürüzlü oluşu çok farklı sonuçlar elde edilmesine neden olabilir. Örneğin, bir

katının tek kristali ile aynı katının toz halinin sıcaklığa karşı davranışları çok farklıdır. Bu fiziki farklılık, maddenin kimyasal etkinliğini de değiştirebilir.

Kullanılan örnek miktarı artırılırsa bazı problemler ortaya çıkabilir. Örneğin, maddenin kendini soğutması veya ısıtması şeklinde tepkimeler olabilir. Ayrıca, açığa çıkacak gazın ortamdaki ayrılması ya da bir başka gazın örneğe girmesi zorlaşır. Örnek madde homojen değilse veya büyük parçalar halinde ise (kömür, mineral gibi) madde miktarı mümkün olduğu kadar az olmalıdır. Örnek miktarının az olması patlama gibi olayların da meydana gelmesini önlemiş olur. Örnek mümkünse toz haline getirilmiş ve kabın içine düzgün bir şekilde yayılmış olmalıdır.

Örnek sıcaklığı (T_s), genellikle fırın sıcaklığından (T_f) daha düşüktür. Isı transferindeki gecikme ($T_f - T_s$), operasyon koşullarına bağlı olarak 30°C kadar olabilir. Operasyonun, vakumda, hızlı gaz akışında veya yüksek ısıtma hızında yapılması halinde gecikme gözlenir. Sıcaklık ölçümü genellikle termal çiftle yapılır; örnek ve fırın sıcaklıklarının iki ayrı termal çiftle kontrol edilmesi önerilir. Dikkatli ölçümlerde bile T_s sıcaklığı doğru olarak saptanmayabilir. Yavaş ısı transferi, kendi kendine ısınma (self-heating) ya da kendi kendine soğumaya (self-cooling) sebep olabilir. Bu durum örnek miktarı fazla olduğunda gözlenir.

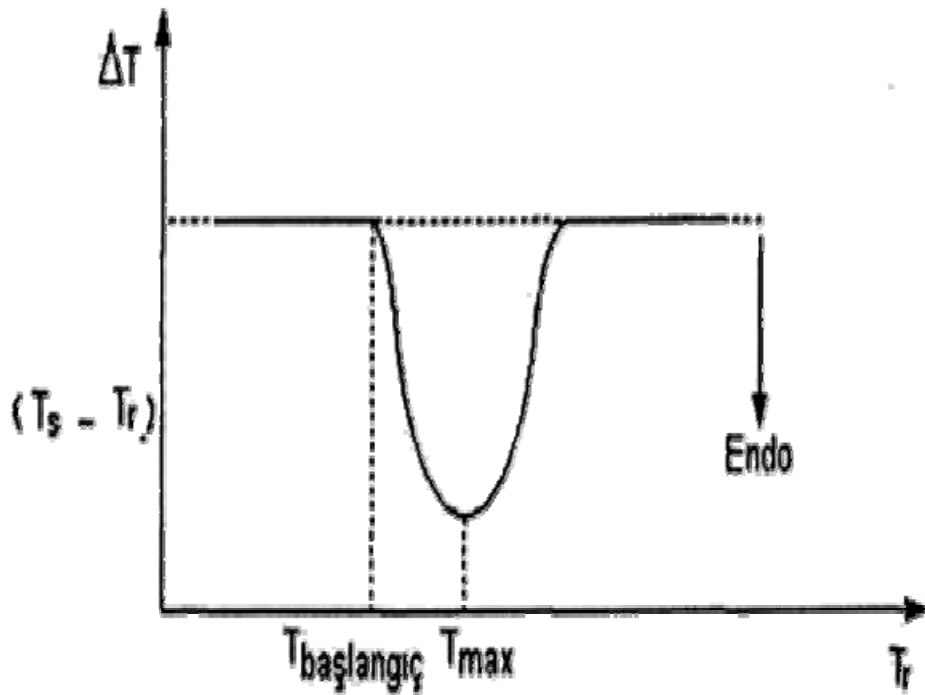
Sıcaklığın kontrolünde yaygın olarak tam-otomatik sıcaklık kontrol edicileri kullanılır. Sıcaklık sensörleri ya Platin rezistanslı termometre ya da termal çiftlerdir. Isıtma hızı dakikada derece olarak verilir (10 °C/dak gibi).

2.5.3. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

DTA en basit ve en yaygın kullanılan termal analiz yöntemidir. Referans ve örnek maddeler arasındaki sıcaklık farkı (ΔT), belirtilen maddelerin aynı sıcaklıkta ısıtılması sırasında kaydedilir.

Termal olaylar boyunca sıcaklık sinyalleri farkından emin olabilmek için düşük iletkenliğe sahip kaplar seçilir. Erime gibi ΔH 'ın pozitif olduğu endotermik termal olaylarda, örneğin T_s sıcaklığı, referansın T_r sıcaklığından geri kalır. Termal çiftlerden alınan çıktılar $\Delta T (T_s - T_r)$ olarak grafiğe geçirilir ($T_r \cong T_f$) (Şekil 2.22). Eğer ΔH

negatif ise, oksidasyon olaylarında olduğu gibi, reaksiyon ekzotermiktir. ΔT değeri, $T_s - T_r$ veya $T_r - T_s$ olarak seçilebilir. ΔT değerinin $T_s - T_r$ olarak seçilmesi halinde, endotermik pikler aşağıya yönelir ve bu pikler “Endoterm” olarak adlandırılır. Ekzotermik piklerin yönelimi ise yukarı doğrudur. Pik genliğinin maksimum noktasının sıcaklığına T_{max} denir. T_{max} , çoğu zaman, ısıtma hızı ϕ 'ye, termal çiftlerin pozisyonuna ve örnek miktarına bağlıdır. Endo ya da ekzotermik pik altındaki alan, entalpi değişiminin değeri ile ilgilidir [67].



Şekil 2.22 DTA Eğrisi.

DTA ölçümlerinde örnek ve referans maddeler silindirik platin, teflon veya silika kaplara koyulur. Mikrodalga için absorpsiyon katsayısı ve örnek türü sıcaklıkla değişir. Bu nedenle uygun referans maddesini bulmak zordur. Klasik DTA çalışmalarında Al_2O_3 veya TiO_2 gibi saf, yüksek absorpsiyon katsayısına sahip maddeler kullanılır, referans maddesi örnek içerisine karıştırılarak da analiz yapılabilmektedir.

Referans maddeleri aşağıdaki özellikleri taşımalıdır:

- 1) Çalışılan sıcaklık aralığında termal olaylara maruz kalmamalıdır.
- 2) Örnek kabı veya termal çiftle tepkimeye girmemelidir.
- 3) Termal iletkenliği ve ısı kapasitesi örneğe benzer olmalıdır.



Şekil 2.23 Termal Ölçümlerinde Kullanılan TG-DTA Ölçüm Sistemi.

Faz dönüşüm sıcaklıklarını belirlemek için Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde bulunan Şekil 2.23'teki DIAMOND TG/DTA-PERKİN ALMER Marka TG-DTA kullanıldı.

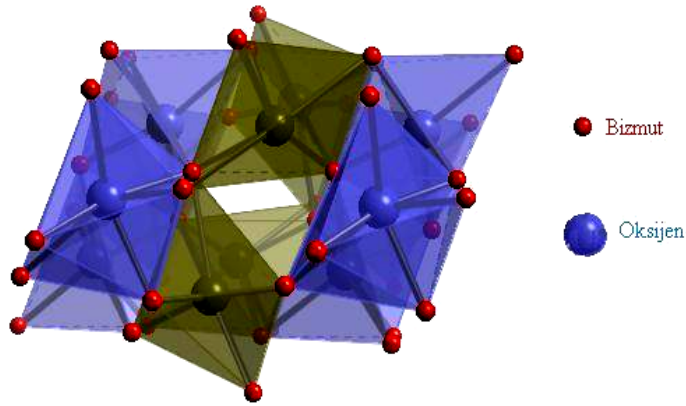
BÖLÜM 3

KULLANILAN KİMYASALLAR

3.1. Başlangıç Maddeleri

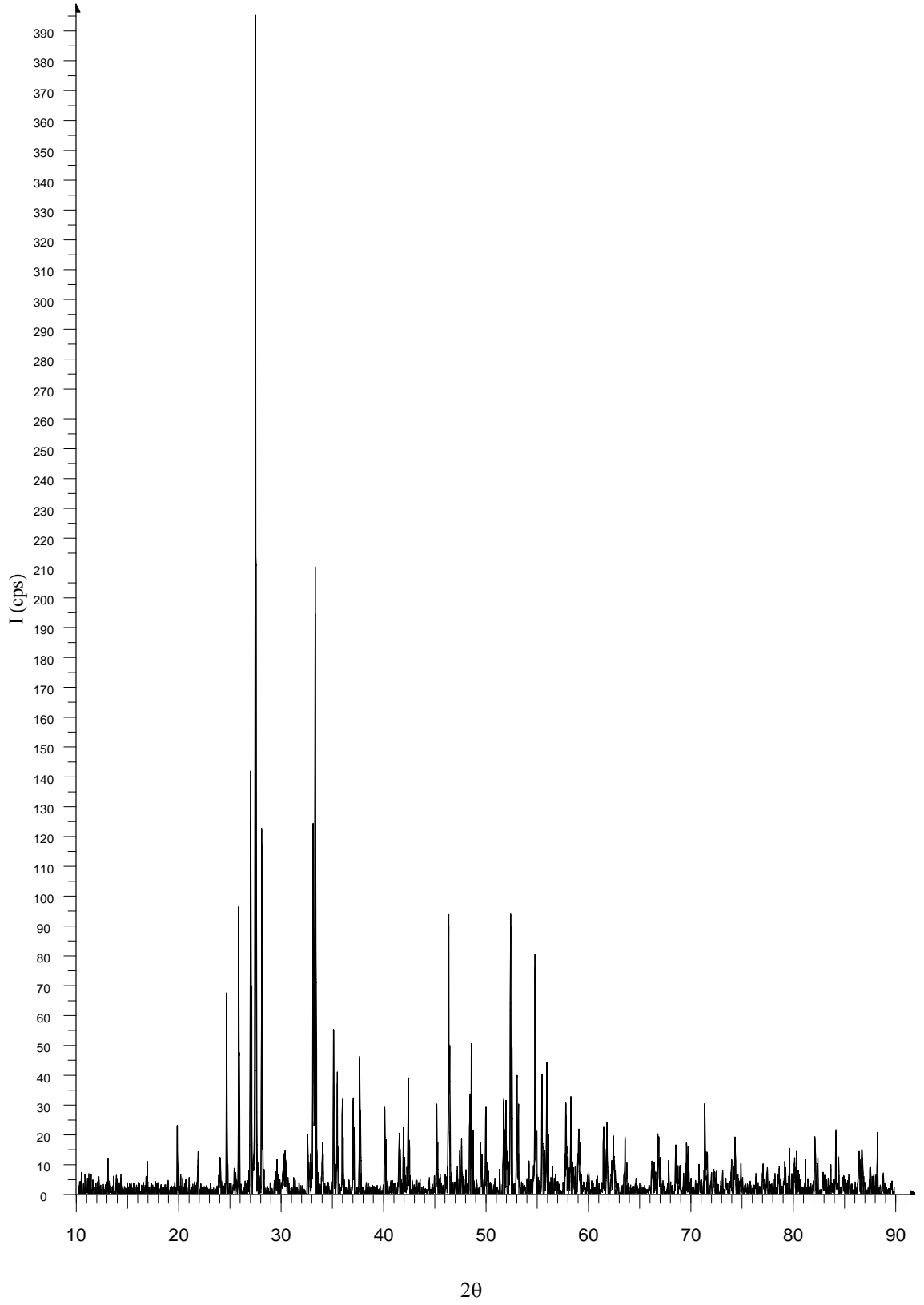
3.1.1. Bizmut Trioksit

5A grubu olan bizmutun atom numarası 83 ve kütle numarası 208.980 birimdir. 6.periyotta bulunur; metalik özellik göstermektedir. Elektronik konfigürasyonu $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$ 'dir. Bizmut bileşiklerinde +3 ve +5 yükseltgenme basamaklarında bulunur. Metalik bizmut rombohedral kristaller oluşturur. Bu metal açık gri renkli, sert ve kırılğan olup, ısıyı çok az iletir. Erime noktası $544.5^{\circ}C$, kaynama noktası $1560^{\circ}C$ ve $20^{\circ}C$ 'deki yoğunluğu 9.80 g/cm^3 'tür. Saf Bi_2O_3 'tin oda sıcaklığındaki kristal yapısı Şekil 3.1'dedir [68].



Şekil 3.1 Bi_2O_3 'tin Kristal Yapısı.

Çalışmada başlangıç maddesi olarak %99,9 saflıkta bizmut trioksit kullanıldı. Bizmut trioksit polimorf yapıda ve sarımsı bir tozdur. Zayıf bazik karakterli ve asitlerde iyi çözünür [68]. Bileşiğin erime noktası $825^{\circ}C$ ve yoğunluğu $8,9 \text{ g/ml}$ 'dir. Saf bizmut trioksitin ölçülen XRD toz deseni Şekil 3.2.'de görülmektedir.



Şekil 3.2 Saf Bi_2O_3 'in XRD Toz Deseni.

Bu toz deseninde elde edilen bilgilerle piklerin tamamı monoklinik kristal sisteminde indekslenmiştir. Monoklinik birim hücre tipine sahip bizmut trioksit, bileşiğin oda sıcaklığında kararlı olan fazı olup, α -Bi₂O₃ şeklinde gösterilmektedir. β -Bi₂O₃, δ -Bi₂O₃, γ -Bi₂O₃ modifikasyonları yüksek sıcaklıklarda oluşan oda sıcaklığında kararlı yapıya sahip olmayan yapılardır. Bu yapılar ancak α -Bi₂O₃ içine yabancı oksitlerin özel şartlar altında katı hal reaksiyonlarıyla katkılanmasıyla kararlı hale getirilebilmektedir.

Toz deseninin değerlendirilmesiyle elde edilen verilerin literatürden alınan verilerle uyum içinde olduğu görülmüştür. Toz deseninden elde edilen ve literatürden alınan veriler Tablo 3.1 görülmektedir.

Tablo 3.1 Saf α -Bi₂O₃ 'in XRD Toz Deseni Verileri

Nr	h k l	$2\Theta_{\text{göz}}$	$2\Theta_{\text{hes}}$	$d_{\text{göz}}[\text{Å}]$	$d_{\text{hes}}[\text{Å}]$	$d_{\text{lit}}[\text{Å}]$	I/I ₀
1	$\bar{1}$ 1 1	19.640	19.720	4.5160	4.4980	4.4980	2.0
2	0 2 2	21.680	21.760	4.0960	4.0830	4.0840	4.0
3	$\bar{1}$ 0 2	24.480	24.560	3.6340	3.6220	3.6220	3.0
4	0 0 2	25.680	25.760	3.4640	3.4560	3.4560	4.0
5	1 1 1	26.860	26.940	3.3170	3.3060	3.3100	9.0
6	$\bar{1}$ 2 0	27.340	27.380	3.2630	3.2530	3.2530	100.0
7	0 1 2	27.920	28.000	3.1920	3.1820	3.1840	6.0
8	$\bar{2}$ 1 1	32.420	32.500	2.7590	2.7520	2.7590	5.0
9	1 2 1	32.980	33.060	2.7130	2.7070	2.7080	16.0
10	2 0 0	33.180	33.260	2.6980	2.6910	2.6930	8.0
11	0 2 2	33.860	33.960	2.6450	2.6380	2.6380	3.0
12	$\bar{2}$ 1 2	34.960	35.040	2.2650	2.5590	2.5590	8.0
13	0 3 1	35.340	35.420	2.5380	2.5320	2.5320	3.0
14	1 0 2	35.840	35.920	2.5030	2.4980	2.4990	2.0
15	1 3 0	36.900	36.980	2.4340	2.4290	2.4290	7.0
16	1 1 2	37.540	37.640	2.3940	2.3890	2.3900	5.0
17	$\bar{2}$ 2 0	40.020	40.100	2.2510	2.2470	2.2440	3.0
18	$\bar{1}$ 3 2	41.380	41.460	2.1790	2.1760	2.1760	3.0
19	0 2 3	45.080	45.160	2.0100	2.0070	2.0060	3.0

Tablo 3,1'in Devamı

Nr	h k l	$2\Theta_{göz}$	$2\Theta_{hes}$	$d_{göz}[\text{Å}]$	$d_{hes}[\text{Å}]$	$d_{lit}[\text{Å}]$	I/I _o
20	0 4 1	46.260	46.340	1.9610	1.9580	1.9580	27.0
21	$\bar{1}$ 4 1	47.520	47.600	1.9120	1.9090	1.9100	4.0
22	$\bar{1}$ 0 4	48.520	48.600	1.8750	1.8720	1.8720	5.0
23	1 1 3	49.920	49.980	1.8250	1.8230	1.8240	1.0
24	2 1 2	51.680	51.740	1.7670	1.7650	1.7660	3.0
25	3 2 $\bar{2}$	52.320	52.380	1.7480	1.7450	1.7460	8.0
26	2 3 1	52.960	53.040	1.7270	1.7250	1.7280	6.0
27	$\bar{2}$ 4 1	54.740	54.800	1.6760	1.6740	1.6750	18.0
28	2 2 2	55.460	55.540	1.6550	1.6530	1.6540	3.0
29	3 2 0	55.860	55.940	1.6440	1.6420	1.6450	4.0
30	0 2 4	57.840	57.000	1.5930	1.5910	1.5920	4.0
31	3 1 1	59.020	59.080	1.5640	1.5620	1.5650	4.0
32	2 4 $\bar{3}$	61.420	61.480	1.5090	1.5070	1.5100	3.0
33	3 3 $\bar{3}$	61.840	61.840	1.5010	1.4990	1.5080	3.0
34	1 5 1	62.340	62.340	1.4900	1.4880	1.4890	3.0
35	2 1 3	63.500	63.580	1.4640	1.4620	1.4670	3.0
36	4 1 $\bar{1}$	66.240	66.320	1.4100	1.4080	1.4090	3.0
37	2 2 3	66.860	66.940	1.3980	1.3970	1.3970	4.0
38	1 5 $\bar{3}$	68.480	68.580	1.3690	1.3670	1.3680	5.0
39	0 6 0	68.860	68.940	1.3620	1.3610	1.3620	5.0
40	3 4 0	69.640	69.720	1.3490	1.3480	1.3480	4.0
41	1 6 $\bar{1}$	71.360	71.440	1.3220	1.3200	1.3200	7.0
42	1 6 $\bar{2}$	74.340	74.400	1.2750	1.2740	1.2760	3.0
43	1 1 $\bar{5}$	78.640	79.920	1.2160	1.2150	1.2170	4.4
44	3 5 $\bar{1}$	79.120	79.220	1.2100	1.2090	1.2090	1.0
45	1 6 $\bar{3}$	80.160	80.240	1.1960	1.1950	1.1950	2.0
46	4 4 $\bar{3}$	82.140	82.220	1.1730	1.1720	1.1710	5.0
47	4 4 $\bar{4}$	86.420	86.500	1.1250	1.1240	1.1240	2.0

Tablo 3.1'in Devamı

Nr	h k l	$2\Theta_{göz}$	$2\Theta_{hes}$	$d_{göz}[\text{Å}]$	$d_{hes}[\text{Å}]$	$d_{lit}[\text{Å}]$	I/I ₀
48	5 2 $\bar{3}$	86.760	86.840	1.1220	1.1210	-	1.0
49	3 6 $\bar{2}$	87.580	87.660	1.1130	1.1120	-	6.0

Birim Hücre Parametreleri:

Gözlenen değerler :

$$a=5.847 \pm 3.5 \times 10^{-3} [\text{Å}]$$

$$b=8.166 \pm 4.1 \times 10^{-3} [\text{Å}]$$

$$c=7.510 \pm 4.8 \times 10^{-3} [\text{Å}]$$

$$\beta=113.014 \pm 5.4 \times 10^{-3} [\text{Å}]$$

$$V=330.010 [\text{Å}^3]$$

$$\Delta\Theta=0.039 \pm [\text{Å}]$$

Literatür değerleri : [12,15,25]

$$a=5.850 [\text{Å}]$$

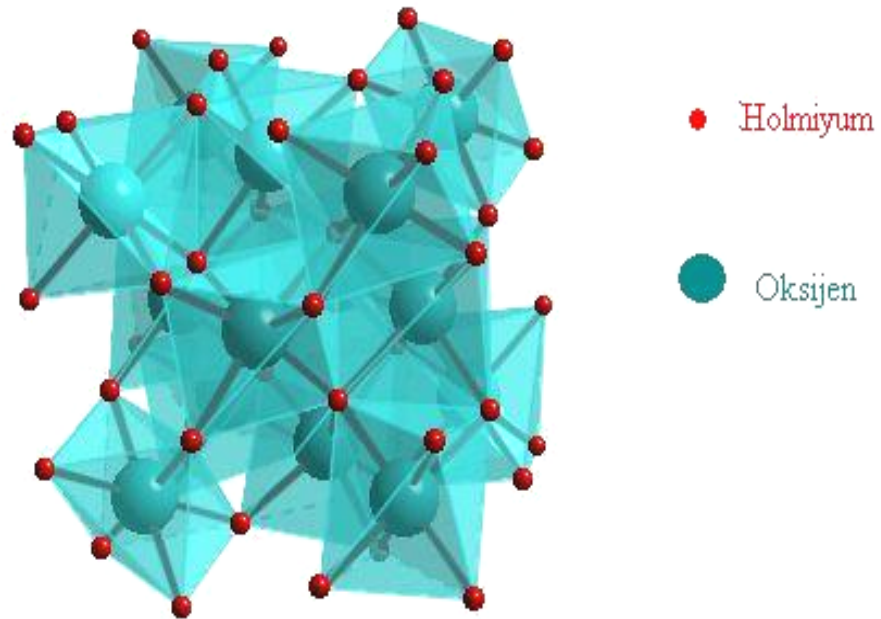
$$b=8.166 [\text{Å}]$$

$$c=7.150 [\text{Å}]$$

$$\beta=112.940 [\text{Å}]$$

$$V=330.39 [\text{Å}^3]$$

3.1.2. Holmiyum Trioksit

Şekil 3.3 Saf Ho₂O₃'in Kristal Yapısı.

İlk kez 1878 yılında Per Teodor Cleve tarafından safsızlık içeren erbiyumdan izole edilmiştir. Katı açık sarı bir bileşim olan holmiyum trioksit holmiyumun bazı özel cam malzemelerin yapımında kullanılan bir bileşimdir.

Dispersiyum (III) oksitle birlikte en kuvvetli paramanyetik malzemelerdendir. Holmiyum trioksit diğer birçok bileşikle karşılaştırıldığında sağlık açısından tehlikeli değildir. Kanserojen değildir. Suda çözünmez [69,70].

Kristal Özellikleri

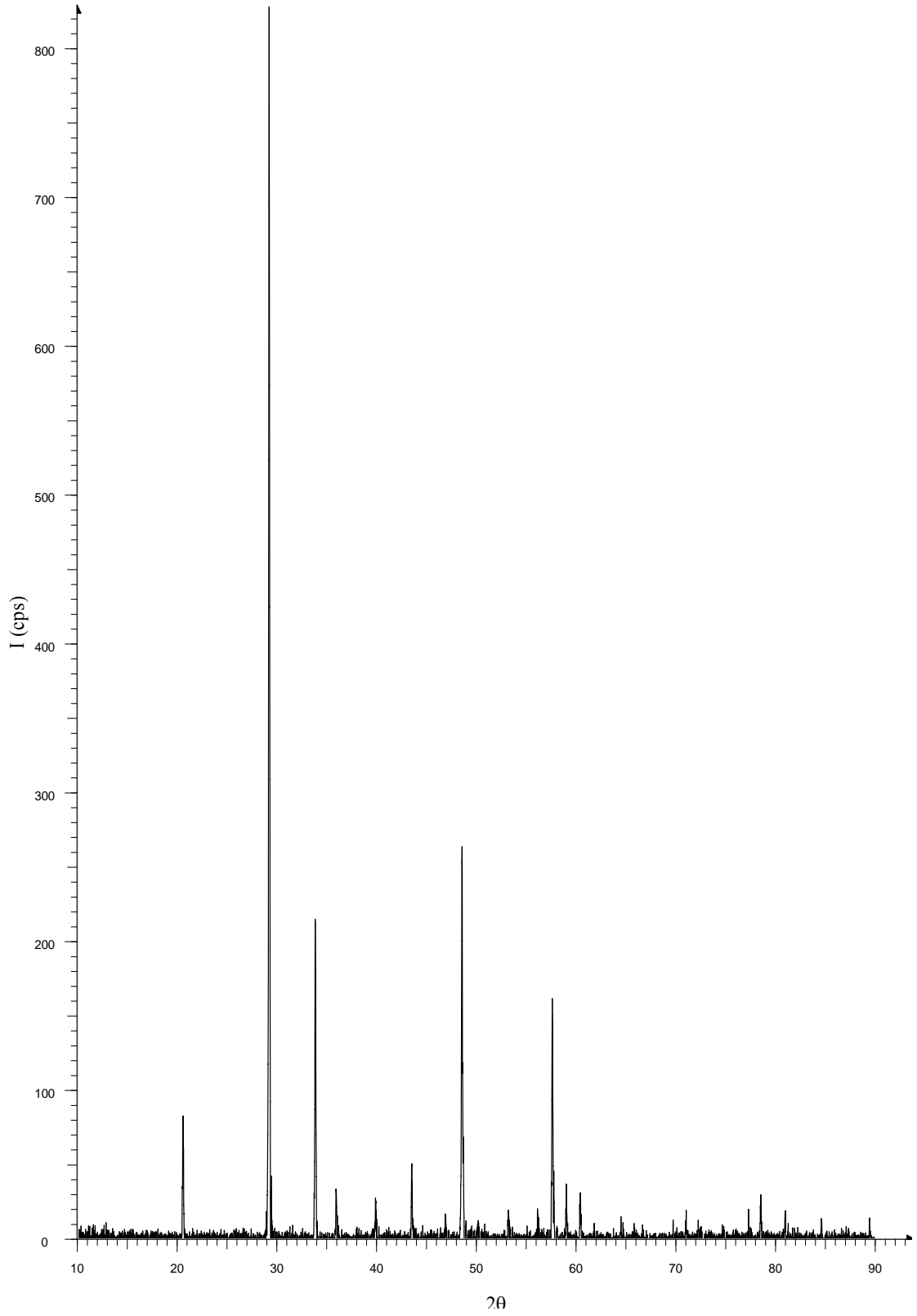
- **Formülü:** Ho_2O_3
- **Atomik Kütle:** 377.859
- **Kristal Yapısı:** Hacim Merkezli Kübik (bcc)
- **Birim Hücre Parametreleri:** $a=b=c= 10,606 \text{ \AA}$

Fiziksel Özellikleri

- **Renk:** Sarı
- **Görünüş:** Katı Kristalin
- **Erime Noktası:** 2415°C
- **Kaynama Noktası:** 3900°C
- **Yoğunluk:** 8410 kg m^{-3}

Tablo 3.2 Holmiyumun Element Analiz ve Oksidasyon Numarası

Element	%	Oksidasyon Basamağı	Elektronik Dağılımı
Ho	87.30	3	$[\text{Xe}].4f^{10}$
O	12.70	-2	$[\text{He}].2s^2.2p^6$



Şekil 3.4 Saf Ho_2O_3 'in XRD Toz Deseni.

Tablo 3.3 Saf Ho₂O₃'in XRD Toz Deseni Verileri

Nr	h k l	2 Θ _{göz}	2 Θ _{hes}	d _{göz} [Å]	d _{hes} [Å]	d _{lit} [Å]	I/I _o
1	2 1 1	20.507	20.502	4.3274	4.3286	4.3298	8.4
2	2 2 2	29.173	29.153	3.0586	3.0608	3.0612	100.0
3	4 0 0	33.800	33.788	2.6498	2.6507	2.6511	27.0
4	3 3 0	35.906	35.905	2.4991	2.4991	2.5006	4.0
5	3 3 2	39.854	39.847	2.2601	2.2605	2.2617	3.1
6	5 1 0	43.489	43.486	2.0792	2.0794	2.0802	5.5
7	5 2 1	46.898	46.897	1.9357	1.9358	1.9366	2.0
8	4 4 0	48.541	48.532	1.8740	1.8743	1.8746	31.9
9	6 1 1	53.213	53.211	1.7200	1.7200	1.7202	2.1
10	5 4 1	56.178	56.176	1.6360	1.6360	2.6930	2.1
11	6 2 2	57.620	57.620	1.5984	1.5984	1.5987	20.2
12	6 3 1	59.043	59.042	1.5633	1.5633	1.5639	4.5
13	4 4 4	60.444	60.442	1.5303	1.5304	1.5306	3.8
14	7 1 0	61.845	61.823	1.4990	1.4995	1.4998	1.1
15	7 2 1	64.537	64.535	1.4428	1.4429	1.4432	1.0
16	6 5 1	69.789	69.787	1.3465	1.3466	1.3469	1.4
17	8 0 0	71.098	71.071	1.3249	1.3254	1.3255	1.9
18	8 1 1	72.329	72.345	1.3054	1.3051	1.3057	1.1
19	7 5 0	77.362	77.359	1.2325	1.2326	1.2329	2.4
20	6 6 2	78.598	78.596	1.2162	1.2162	1.2165	3.6
21	8 4 0	81.055	81.054	1.1854	1.1854	1.1858	1.0
22	9 2 1	84.715	84.712	1.1433	1.1433	1.1438	1.4
23	9 3 2	89.521	89.558	1.0940	1.0936	1.0940	1.8

3.2. Karışımların Hazırlanması

%1–10 mol oranlarında Ho₂O₃ içeren Bi₂O₃ katı karışımları uygun stokiyometrik miktarlarda tartılarak agat havan içinde homojen bir karışım elde edilecek şekilde öğütülerek hazırlandı. Katı hal reaksiyonları 600°C-800°C sıcaklık aralığında ve reaksiyon süresi her ısıl işlem sıcaklığında 48 saat olacak şekilde yapıldı. Bu

karışımların fırınlamadan önce ve sonra tartımları yapılarak kütlelerindeki değişimler gözlemlendi.

Katı hal tepkimelerinde difüzyon hızı tepkime ısısından çok taneciklerin temas yüzeyine bağlı olduğu için mümkün olduğu kadar fazla öğütme işlemi yapıldı. Öğütme sırasında katı karışımlara safsızlık karışmasını önlemek için agat havan kullanıldı. Her öğütme öncesinde ahat havan nitrik asit, saf su ve asetonla temizlendi.

Tablo 3.4 Her Bir Yüzdellik Katı Karışım İçin Bi_2O_3 ve Ho_2O_3 Miktarı

Dope Maddesinin "Ma"		Ho_2O_3	377,86g/mol
Temel Maddenin "Ma"		Bi_2O_3	465,96g/mol
Toplam Karışım Kütle			5g
Dope Mol Yüzdesi	Dope Miktarı (g)	Temel Madde Miktarı (g)	Temel Madde Mol Yüzdesi
1	0,04062	4,95938	99
2	0,08140	4,91860	98
3	0,12233	4,87767	97
4	0,16342	4,83658	96
5	0,20467	4,79533	95
6	0,24607	4,75393	94
7	0,28763	4,71237	93
8	0,32935	4,67065	92
9	0,37123	4,62877	91
10	0,41328	4,58672	90

3.3. Fazların Sentezlenmesi

Katı hal reaksiyonları Nüve Marka MF 120 model kül fırında gerçekleştirildi. Reaksiyon sırasında sıcaklığa dayanıklı ve bileşiklerle reaksiyon vermeyen porselen krozeler kullanıldı. Reaksiyonlar için uygun zaman (saat), sıcaklık (derece santigrat) ve bileşim (mol yüzdesi) parametreleri tespit edildi.

Katı hal tepkimeleri, katı fazlardaki atomik difüzyon hızına bağlı olduğundan reaksiyon hızı, sıcaklık ve fırınlama süresi ile yakından ilgilidir. Bunlar göz önüne alınarak, reaksiyon süresi 48 saat, reaksiyon sıcaklığı ise 600°C ile 805°C arasında sıcaklık

taraması yapılarak belirlenmeye çalışıldı. Bileşim oranı ise %1–10 mol arasında holmiyum trioksitin, bizmut trioksit içerisine katkılanmasıyla 10 adet stok karışım hazırlanmıştır. Bu çalışmada hazırlanan karışımlar ve bunların bileşimleri Tablo 3.3 verilmiştir.

Tablo 3.4'te verilen stok karışımlardan uygun miktarlarda (~5 g) tartılarak alınan örnekler, 650°C'de 24 saat süre ile bir ısıl işleme tabii tutulup, sonra kütle kontrolü yapılarak madde kaybı olup olmadığı tespit edildi. Tekrar öğütülen karışımlar sırası ile 700°C ve 750°C, 'deki sıcaklıklarda 48'er saat süreyle 800°C sıcaklığında ise 24'er saat süreyle reaksiyona tabii tutuldular. Her ısıl işlem öncesinde ve sonrasında tartım yapılarak kütle değişimi kontrol edildi. Ho₂O₃ katkılanmış Bi₂O₃ sistemine 760°C ve 805°C' de 15 dakika ısıl işlem uygulandıktan sonra buz-saf su karışımına atılarak ani soğutma işlemi uygulandı. Isıl işlemlerin hepsi kül fırınında yapıldı ve ısıl işlemler için sabit tartıma getirilmiş porselen krezeler, 15 dakikalık ani soğutma ısıl işlemler için ise gümüş krezeler kullanıldı.

Her ısıl işlem sonrasında karışımlar agat havanda öğütüldükten sonra $2\Theta = 10^\circ - 90^\circ$ tarama açısıyla 0,002°/dak. adım aralığında XRD toz desenleri alındı. ' XRD Evaluation paket programıyla karışımlara ait her toz deseni incelenip, kristal sistemi, birim hücre parametreleri ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$), Miller indisleri (h, k, l) ve düzlemler arası uzaklık (d) değerleri belirlenmeye çalışıldı.

4. BÖLÜM

DENEYSEL SONUÇLAR

$\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Ho}_2\text{O}_3$ ikili sisteminin sentezlenmesi ve karakteristiklerinin belirlenmesi için Bi_2O_3 'e %1–10 mol Ho_2O_3 katkılı katı karışımlar hazırlanmış XRD, SEM, EDX ve TG/DTA Analizleri ve iletkenlik ölçümleri yapılmıştır. Tüm işlemler açık hava ortamında gerçekleştirilmiştir. Bu işlemlere ait bulgular aşağıda açıklanmıştır.

4.1. XRD Ölçüm Sonuçları

$\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Ho}_2\text{O}_3$ ikili sisteminde tetragonal tipi katı çözeltinin geniş bir stokiometrik katkı aralığında oluşabildiği gözlemlendi (Tablo 4.1). $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_x$ sisteminde kararsız diğer fazların oluşmadığı, herhangi bir faz dönüşümünün oluşmadığı, baskın olarak β tipi katı çözeltinin olduğu gözlemlendi. Sistemde sadece %10 mol Ho_2O_3 doping konsantrasyonu için ani soğutma sonucunda $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ fazının olduğu gözlemlendi.

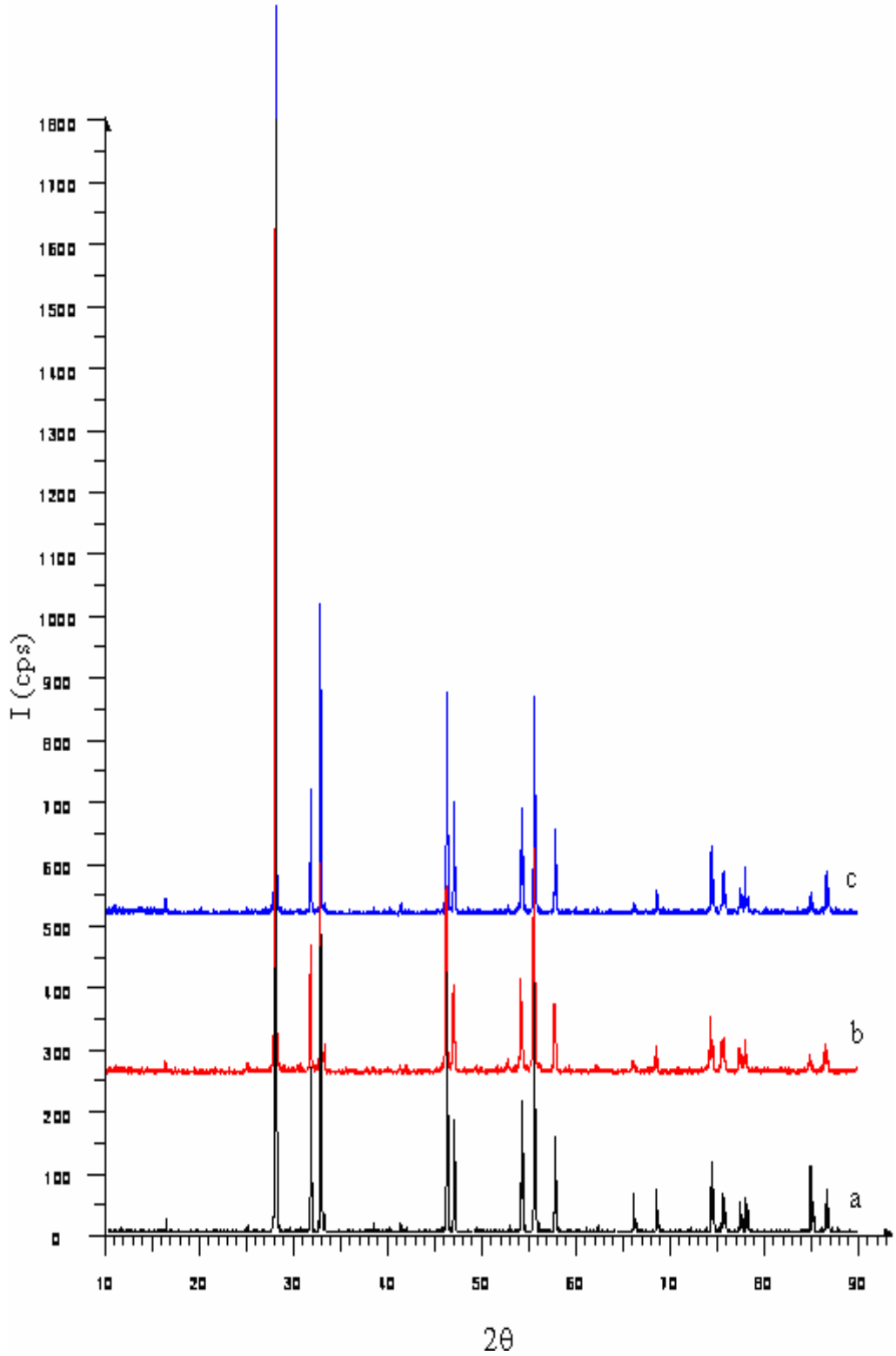
Sistem ile ilgili olarak ısı işlemler sonrasında ölçülen $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ tipi katı çözeltilerin XRD toz desenleri ve bu desenlere ait veriler 4.1.1. Homojen Fazlara Ait Veriler'de verilmiştir. Homojen faz elde edilemeyen bazı örnekler için XRD desenleri ve verileri ise 4.1.2. İkili Fazlar içerisinde verilmiştir.

Tablo 4.1 $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_x$ İkili Sisteminde Gözlenen Fazlar, x Değeri $0.01 \leq x \leq 0.1$

Sıcaklık (°C)	% Mol Ho_2O_3 Katkısı									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
700	$\alpha + \beta$	$\alpha + \beta$	$\alpha + \beta$	$\alpha + \beta$	$\alpha + \beta$	$\alpha + \beta$	$\alpha + \beta$	$\alpha + \beta$	$\beta + \delta$	$\beta + \delta$
750	$\alpha + \beta$	$\alpha + \beta$	$\alpha + \beta$	β	β	β	β	β	$\beta + \delta$	$\beta + \delta$
760*	$\alpha + \beta$	$\alpha + \beta$	$\alpha + \beta$	β	β	β	β	β	β	$\beta + \delta$
800	$\alpha + \beta$	$\alpha + \beta$	β	β	β	β	β	β	β	$\beta + \delta$
805*	$\alpha + \gamma$	β	β	β	β	β	β	β	β	δ

* Ani Soğutma Isıl İşlemi

4.1.1. Homojen Fazlara Ait Veriler



Şekil 4.1 Ho_2O_3 Katkılı Edilmiş $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ Fazının XRD Spektrumu a. %3 Mol Ho_2O_3 Katkılı 800°C 'de Isıl İşlem Sonrası, b. %3 Mol Ho_2O_3 Katkılı 805°C 'de Ani Soğutma Sonrası, c. %2 Mol Ho_2O_3 Katkılı 805°C 'de Ani Soğutma Sonrası.

Tablo 4.2 %3 Mol Ho₂O₃ Katkılı 800°C’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş β -Bi₂O₃ Fazının XRD Spektrumu Verileri

Pik No	h	k	l	2 Θ _{göz}	2 Θ _{hes}	d _{göz} [Å]	d _{hes} [Å]	I/I _o
1	1	1	0	16,264	16,211	5,4457	5,4633	1,4
2	2	0	1	27,999	27,974	3,1842	3,1870	100,0
3	0	0	2	31,744	31,712	2,8166	2,8194	15,0
4	2	2	0	32,798	32,758	2,7284	2,7317	27,5
5	3	0	1	38,448	38,394	2,3394	2,3427	0,9
6	2	1	2	41,330	41,296	2,1828	2,1845	0,9
7	2	2	2	46,265	46,238	1,9608	1,9619	24,0
8	4	0	0	47,020	47,005	1,9310	1,9316	10,5
9	2	0	3	54,238	54,228	1,6898	1,6901	12,5
10	4	2	1	55,605	55,592	1,6515	1,6519	23,4
11	2	1	3		55,620		1,6511	
12	4	0	2	57,837	57,816	1,5930	1,5935	9,1
13	0	0	4	66,229	66,246	1,4100	1,4097	3,7
14	4	4	0	68,680	68,663	1,3655	1,3658	4,1
15	1	1	4		68,712		1,3650	
16	4	2	3	74,526	74,544	1,2722	1,2720	6,7
17	6	0	1	75,696	75,699	1,2554	1,2554	3,8
18	4	4	2	77,594	77,610	1,2294	1,2292	2,5
19	6	2	0	78,179	78,181	1,2217	1,2216	3,0
20	4	0	4	85,144	85,139	1,1386	1,1387	3,2
21	6	2	2	86,807	86,817	1,1210	1,1209	4,4

Tablo 4.3 %3 Mol Ho₂O₃ Katkılı 805°C’de Ani Soğutma Sonrası Elde Edilmiş β -Bi₂O₃ Fazının XRD Spektrumu Verileri

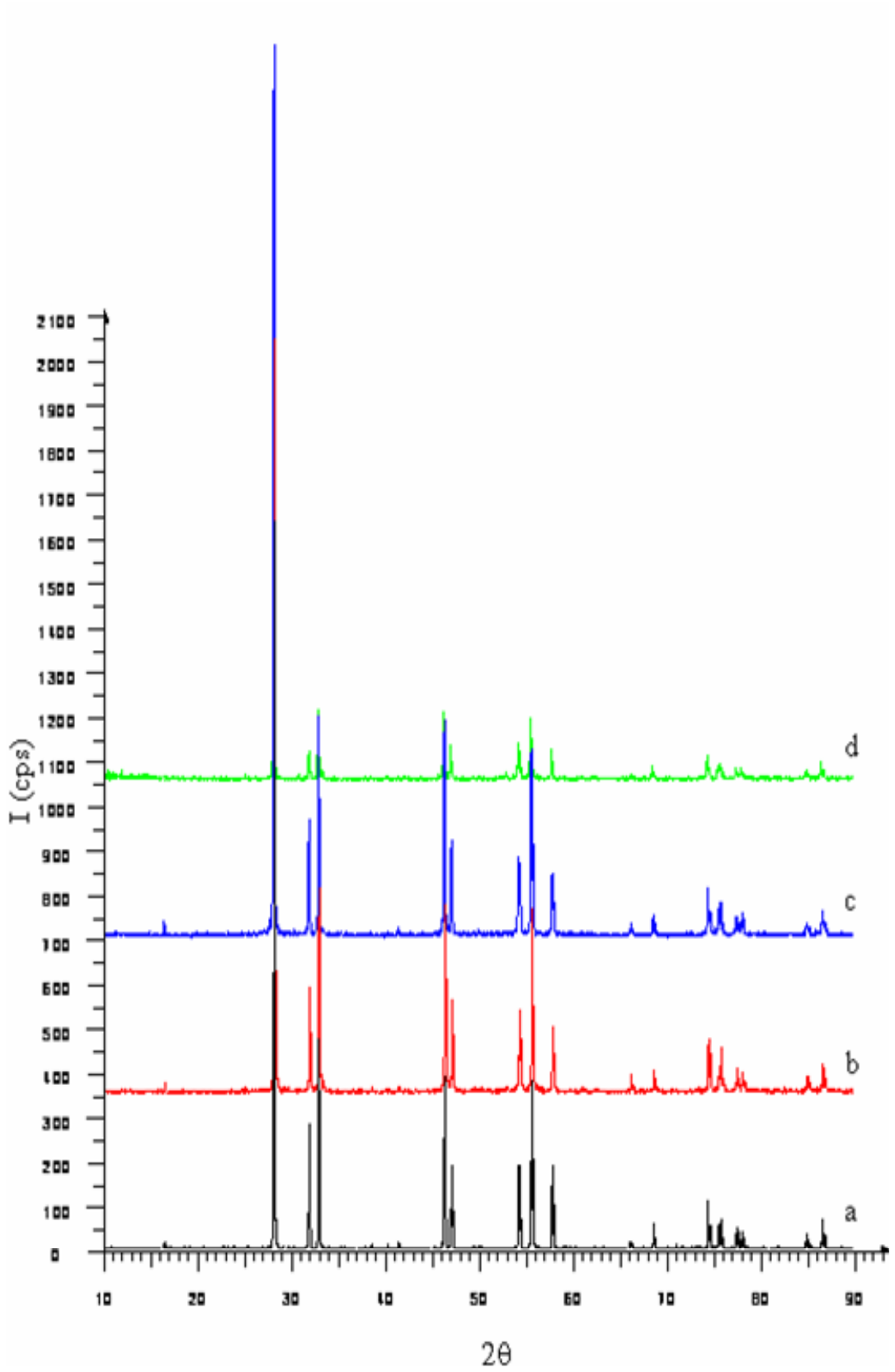
Pik No	h	k	l	2 Θ _{göz}	2 Θ _{hes}	d _{göz} [Å]	d _{hes} [Å]	I/I _o
1	1	1	0	16,214	16,186	5,4623	5,4718	1,3
2	2	0	1	27,943	27,931	3,1904	3,1918	100,0
3	0	0	2	31,690	31,663	2,8213	2,8236	14,5
4	2	2	0	32,722	32,706	2,7346	2,7359	25,4
5	3	0	1	38,353	38,333	2,3451	2,3462	0,8
6	2	1	2	41,552	41,231	2,1867	2,1878	1,0
7	2	2	2	46,177	46,164	1,9643	1,9648	22,9
8	4	0	0	46,959	46,929	1,9334	1,9346	19,0
9	2	0	3	54,147	54,140	1,6925	1,6927	11,6
10	4	2	1	55,501	55,499	1,6543	1,6544	28,3
11	2	1	3		55,529		1,6536	
12	4	0	2	57,731	57,720	1,5956	1,5959	8,6
13	0	0	4	66,110	66,135	1,4123	1,4118	1,4
14	4	4	0	68,552	68,542	1,3678	1,3679	3,4
15	1	1	4		68,595		1,3670	
16	4	2	3	74,413	74,412	1,2739	1,2739	6,9
17	6	0	1	75,572	75,562	1,2572	1,2573	3,9
18	2	2	4	75,779	75,756	1,2543	1,2546	2,8

Tablo 4.3'ün Devamı

Pik No	h	k	l	$2\Theta_{göz}$	$2\Theta_{hes}$	$d_{göz}[\text{Å}]$	$d_{hes}[\text{Å}]$	I/I _o
19	4	4	2	77,448	77,469	1,2314	1,2311	3,3
20	6	2	0	78,044	78,038	1,2234	1,2235	4,1
21	4	0	4	84,973	84,980	1,1405	1,1404	2,2
22	6	2	2	86,635	86,651	1,1228	1,1227	3,4

Tablo 4.4 %2 Mol Ho₂O₃ Katkılı 805°C'de Ani Soğutma Sonrası Sonrası Elde Edilmiş β -Bi₂O₃ Fazının XRD Spektrumu Verileri

Pik No	h	k	l	$2\Theta_{göz}$	$2\Theta_{hes}$	$d_{göz}[\text{Å}]$	$d_{hes}[\text{Å}]$	I/I _o
1	1	1	0	16,224	16,204	5,4588	5,4656	1,5
2	2	0	1	27,962	27,963	3,1884	3,1882	100,0
3	0	0	2	31,716	31,701	2,8190	2,8203	14,0
4	2	2	0	32,748	32,744	2,7352	2,7328	34,6
5	3	0	1	38,396	38,378	2,3452	2,3436	0,8
6	2	1	2	41,301	41,280	2,1842	2,1853	0,9
7	2	2	2	46,240	46,219	1,9618	1,9626	25,1
8	4	0	0	46,981	46,985	1,9352	1,9354	12,8
9	2	0	3	54,201	54,207	1,6909	1,6907	12,4
10	4	2	1	55,570	55,567	1,6525	1,6525	24,7
11	4	0	2	57,785	57,792	1,5943	1,5941	9,5
12	0	0	4	66,199	66,220	1,4106	1,4102	1,3
13	4	4	0	68,640	68,631	1,3662	1,3664	2,7
14	4	2	3	74,510	74,511	1,2725	1,2724	7,9
15	6	0	1	75,664	75,663	1,2559	1,2559	4,5
16	2	2	4	75,880	75,858	1,2529	1,2532	3,2
17	4	4	2	77,574	77,574	1,2297	1,2297	2,6
18	6	2	0	78,157	78,142	1,2220	1,2221	5,5
19	4	0	4	85,095	85,100	1,1392	1,1391	2,4
20	6	2	2	86,767	86,774	1,1215	1,1214	4,8



Şekil 4.2 %4 Mol Ho_2O_3 Katkılı Edilmiş β - Bi_2O_3 Fazının XRD Spektrumu a. 750°C’de Isıl İşlem Sonrası, b. 800°C’de Isıl İşlem Sonrası, c. 760°C’de Ani Soğutma Sonrası, d. 805°C’de Ani Soğutma Sonrası.

Tablo 4.5 %4 Mol Ho₂O₃ Katkılı 750°C’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş β -Bi₂O₃ Fazının XRD Spektrumu Verileri

Pik No	h	k	l	2 Θ _{göz}	2 Θ _{hes}	d _{göz} [Å]	d _{hes} [Å]	I/I _o
1	1	1	0	16,206	16,203	5,4648	5,4660	0,9
2	2	0	1	27,978	27,957	3,1865	3,1889	100,0
3	0	0	2	31,723	31,685	2,8184	2,8217	17,0
4	2	2	0	32,746	32,741	2,7326	2,7330	30,6
5	3	0	1	38,377	38,372	2,3436	2,3439	0,9
6	2	1	2	41,267	41,266	2,1859	2,1860	1,4
7	2	2	2	46,203	46,206	1,9633	1,9631	25,7
8	4	0	0	46,988	46,981	1,9323	1,9325	12,7
9	2	0	3	54,194	54,183	1,6911	1,6914	12,7
10	4	2	1	55,560	55,560	1,6527	1,6527	25,3
11	4	0	2	57,784	57,778	1,5943	1,5944	12,7
12	0	0	4	66,176	66,183	1,4110	1,4109	1,3
13	4	4	0	68,618	68,624	1,3666	1,3665	4,2
14	4	2	3	74,487	74,488	1,2728	1,2728	7,6
15	6	0	1	75,663	75,654	1,2559	1,2560	3,7
16	2	2	4	75,824	75,822	1,2536	1,2537	2,9
17	4	4	2	77,554	77,559	1,2299	1,2299	3,6
18	6	2	0	78,138	78,135	1,2222	1,2222	2,9
19	4	0	4	85,060	85,063	1,1395	1,1395	2,7
20	6	2	2	86,748	86,758	1,1217	1,1215	4,5

Tablo 4.6 %4 Mol Ho₂O₃ Katkılı 800°C’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş β -Bi₂O₃ Fazının XRD Spektrumu Verileri

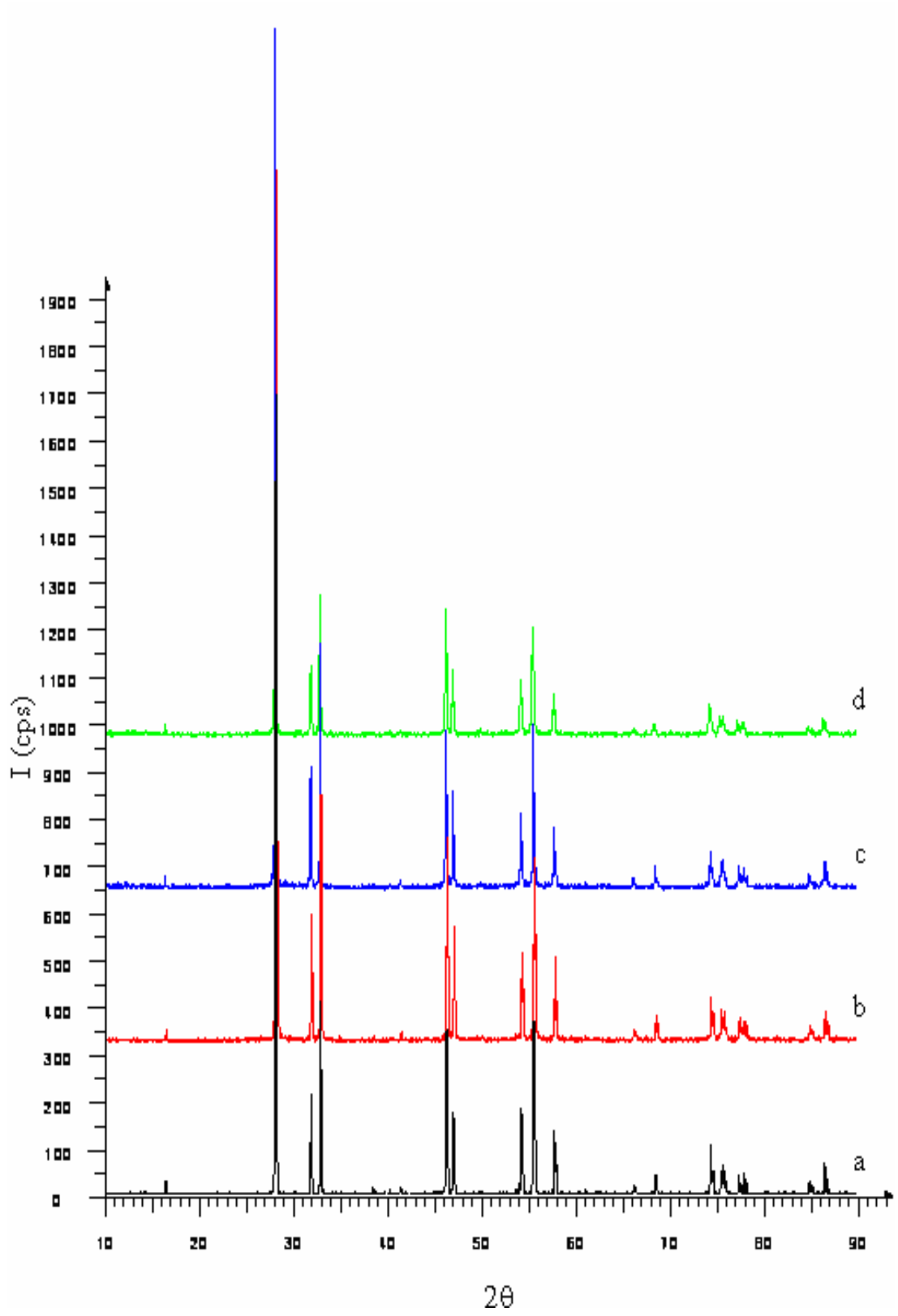
Pik No	h	k	l	2 Θ _{göz}	2 Θ _{hes}	d _{göz} [Å]	d _{hes} [Å]	I/I _o
1	1	1	0	16,254	16,225	5,4486	5,4586	1,1
2	2	0	1	28,030	28,003	3,1807	3,1838	100,0
3	0	0	2	31,770	31,754	2,8143	2,8157	13,4
4	2	2	0	32,808	32,787	2,7276	2,7293	28,1
5	3	0	1	38,438	38,431	2,3400	2,3405	0,5
6	2	1	2	41,356	41,345	2,1814	2,1820	0,7
7	2	2	2	46,275	46,290	1,9604	1,9597	26,3
8	4	0	0	47,048	47,048	1,9299	1,9299	12,0
9	2	0	3	54,270	54,299	1,6889	1,6881	8,8
10	4	2	1	55,604	55,646	1,6515	1,6505	23,5
11	4	0	2	57,859	57,880	1,5924	1,5919	8,6
12	5	2	3	85,116	85,083	1,1389	1,1393	1,4

Tablo 4.7 %4 Mol Ho₂O₃ Katkılı 760°C’de Ani Soğutma Sonrası Elde Edilmiş β -Bi₂O₃ Fazının XRD Spektrumu Verileri

Pik No	h	k	l	$2\Theta_{göz}$	$2\Theta_{hes}$	$d_{göz}[\text{Å}]$	$d_{hes}[\text{Å}]$	I/I ₀
1	1	1	0	16,191	16,193	5,4700	5,4694	1,5
2	2	0	1	27,947	27,943	3,1900	3,1904	100,0
3	0	0	2	31,678	31,678	2,8223	2,8223	12,3
4	2	2	0	32,721	32,721	2,7347	2,7347	25,6
5	2	1	2	41,255	41,250	2,1865	2,1868	1,2
6	2	2	2	46,187	46,185	1,9639	1,9640	25,4
7	4	0	0	46,953	46,950	1,9336	1,9337	11,2
8	2	0	3	54,171	54,166	1,6918	1,6919	9,5
9	4	2	1	55,526	55,525	1,6537	1,6537	22,2
10	4	0	2	57,748	57,748	1,5952	1,5952	7,5
11	0	0	4	66,173	66,169	1,1411	1,1411	1,2
12	4	4	0	68,573	68,576	1,3674	1,3674	2,6
13	4	2	3	74,455	74,451	1,2733	1,2733	5,5
14	6	0	1	75,605	75,601	1,2567	1,2568	3,3
15	2	2	4	75,809	75,797	1,2538	1,2540	2,9
16	4	4	2	77,515	77,509	1,2305	1,2305	2,3
17	6	2	0	78,079	78,078	1,2230	1,2230	2,5
18	4	0	4	85,006	85,027	1,1401	1,1399	1,4
19	6	2	2	86,693	86,698	1,1222	1,1222	2,7

Tablo 4.8 %4 Mol Ho₂O₃ Katkılı 805°C’de Ani Soğutma Sonrası Elde Edilmiş β -Bi₂O₃ Fazının XRD Spektrumu Verileri

Pik No	h	k	l	$2\Theta_{göz}$	$2\Theta_{hes}$	$d_{göz}[\text{Å}]$	$d_{hes}[\text{Å}]$	I/I ₀
1	2	0	1	27,910	27,912	3,1941	3,1939	100,0
2	0	0	2	31,668	31,665	2,8232	0,2823	10,5
3	2	2	0	32,685	32,673	2,7376	2,7386	26,4
4	2	2	2	46,135	46,140	1,9660	1,9658	27,2
5	4	0	0	46,869	46,879	1,9369	1,9365	14,8
6	2	0	3	54,120	54,131	1,6933	1,6929	13,7
7	4	2	1	55,448	55,445	1,6558	1,6559	23,4
8	4	0	2	57,679	57,676	1,5969	1,5970	13,2
9	0	0	4	66,161	66,139	1,1413	1,4117	2,3
10	4	4	0	68,450	68,465	1,3696	1,3693	5,7
11	4	2	3	74,352	74,368	1,2748	1,2745	8,3
12	6	0	1	75,499	75,479	1,2582	1,2585	5,3
13	2	2	4	75,770	75,742	1,2544	1,2548	4,7
14	4	4	2	77,416	77,397	1,2318	1,2320	4,1
15	6	2	0	77,957	77,946	1,2246	1,2247	4,8
16	4	0	4	84,912	84,948	1,1411	1,1408	2,1
17	6	2	2	86,548	86,562	1,1237	1,1236	8,5



Şekil 4.3 %5 Mol Ho_2O_3 Katkılı β - Bi_2O_3 Fazının XRD Spektrumu a. 750°C'de Isıl İşlem Sonrası, b. 800°C'de Isıl İşlem Sonrası, c. 760°C'de Ani Soğutma Sonrası, d. 805°C'de Ani Soğutma Sonrası.

Tablo 4.9 %5 Mol Ho₂O₃ Katkılı 750°C’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş β -Bi₂O₃ Fazının XRD Spektrumu Verileri

Pik No	h	k	l	2 Θ _{göz}	2 Θ _{hes}	d _{göz} [Å]	d _{hes} [Å]	I/I _o
1	1	1	0	16,205	16,199	5,4654	5,4674	1,7
2	2	0	1	27,961	27,953	3,1884	3,1894	100,0
3	0	0	2	31,717	31,687	2,8189	2,8215	12,4
4	2	2	0	32,733	32,733	2,7336	2,7337	25,8
5	3	0	1	38,377	38,364	2,3436	2,3444	0,9
6	2	1	2	41,261	41,264	2,1863	2,1861	0,9
7	2	2	2	46,200	46,201	1,9634	1,9633	21,7
8	4	0	0	46,982	46,968	1,9324	1,9330	11,0
9	2	0	3	54,180	54,183	1,6915	1,6914	11,7
10	4	2	1	55,554	55,546	1,6529	1,6531	22,7
11	4	0	2	57,767	57,769	1,5947	1,5947	8,7
12	0	0	4	66,182	66,189	1,4109	1,4108	0,8
13	4	4	0	68,596	68,604	1,3670	1,3669	2,5
14	4	2	3	74,480	74,478	1,2729	1,2729	6,7
15				75,581		1,2571		3,6
16	2	2	4	75,816	75,822	1,2538	1,2537	2,6
17	4	4	2	77,537	77,541	1,2302	1,2301	2,8
18				78,062		1,2232		3,0
19	4	0	4	85,069	85,059	1,1394	1,1395	1,8
20				86,656		1,1226		4,4

Tablo 4.10 %5 Mol Ho₂O₃ Katkılı 800°C’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş β -Bi₂O₃ Fazının XRD Spektrumu Verileri

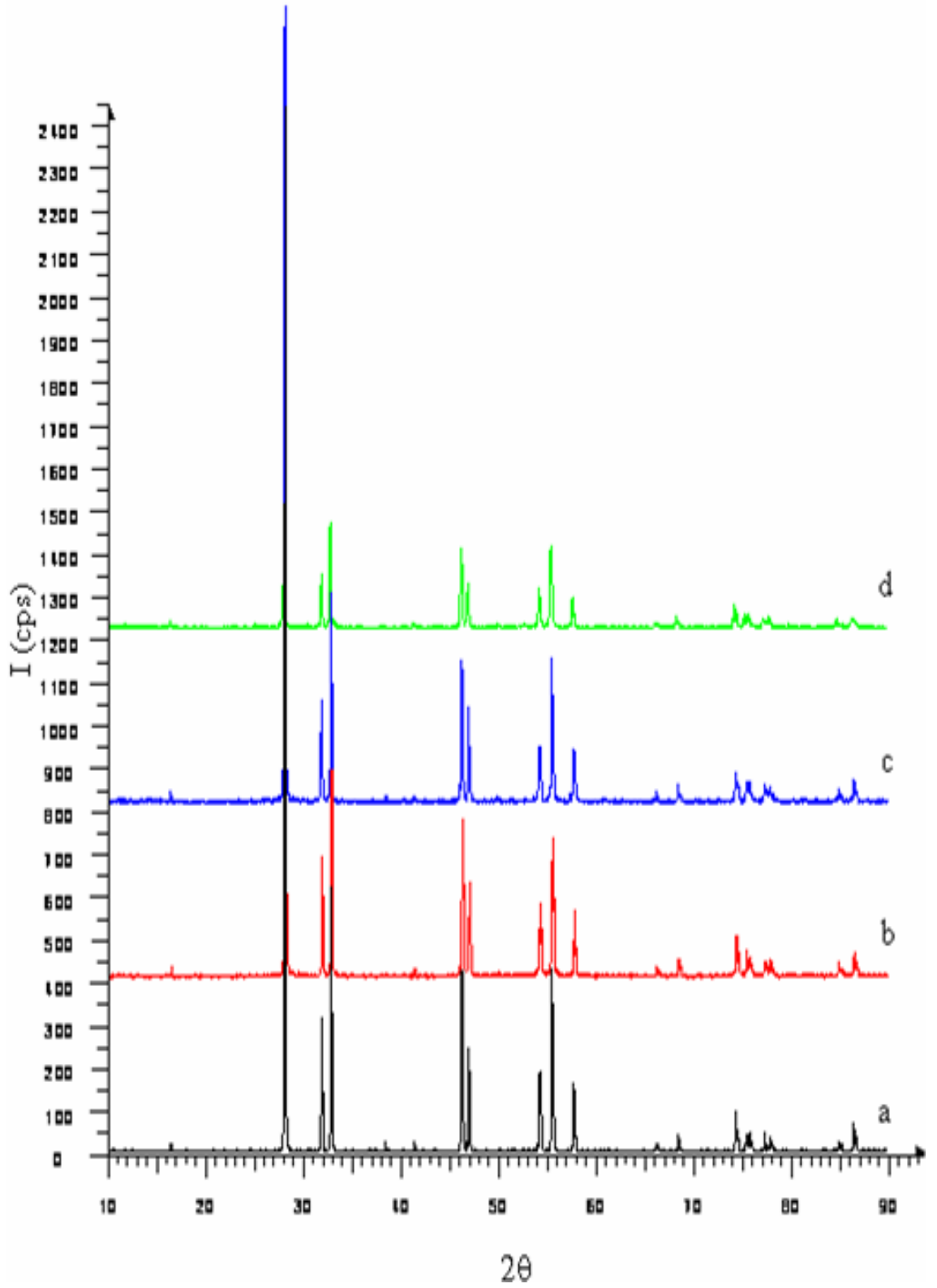
Pik No	h	k	l	2 Θ _{göz}	2 Θ _{hes}	d _{göz} [Å]	d _{hes} [Å]	I/I _o
1	1	1	0	16,251	16,217	5,4500	5,4613	0,9
2	2	0	1	28,027	27,998	3,1811	3,1843	100,0
3	0	0	2	31,787	31,772	2,8129	2,8142	13,8
4	2	2	0	32,799	32,771	2,7283	2,7306	27,3
5	3	0	1	38,435	38,419	2,3402	2,3412	0,9
6	2	1	2	41,355	41,351	2,1815	2,1817	1,1
7	2	2	2	46,289	46,291	1,9598	1,9597	25,2
8	4	0	0	47,026	47,024	1,9308	1,9309	13,9
9	2	0	3	54,320	54,319	1,6875	1,6875	9,4
10	4	2	1	55,617	55,622	1,6512	1,6510	21,8
11	4	0	2	57,840	57,870	1,5929	1,5921	9,6
12				74,521		1,2723		5,5
13	6	0	1	75,743	75,739	1,2548	1,2548	1,2
14	5	2	3	85,077	85,072	1,1394	1,1394	1,2
15	6	2	2	86,880	86,883	1,1203	1,1203	0,8

Tablo 4.11 %5 Mol Ho₂O₃ Katkılı 760°C’de Ani Soğutma Sonrası Elde Edilmiş β -Bi₂O₃ Fazının XRD Spektrumu Verileri

Pik No	h	k	l	2 Θ _{göz}	2 Θ _{hes}	d _{göz} [Å]	d _{hes} [Å]	I/I ₀
1	1	1	0	16,178	16,180	5,4743	5,4737	1,5
2	2	0	1	27,928	27,927	3,1922	3,1923	100,0
3	0	0	2	31,684	31,674	2,8217	2,8226	14,1
4	2	2	0	32,700	32,694	2,7363	2,7369	30,5
5	2	1	2	41,234	41,233	2,1876	2,1876	1,1
6	2	2	2	46,163	46,162	1,9649	1,9649	18,9
7	4	0	0	46,912	46,911	1,9352	1,9353	12,4
8	2	0	3	54,158	54,151	1,6922	1,6924	9,0
9	4	2	1	55,474	55,481	1,6551	1,6549	20,9
10	4	0	2	57,714	57,717	1,5961	1,5961	7,1
11	0	0	4	66,163	66,159	1,4112	1,4113	1,0
12	4	4	0	68,516	68,514	1,3648	1,3648	2,7
13	4	2	3	74,411	74,408	1,2739	1,2739	4,6
14	6	0	1	75,534	75,533	1,2577	1,2577	3,2
15	2	2	4	75,775	75,773	1,2543	1,2544	2,0
16	4	4	2	77,455	77,448	1,2313	1,2314	2,7
17	6	2	0	77,994	78,004	1,2241	1,2240	2,4
18	4	0	4	84,973	84,989	1,1405	1,1403	1,5
19	6	2	2	86,631	86,624	1,1229	1,1229	3,2

Tablo 4.12 %5 Mol Ho₂O₃ Katkılı 805°C’de Ani Soğutma Sonrası Elde Edilmiş β -Bi₂O₃ Fazının XRD Spektrumu Verileri

Pik No	h	k	l	2 Θ _{göz}	2 Θ _{hes}	d _{göz} [Å]	d _{hes} [Å]	I/I ₀
1	1	1	0	16,180	16,151	5,4737	5,4835	1,7
2	2	0	1	27,905	27,891	3,1947	3,1963	100,0
3	0	0	2	31,690	31,668	2,8212	2,8231	12,1
4	2	2	0	32,663	32,634	2,7394	2,7418	24,0
5	2	1	2	41,232	41,198	2,1877	2,1894	1,2
6	2	2	2	46,123	46,113	1,9665	1,9669	23,9
7	4	0	0	46,830	46,822	1,9348	1,9387	12,7
8	2	0	3	54,131	54,123	1,6929	1,6932	9,6
9	4	2	1	55,407	55,381	1,6569	1,6576	20,7
10	4	0	2	57,625	57,631	1,5983	1,5982	8,3
11	4	4	0	68,375	68,375	1,3709	1,3709	2,3
12	6	1	0	74,351	74,343	1,2748	1,2749	5,8
13	6	0	1	75,399	75,382	1,2596	1,2599	3,0
14	2	2	4	75,722	75,727	1,2551	1,2550	2,8
15	4	4	2	77,293	77,312	1,2334	1,2332	2,8
16	6	2	0	77,845	77,838	1,2261	1,2262	2,7
17	6	2	2	86,432	86,458	1,1249	1,1247	3,5



Şekil 4.4 %6 Mol Ho_2O_3 Katkılı $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ Fazının XRD Spektrumu a. 750°C 'de Isıl İşlem Sonrası, b. 800°C ' de Isıl İşlem Sonrası, c. 760°C 'de Ani Soğutma Sonrası, d. 805°C ' de Ani Soğutma Sonrası.

Tablo 4.13 %6 Mol Ho₂O₃ Katkılı 750 °C’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş β -Bi₂O₃ Fazının XRD Spektrumu Verileri

Pik No	h	k	l	2 Θ _{göz}	2 Θ _{hes}	d _{göz} [Å]	d _{hes} [Å]	I/I ₀
1	1	1	0	16,176	16,175	5,4751	5,4754	1,0
2	2	0	1	27,959	27,933	3,1886	3,1916	100,0
3	0	0	2	31,730	31,716	2,8178	2,819	12,6
4	2	2	0	32,705	32,684	2,7359	2,7377	25,0
5	3	0	1	38,340	38,322	2,3458	2,3469	1,1
6	2	1	2	41,267	41,262	2,1860	2,1862	1,0
7	2	2	2	46,185	46,185	1,9640	1,9640	18,4
8	4	0	0	46,908	46,896	1,9354	1,9358	10,5
9	2	0	3	54,214	54,209	1,6905	1,6907	7,9
10	4	2	1	55,478	55,471	1,6550	1,6552	18,6
11	4	0	2	57,726	57,724	1,5958	1,5958	7,1
12	0	0	4	66,250	66,255	1,4096	1,4095	0,8
13	4	4	0	68,493	68,491	1,3688	1,3688	1,8
14	4	2	3	74,441	74,445	1,2735	1,2734	4,2
15	6	0	1	75,511	75,513	1,2581	1,2580	2,0
16	2	2	4	75,864	75,858	1,2531	1,2532	1,8
17	4	4	2	77,445	77,448	1,2314	1,2314	2,1
18	6	2	0	77,972	77,976	1,2244	1,2243	2,0
19	4	0	4	85,062	85,067	1,1395	1,1395	1,1
20	6	2	2	86,613	86,619	1,1230	1,1230	3,1

Tablo 4.14 %6 Mol Ho₂O₃ Katkılı 800°C’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş β -Bi₂O₃ Fazının XRD Spektrumu Verileri

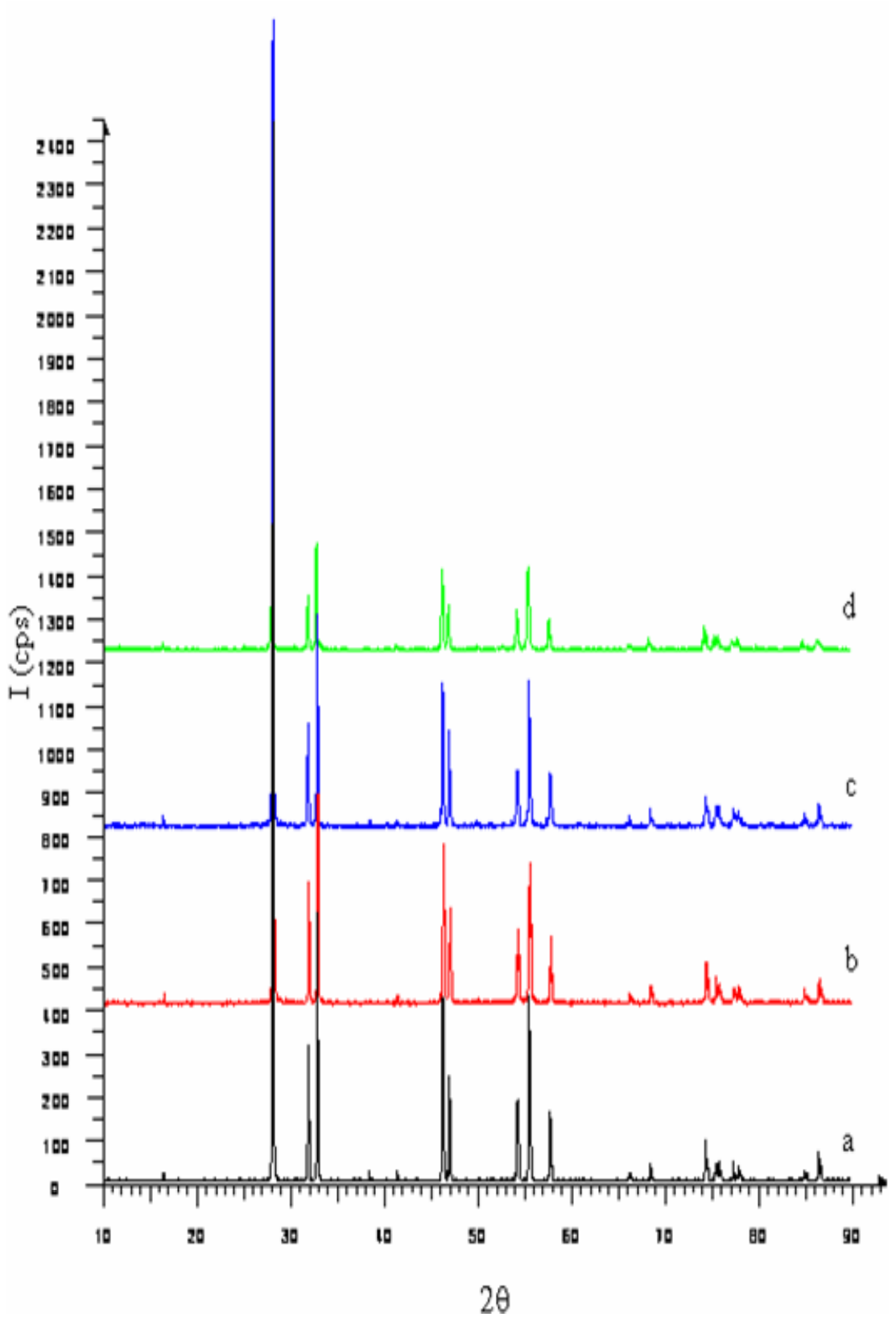
Pik No	h	k	l	2 Θ _{göz}	2 Θ _{hes}	d _{göz} [Å]	d _{hes} [Å]	I/I ₀
1	1	1	0	16,262	16,204	5,4462	5,4657	1,0
2	2	0	1	28,013	27,987	3,1826	3,1855	100,0
3	0	0	2	31,783	31,787	2,8132	2,8128	12,5
4	2	2	0	32,771	32,743	2,7306	2,7329	24,7
5	3	0	1	38,408	38,395	2,3418	2,3426	0,5
6	2	1	2	41,361	41,349	2,1812	2,1818	1,1
7	2	2	2	46,273	46,282	1,9604	1,9601	21,0
8	4	0	0	46,997	46,984	1,9319	1,9324	12,5
9	2	0	3	54,313	54,333	1,6877	1,6871	9,1
10	4	2	1	55,554	55,58	1,6529	1,6522	19,0
11	4	0	2	57,815	57,845	1,5935	1,5928	8,8
12				74,522		1,2723		5,5
13	6	0	1	75,677	75,672	1,2557	1,2558	0,9
14	5	2	3	85,071	85,036	1,1394	1,1398	1,8
15	6	2	2	86,799	86,817	1,1211	1,1209	0,5

Tablo 4.15 %6 Mol Ho₂O₃ Katkılı 760°C’de Ani Soğutma Sonrası Elde Edilmiş β -Bi₂O₃ Fazının XRD Spektrumu Verileri

Pik No	h	k	l	2 Θ _{göz}	2 Θ _{hes}	d _{göz} [Å]	d _{hes} [Å]	I/I _o
1	1	1	0	16,198	16,177	5,4676	5,4748	1,4
2	2	0	1	27,953	27,931	3,1894	3,1918	100,0
3	0	0	2	31,714	31,703	2,8192	2,8201	12,3
4	2	2	0	32,713	32,687	2,7354	2,7374	28,1
5	3	0	1	38,321	38,323	2,3469	2,3468	0,8
6	2	1	2	41,250	41,253	2,1868	2,1866	0,6
7	2	2	2	46,189	46,178	1,9638	1,9642	19,1
8	4	0	0	46,904	46,901	1,9355	1,9356	13,2
9	2	0	3	54,201	54,191	1,6909	1,6912	7,2
10	4	2	1	55,486	55,475	1,6548	1,6551	20,3
11	4	0	2	57,722	57,721	1,5959	1,5959	7,5
12	0	0	4	66,230	66,225	1,4100	1,4101	1,4
13	4	4	0	68,516	68,499	1,3684	1,3687	2,5
14	4	2	3	74,436	74,434	1,2735	1,2736	4,2
15	6	0	1	75,526	75,521	1,2578	1,2579	3,0
16	2	2	4	75,852	75,832	1,5236	1,5235	2,0
17	4	4	2	77,439	77,449	1,2315	1,2313	2,6
18	6	2	0	77,984	77,986	1,2242	1,2242	2,3
19	6	2	2	86,605	86,622	1,1231	1,1230	3,3

Tablo 4.16 %6 Mol Ho₂O₃ Katkılı 805°C’de Ani Soğutma Sonrası Elde Edilmiş β -Bi₂O₃ Fazının XRD Spektrumu Verileri

Pik No	h	k	l	2 Θ _{göz}	2 Θ _{hes}	d _{göz} [Å]	d _{hes} [Å]	I/I _o
1	1	1	0	16,150	16,135	5,4838	5,4887	1,9
2	2	0	1	27,881	27,872	3,1974	3,1984	100,0
3	0	0	2	31,700	31,668	2,8204	2,8231	10,3
4	2	2	0	32,601	32,602	2,7444	2,7443	21,8
5	3	0	1	38,278	38,232	2,3495	2,3522	0,9
6	2	1	2	41,195	41,182	2,1896	2,1902	1,5
7	2	2	2	46,106	46,090	1,9672	1,9678	18,2
8	4	0	0	46,768	46,775	1,9408	1,9405	10,3
9	2	0	3	54,127	54,113	1,6930	1,6935	8,5
10	4	2	1	55,332	55,330	1,6590	1,6591	18,1
11	4	0	2	57,602	57,591	1,5989	1,5992	7,4
12	4	4	0	68,263	68,301	1,3729	1,3722	3,1
13	4	2	3	74,288	74,273	1,2757	1,2759	5,6
14	6	0	1	75,311	75,303	1,2609	1,2610	3,3
15	2	2	4	75,732	75,710	1,2549	1,2553	2,7
16	4	4	2	77,226	77,243	1,2343	1,2341	1,8
17	6	2	0	77,785	77,751	1,2269	1,2273	3,1
18	4	0	4	84,840	84,878	1,1419	1,1415	2,0
19	6	2	2	86,372	86,373	1,1256	1,1255	2,7



Şekil 4.5 %7 Mol Ho_2O_3 Katkılı $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ Fazının XRD Spektrumu a. 750°C 'de Isıl İşlem Sonrası, b. 800°C ' de Isıl İşlem Sonrası, c. 760°C 'de Ani Soğutma Sonrası, d. 805°C ' de Ani Soğutma Sonrası.

Tablo 4.17 %7 Mol Ho₂O₃ Katkılı 750°C’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş β -Bi₂O₃ Fazının XRD Spektrumu Verileri

Pik No	h	k	l	2 Θ _{göz}	2 Θ _{hes}	d _{göz} [Å]	d _{hes} [Å]	I/I ₀
1	1	1	0	16,182	16,166	5,4731	5,4784	1,3
2	2	0	1	27,938	27,929	3,1910	3,1921	100,0
3	0	0	2	31,748	31,740	2,8162	2,8170	12,4
4	2	2	0	32,683	32,665	2,7378	2,7392	25,9
5	3	0	1	38,315	38,309	2,3473	2,3477	0,8
6	2	1	2	41,274	41,271	2,1856	2,1857	0,8
7	2	2	2	46,198	46,188	1,9634	1,9638	24,1
8	4	0	0	46,872	46,868	1,9368	1,9369	10,9
9	2	0	3	54,241	54,237	1,6898	1,6899	8,2
10	4	2	1	55,444	55,444	1,6559	1,6559	18,7
11	4	0	2	57,719	57,715	1,5959	1,5960	6,1
12	0	0	4	66,290	66,310	1,4088	1,4085	0,9
13	4	4	0	68,442	68,447	1,3697	1,3696	1,8
15	4	2	3	74,439	74,448	1,2735	1,2734	4,3
14	6	0	1	75,474	75,470	1,2586	1,2586	3,2
16	2	2	4	75,909	75,899	1,2524	1,2526	2,5
17	4	4	2	77,418	77,420	1,2318	1,2317	2,1
18	6	2	0	77,924	77,925	1,2250	1,2250	2,3
19	4	0	4	85,100	85,097	1,1391	1,1391	1,3
20	6	2	2	86,572	86,580	1,1235	1,1234	2,8

Tablo 4.18 %7 Mol Ho₂O₃ Katkılı 800°C’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş β -Bi₂O₃ Fazının XRD Spektrumu Verileri

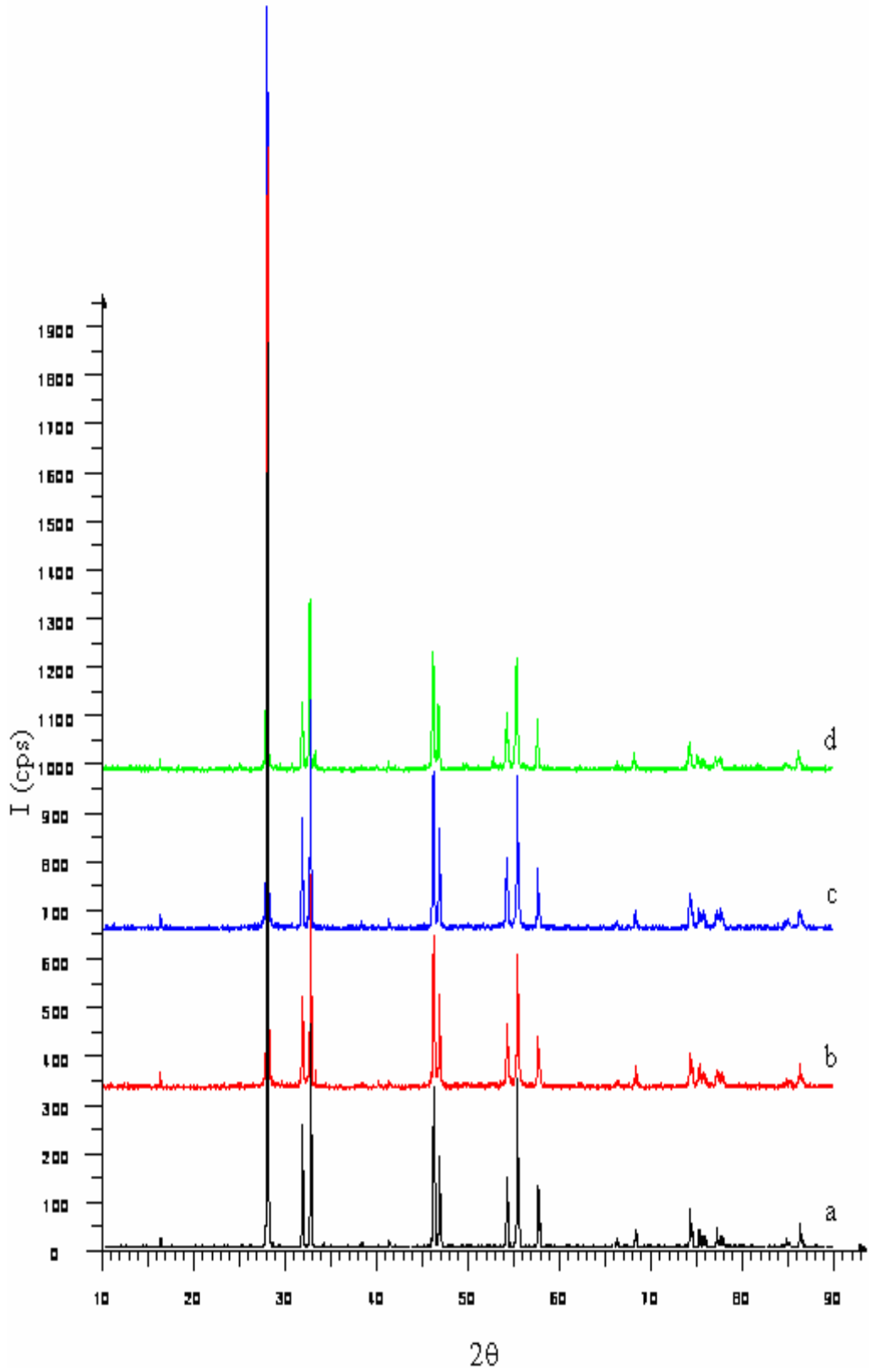
Pik No	h	k	l	2 Θ _{göz}	2 Θ _{hes}	d _{göz} [Å]	d _{hes} [Å]	I/I ₀
1	1	1	0	16,264	16,197	5,4454	5,4679	0,6
2	2	0	1	28,031	27,989	3,1806	3,1853	100
3	0	0	2	31,825	31,823	2,8096	2,8098	12,9
4	2	2	0	32,768	32,730	2,7309	2,7340	26,4
5	3	0	1	38,389	38,390	2,3429	2,3429	0,4
6	2	1	2	41,372	41,370	2,1806	2,1807	1,3
7	2	2	2	46,292	46,297	1,9597	1,9595	20,5
8	4	0	0	46,964	46,964	1,9332	1,9332	12,6
9	2	0	3	54,355	54,380	1,6865	1,6858	8,9
10	4	2	1	55,558	55,563	1,6528	1,6526	20,9
11	4	0	2	57,845	57,849	1,5928	1,5926	5,5
12	4	4	0	68,595	68,597	1,3670	1,3670	0,8
13	6	1	0	74,592	74,592	1,2713	1,2713	2,5
14	4	2	3	74,641	74,641	1,2705	1,2706	1,1
15	5	2	3	85,054	85,052	1,1396	1,1396	0,8
16	0	0	5	86,537	86,530	1,1238	1,1239	1,7

Tablo 4.19 %7 Mol Ho₂O₃ Katkılı 760°C’de Ani Soğutma Sonrası Elde Edilmiş β -Bi₂O₃ Fazının XRD Spektrumu Verileri

Pik No	h	k	l	2 Θ _{göz}	2 Θ _{hes}	d _{göz} [Å]	d _{hes} [Å]	I/I _o
1	1	1	0	16,220	16,163	5,4603	5,4793	1,6
2	2	0	1	27,967	27,927	3,1877	3,1922	100,0
3	0	0	2	31,765	31,746	2,8147	2,8164	12,1
4	2	2	0	32,673	32,660	2,7385	2,7396	20,2
5	2	2	2	46,195	46,189	1,9636	1,9638	14,8
6	4	0	0	46,900	46,861	1,9357	1,9372	2,2
7	2	0	3	54,238	54,245	1,6899	1,6896	7,7
8	4	2	1	55,444	55,437	1,6559	1,6561	6,5
9	4	0	2	57,696	57,713	1,5965	1,5961	5,8
10	6	1	0	74,402	74,411	1,2740	1,2739	3,0
11	2	2	4	75,880	75,910	1,2529	1,2524	1,9
12	0	0	5	86,297	86,277	1,1264	1,1266	1,4

Tablo 4.20 %7 Mol Ho₂O₃ Katkılı 805°C’de Ani Soğutma Sonrası Elde Edilmiş β -Bi₂O₃ Fazının XRD Spektrumu Verileri

Pik No	h	k	l	2 Θ _{göz}	2 Θ _{hes}	d _{göz} [Å]	d _{hes} [Å]	I/I _o
1	1	1	0	16,123	16,124	5,4930	5,4924	1,4
2	2	0	1	27,860	27,874	3,1998	3,1982	100,0
3	0	0	2	31,716	31,720	2,8190	2,8186	11,8
4	2	2	0	32,584	32,580	2,7458	2,7462	23,5
5	2	1	2	41,227	41,212	2,1880	2,1887	0,7
6	2	2	2	46,111	46,111	1,9670	1,9670	17,2
7	4	0	0	46,750	46,742	1,9415	1,9419	10,2
8	2	0	3	54,174	54,181	1,6917	1,6915	9,0
9	4	2	1	55,313	55,301	1,6595	1,6599	16,2
10	4	0	2	57,586	57,594	1,5993	1,5991	6,3
11	4	4	0	68,254	68,249	1,3730	1,3731	1,9
12	4	2	3	74,308	74,305	1,2754	1,2755	4,8
13	6	0	1	75,274	75,253	1,2614	1,2617	1,9
14	2	2	4	75,819	75,810	1,2537	1,2538	2,4
15	4	4	2	77,196	77,221	1,2347	1,2344	2,2
16	6	2	0	77,690	77,689	1,2281	1,2281	2,7
17	6	2	2	86,327	86,340	1,1260	1,1259	2,7



Şekil 4.6 %8 Mol $\text{H}_2\text{O}_2\text{O}_3$ Katkılı $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ Fazının XRD Spektrumu a. 750°C 'de Isıl İşlem Sonrası, b. 800°C 'de Isıl İşlem Sonrası, c. 760°C 'de Ani Soğutma Sonrası, d. 805°C 'de Ani Soğutma Sonrası.

Tablo 4.21 %8 Mol Ho₂O₃ Katkılı 750°C’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş β -Bi₂O₃ Fazının XRD Spektrumu Verileri

Pik No	h	k	l	2 Θ _{göz}	2 Θ _{hes}	d _{göz} [Å]	d _{hes} [Å]	I/I ₀
1	1	1	0	16,202	16,160	5,4662	5,4803	1,0
2	2	0	1	27,928	27,923	3,1921	3,1927	100,0
3	0	0	2	31,758	31,741	2,8153	2,8167	11,6
4	2	2	0	32,667	32,653	2,7391	2,7402	25,8
5	3	0	1	38,305	38,298	2,3479	2,3483	0,7
6	2	1	2	41,292	41,268	2,1847	2,1859	1,0
7	2	2	2	46,172	46,182	1,9645	1,9641	18,3
8	4	0	0	46,855	46,851	1,9374	1,9376	10,2
9	2	0	3	54,235	54,238	1,6899	1,6898	8,3
10	4	2	1	55,444	55,425	1,6559	1,6564	19,8
11	4	0	2	57,714	57,702	1,5961	1,5964	7,5
12	0	0	4	66,317	66,317	1,4083	1,4083	0,9
13	4	4	0	68,415	68,420	1,3702	1,3701	2,2
14	4	2	3	74,456	74,436	1,2733	1,2735	4,6
15	6	0	1	75,411	75,441	1,2595	1,2591	2,3
16	2	2	4	75,898	75,899	1,2526	1,2526	1,5
17	4	4	2	77,396	77,395	1,2321	1,2321	2,7
18	6	2	0	77,902	77,892	1,2253	1,2254	1,5
19	4	0	4	85,076	85,091	1,1394	1,1392	1,3
20				86,500		1,1242		2,8

Tablo 4.22 %8 Mol Ho₂O₃ Katkılı 800°C’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş β -Bi₂O₃ Fazının XRD Spektrumu Verileri

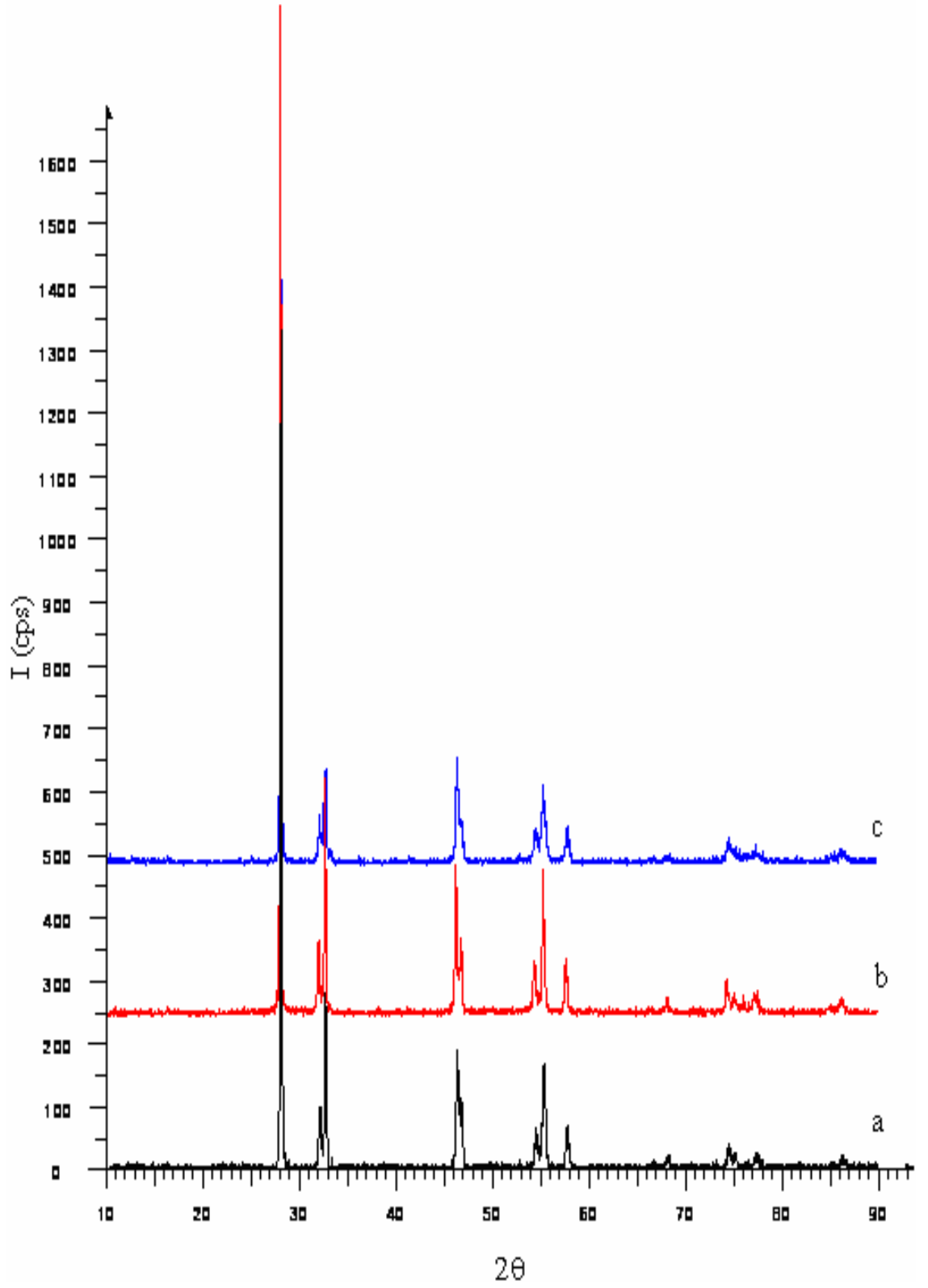
Pik No	h	k	l	2 Θ _{göz}	2 Θ _{hes}	d _{göz} [Å]	d _{hes} [Å]	I/I ₀
1	1	1	0	16,147	16,155	5,4756	5,4822	1,5
2	2	0	1	27,938	27,919	3,1910	3,1932	100,0
3	0	0	2	31,765	31,751	2,8147	2,8160	9,4
4	2	2	0	32,644	32,642	2,7410	2,7411	23,0
5	2	1	2	41,262	41,268	2,1862	2,1859	1,0
6	2	2	2	46,185	46,180	1,9640	1,9642	17,2
7	4	0	0	46,835	46,834	1,9382	1,9382	10,2
8	2	0	3	54,262	54,246	1,6892	1,6896	6,3
9	4	2	1	55,405	55,408	1,6570	1,6569	14,1
10	4	0	2	57,692	57,693	1,5966	1,5966	5,6
11	0	0	4	66,334	66,335	1,4080	1,4080	1,0
12	4	4	0	68,400	68,394	1,3704	1,3705	2,1
13	4	2	3	74,429	74,430	1,2736	1,2736	3,7
14	6	0	1	75,415	75,414	1,2594	1,2594	2,3
15	2	2	4	75,913	75,911	1,2524	1,2524	0,9
16	4	4	2	77,369	77,375	1,2324	1,2323	1,7
17	6	2	0	77,866	77,861	1,2258	1,2259	1,6
18	4	0	4	85,088	85,096	1,1392	1,1392	1,0
19	6	2	2	86,520	86,524	1,1240	1,1240	2,5

Tablo 4.23 %8 Mol Ho₂O₃ Katkılı 760°C’de Ani Soğutma Sonrası Elde Edilmiş β -Bi₂O₃ Fazının XRD Spektrumu Verileri

Pik No	h	k	l	2 Θ _{göz}	2 Θ _{hes}	d _{göz} [Å]	d _{hes} [Å]	I/I _o
1	1	1	0	16,160	16,147	5,4804	5,4846	1,7
2	2	0	1	27,937	27,907	3,1911	3,1944	100,0
3	0	0	2	31,750	31,742	2,8160	2,8167	10,2
4	2	2	0	32,661	32,627	2,7395	2,7423	25,6
5	3	0	1	38,260	38,272	2,3506	2,3498	0,7
6	2	1	2	41,241	41,254	2,1873	2,1866	1,2
7	2	2	2	46,176	46,162	1,9643	1,9649	16,8
8	4	0	0	46,840	46,812	1,9380	1,9391	11,2
9	2	0	3	54,215	54,229	1,6905	1,6901	7,2
10	4	2	1	55,383	55,382	1,6576	1,6576	16,1
11	4	0	2	57,672	57,668	1,5971	1,5972	6,7
12	4	4	0	68,380	68,359	1,3708	1,3712	2,1
13	4	2	3	74,373	74,398	1,2745	1,2741	3,7
14	6	0	1	75,372	75,375	1,2600	1,2600	2,5
15	2	2	4	75,896	75,884	1,2526	1,2528	1,8
16	4	4	2	77,321	77,337	1,2331	1,2328	2,1
17	6	2	0	77,821	77,820	1,2264	1,2264	2,2
18	6	2	2	86,462	86,479	1,1246	1,1244	2,0

Tablo 4.24 %8 Mol Ho₂O₃ Katkılı 805°C’de Ani Soğutma Sonrası Elde Edilmiş β -Bi₂O₃ Fazının XRD Spektrumu Verileri

Pik No	h	k	l	2 Θ _{göz}	2 Θ _{hes}	d _{göz} [Å]	d _{hes} [Å]	I/I _o
1	1	1	0	16,133	16,117	5,4896	5,4950	1,7
2	2	0	1	27,889	27,870	3,1965	3,1987	100,0
3	0	0	2	31,742	31,737	2,8167	2,8172	9,4
4	2	2	0	32,577	32,564	2,7464	2,7475	24,9
5	2	1	2	41,255	41,217	2,1866	2,1885	0,9
6	2	2	2	46,106	46,111	1,9672	1,9669	17,9
7	4	0	0	46,731	46,719	1,9423	1,9428	10,4
8	2	0	3	54,207	54,200	1,6907	1,6909	7,5
9	4	2	1	55,287	55,278	1,6602	1,6605	17,4
10	4	0	2	57,598	57,585	1,5990	1,5993	8,1
11	4	4	0	68,191	68,213	1,3741	1,3737	2,9
12	4	2	3	74,313	74,304	1,2753	1,2755	4,4
13	6	0	1	75,211	75,216	1,2623	1,2623	2,4
14	2	2	4	75,820	75,837	1,2537	1,2535	1,3
15	4	4	2	77,189	77,195	1,2348	1,2348	1,9
16	6	2	0	77,649	77,646	1,2287	1,2287	1,8
17	6	2	2	86,309	86,306	1,1262	1,1263	3,0



Şekil 4.7 %9 Mol H_2O_3 Katkılı $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ Fazının XRD Spektrumu a. 800°C 'de Isıl İşlem Sonrası, b. 760°C 'de Ani Soğutma Sonrası, c. 805°C 'de Ani Soğutma Sonrası.

Tablo 4.25 %9 Mol Ho₂O₃ Katkılı 800°C’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş β -Bi₂O₃ Fazının XRD Spektrumu Verileri

Pik No	h	k	l	2 Θ _{göz}	2 Θ _{hes}	d _{göz} [Å]	d _{hes} [Å]	I/I _o
1	2	0	1	27,966	27,938	3,1879	3,1910	100,0
2	0	0	2	31,969	31,952	2,7973	2,7987	4,7
3	2	2	0	32,579	32,577	2,7462	2,7464	21,2
4	2	2	2	46,290	46,279	1,9597	1,9602	10,7
5	4	0	0	46,768	46,739	1,9408	1,9420	7,5
6	2	0	3	54,483	54,519	1,6828	1,6818	4,5
7	4	2	1	55,320	55,335	1,6593	1,6589	12,1
8	4	0	2	57,738	57,736	1,5955	1,5955	4,6
9	4	4	0	68,234	68,244	1,3734	1,3732	1,5
10	4	2	3	74,563	74,588	1,2717	1,2713	3,0
11	6	0	1	75,271	75,279	1,2615	1,2614	2,3
12	3	0	4	77,492	77,470	1,2308	1,2311	1,7
13	6	2	2	86,475	86,456	1,1245	1,1247	1,6

Tablo 4.26 %9 Mol Ho₂O₃ Katkılı 760°C’de Ani Soğutma Sonrası Elde Edilmiş β -Bi₂O₃ Fazının XRD Spektrumu Verileri

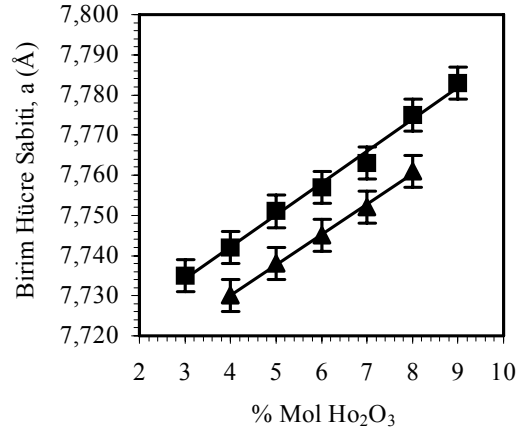
Pik No	h	k	l	2 Θ _{göz}	2 Θ _{hes}	d _{göz} [Å]	d _{hes} [Å]	I/I _o
1	2	0	1	27,886	27,875	3,1968	3,1981	100,0
2	0	0	2	31,823	31,807	2,8097	2,8111	4,3
3	2	2	0	32,540	32,539	2,7494	2,7495	17,4
4	2	2	2	46,144	46,144	1,9656	1,9656	14,1
5	4	0	0	46,679	46,682	1,9443	1,9442	7,3
6	2	0	3	54,282	54,295	1,6886	1,6882	3,8
7	4	2	1	55,225	55,248	1,6620	1,6613	14,0
8	4	0	2	57,580	57,597	1,5995	1,5990	4,4
9	4	4	0	68,169	68,155	1,3745	1,3748	1,7
10	4	2	3	74,370	74,356	1,2745	1,2747	2,8
11	4	4	2	77,173	77,178	1,2351	1,2350	1,4
12	6	2	0	77,576	77,577	1,2297	1,2296	2,2

Tablo 4.27 %9 Mol Ho₂O₃ Katkılı 805°C’de Ani Soğutma Sonrası Elde Edilmiş β -Bi₂O₃ Fazının XRD Spektrumu Verileri

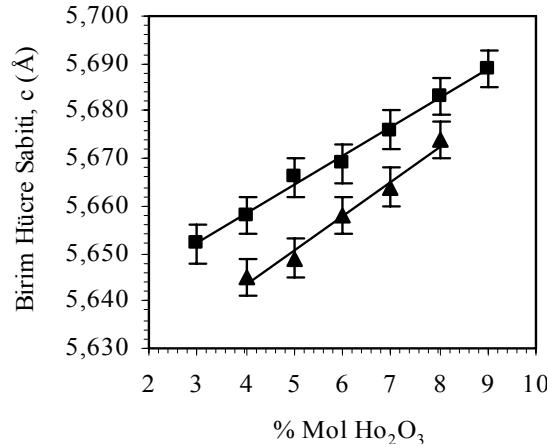
Pik No	h	k	l	2 Θ _{göz}	2 Θ _{hes}	d _{göz} [Å]	d _{hes} [Å]	I/I _o
1	2	0	1	27,916	27,921	3,1935	3,1929	100,0
2	0	0	2	31,918	31,905	2,8016	2,8027	7,6
3	2	2	0	32,496	32,571	2,7531	2,7469	14,2
4	2	2	2	46,279	46,239	1,9602	1,9618	16,2
5	4	0	0	46,731	46,729	1,9423	1,9424	5,9
6	2	0	3	54,408	54,448	1,6850	1,6838	5,6
7	4	2	1	55,294	55,316	1,6601	1,6594	12,2
8	4	0	2	57,730	57,698	1,5968	1,5965	5,4
9	4	2	3	74,527	74,520	1,2722	1,2723	3,8

4.1.2. Birim Hücre Parametreleri

750 ve 800 °C’de sentezlenen tetragonal tipi katı çözeltiliye ait örneklerin XRD toz desenlerindeki difraksiyon piklerinin indislemeleri yapıldı. İndislemeler sonucunda hesaplanan birim hücre sabitleri Şekil 4.8’de grafikler halinde gösterilmiştir.



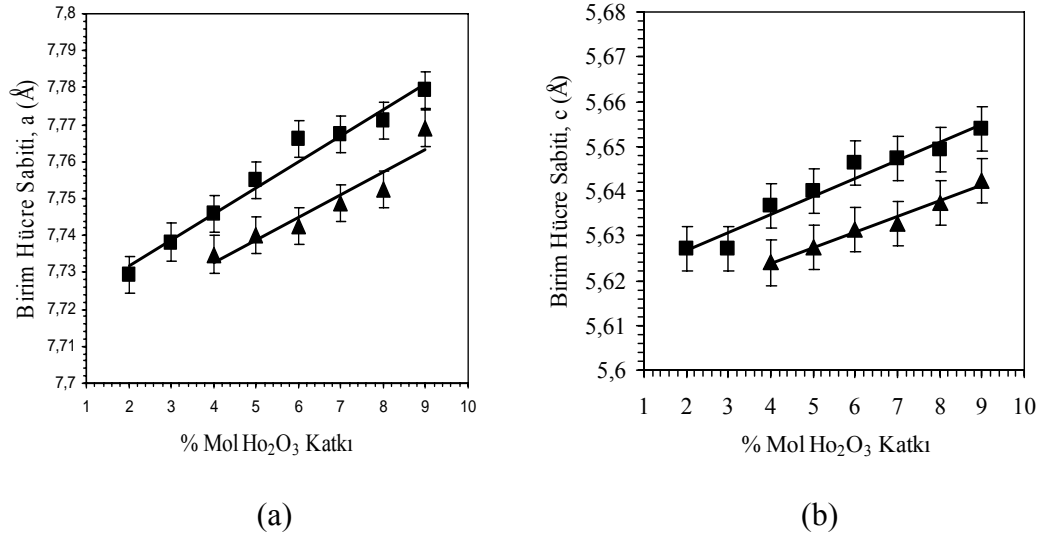
(a)



(b)

Şekil 4.8 Sentezlenen Tetragonal Tipi Katı Çözeltinin Birim Hücre Parametrelerinin, Ho₂O₃ Katkı Konsantrasyonuna Bağlı Değişimi. Birim Hücre Sabiti, *a* ve *b*. Birim Hücre Sabiti, *c* (■: 800°C’de Isıl İşlem Sonrası, ▲: 750°C’de Isıl İşlem Sonrası).

760 ve 805°C’de ani soğutma sonucu sentezlenen tetragonal tipi katı çözeltiliye ait örneklerin XRD toz desenlerindeki difraksiyon piklerinin indislemeleri yapıldı. İndislemeler sonucunda hesaplanan birim hücre sabitleri Şekil 4.9’da grafikler halinde gösterilmiştir.

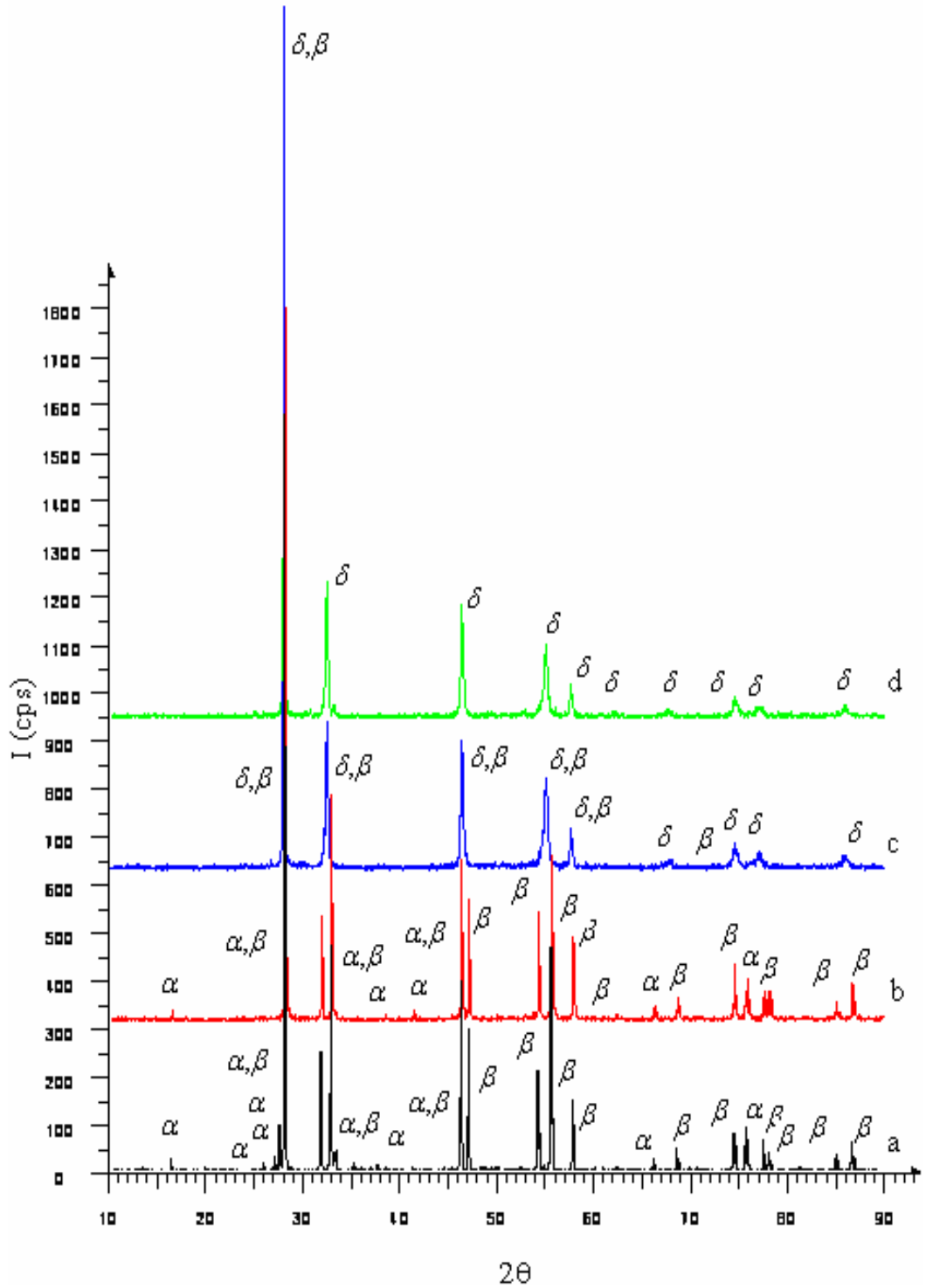


Şekil 4.9 Sentezlenen Tetragonal Tipi Katı Çözeltinin Birim Hücre Parametrelerinin, Ho_2O_3 Katkı Konsantrasyonuna Bağlı Değişimi. a. Birim Hücre Sabiti, a ve b. Birim Hücre Sabiti, c (■: 805°C 'de Ani Soğutma Sonrası, ▲: 760°C 'de Ani Soğutma Sonrası).

Grafiklerdeki değişimler incelendiğinde, Ho_2O_3 katkısı arttıkça, tetragonal birim hücre parametrelerinin düşük oranda artış gösterdiği belirlendi. Böyle bir değişimin bilinen iyonik yarıçaplarla uyum içinde olduğu gözlemlendi.

Özellikle 700°C 'nin üzerindeki reaksiyon sıcaklıklarında, Ho^{3+} (0.09 nm, iyonik yarıçap), reaksiyon esnasında Ho^{2+} (0.112 nm, iyonik yarıçap) iyonlarına indirgenerek, kristal örgüdeki Bi^{3+} (0.102 nm, iyonik yarıçap) iyonları ile yer değiştirme tepkimesi verdiği tahmin edildi[68]. Ho(II) katyonik yarıçapının, Bi(III) iyonik yarıçapından büyük olması nedeniyle, buna bağlı olarak da oluşan fazın birim hücre sabitlerinin artış gösterdiği belirlendi. XRD sonuçlarına bağlı olarak, ikili sistemde tetragonal tipi katı çözeltinin, $0.04 \leq x \leq 0.08$ (750°C 'de normal, 760°C 'de ani soğutma ısıl işlemleri) ve $0.02 \leq x \leq 0.09$ (800°C 'de normal, 805°C 'de ani soğutma işlemleri) stokiometrik katkı aralıklarında oluşabildiği bulguları. Stokiometrik doping oranının/oranlarının verilen aralıkların dışında olması durumunda ise çoklu fazları içeren katı karışımların oluştuğu gözlemlendi.

4.1.3. İkili Fazlara Ait Veriler



Şekil 4.10 %2 Mol Ho_2O_3 Katkılı $\alpha+\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ İkili Fazının XRD Spektrumu a. 750°C 'de Isıl İşlem Sonrası, b. 800°C 'de Isıl İşlem Sonrası, c. %10 Mol Ho_2O_3 Katkılı Edilmiş $\delta+\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ İkili Fazının XRD Spektrumu 760°C 'de Ani Soğutma Sonrası, d. %10 Mol Ho_2O_3 Katkılı Edilmiş $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ İkili Fazının XRD Spektrumu 805°C 'de Ani Soğutma Sonrası.

Tablo 4.28 %2 Mol Ho₂O₃ Katkılı Bi₂O₃, 750°C 48s Isıl İşlem Sonrası XRD Verileri

2 Θ	d (Å)	I/I ₀	2 Θ	d (Å)	I/I ₀
16,222	5,45969	1,5	54,221	1,69034	14,2
25,779	3,45313	1,4	55,571	1,65241	30,7
26,941	3,30679	1,2	57,792	1,59409	9,8
27,428	3,24912	5,4	66,210	1,41035	1,6
27,968	3,18769	100,0	68,625	1,36650	2,3
31,697	2,82065	16,0	74,519	1,27232	7,2
32,762	2,73135	30,5	75,680	1,25567	3,4
33,246	2,69269	2,1	75,884	1,25280	4,4
41,300	2,18427	0,8	77,578	1,22962	4,4
45,228	2,00327	0,8	78,150	1,22204	2,7
46,233	1,96203	25,8	85,099	1,13911	2,3
47,000	1,93180	19,7	86,774	1,12138	4,1

Tablo 4.29 %2 Mol Ho₂O₃ Katkılı Bi₂O₃, 800°C 24s ısııl İşlem Sonrası XRD Verileri

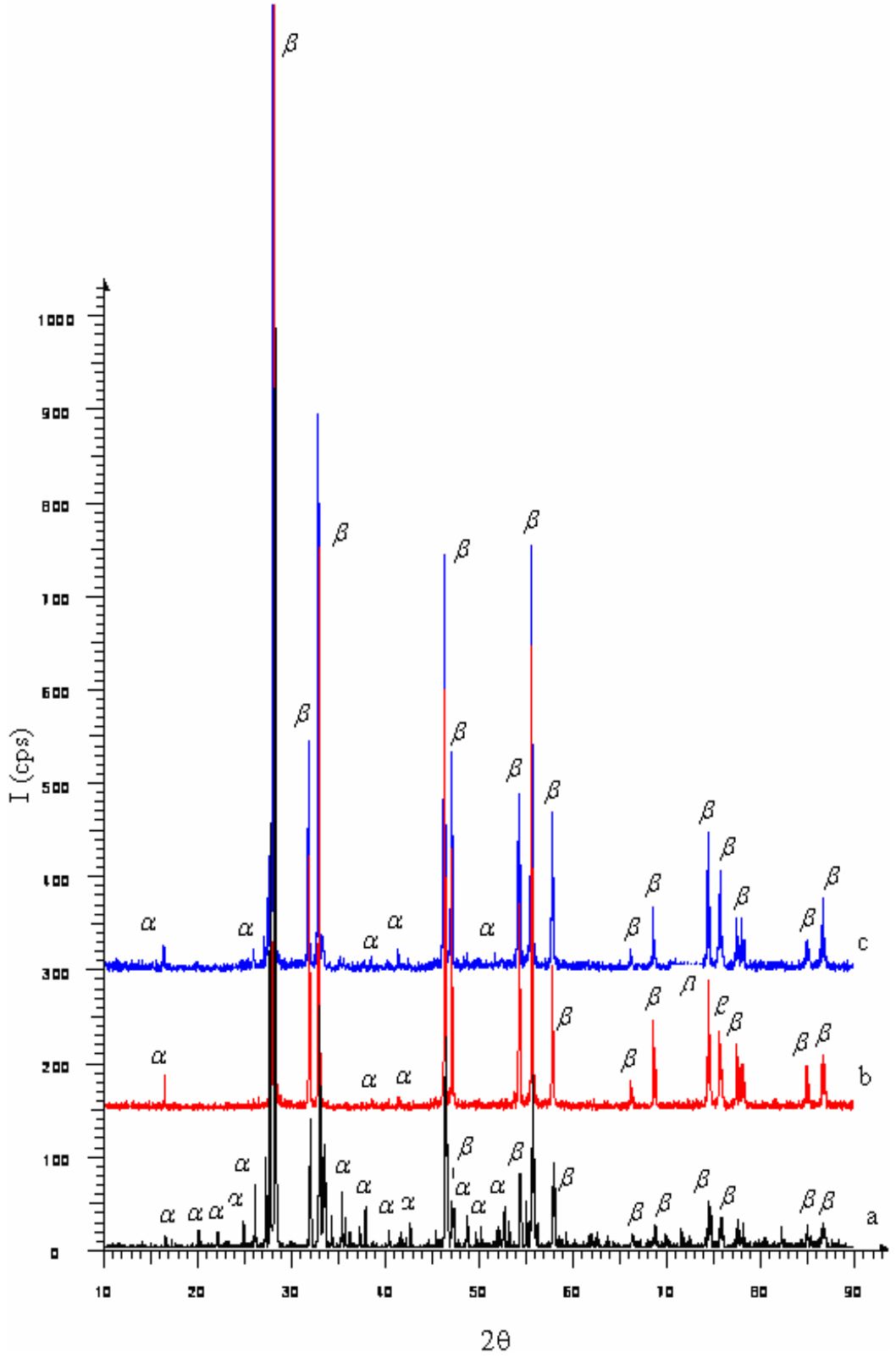
2 Θ	d (Å)	I/I ₀	2 Θ	d (Å)	I/I ₀
16,340	5,42039	1,5	66,341	1,40788	2,1
28,099	3,17312	100,0	68,743	1,36444	3,6
31,844	2,80796	14,5	74,622	1,27083	8,2
32,857	2,72369	32,4	75,770	1,25440	3,6
46,330	1,95814	24,1	75,960	1,25173	4,7
47,110	1,92754	18,0	77,668	1,22843	3,9
54,327	1,68729	16,1	78,245	1,22080	4,6
55,684	1,64935	24,4	85,165	1,13840	2,2
57,908	1,59117	12,3	86,861	1,12048	5,6

Tablo 4.30 %10 Mol Ho₂O₃ Katkılı Bi₂O₃, 760°C Ani Soğutma Sonrası XRD Verileri

2 Θ	d (Å)	I/I ₀	2 Θ	d (Å)	I/I ₀
27,895	3,19584	100,0	57,643	1,59787	4,2
32,326	2,76717	15,8	74,680	1,26998	2,2
46,358	1,95705	12,9	76,986	1,23759	1,4
54,974	1,66896	8,4	86,082	1,12861	1,5

Tablo 4.31 %10 Mol Ho₂O₃ Katkılı Bi₂O₃, 805°C Ani Soğutma Sonrası XRD Verileri

2 Θ	d (Å)	I/I ₀	2 Θ	d (Å)	I/I ₀
27,884	3,19706	100,0	57,629	1,59822	5,2
32,326	2,76719	20,9	74,654	1,27036	2,7
46,348	1,95742	16,4	77,067	1,23649	1,9
54,965	1,66921	10,4	85,926	1,13026	1,8



Şekil 4.11 %3 Mol Ho_2O_3 Katkılı $\alpha+\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ İkili Fazının XRD Spektrumu a. 700°C'de Isıl İşlem Sonrası, b. 750°C'de Isıl İşlem Sonrası, c. 760°C'de Ani Soğutma Sonrası.

Tablo 4.32 %3 Mol Ho₂O₃ Katkılı Bi₂O₃, 700°C 48s Isıl İşlem Sonrası XRD Verileri

2Θ	d (Å)	I/I₀	2Θ	d (Å)	I/I₀
16.406	5.39864	1.3	49.659	1.83441	2.2
19.941	4.44889	2.4	50.164	1.81711	3.4
21.970	4.04247	2.3	51.891	1.76062	2.3
24.782	3.58980	3.3	52.161	1.75214	3.1
25.952	3.43054	7.9	52.588	1.73891	4.8
27.126	3.28463	10.9	53.231	1.71942	3.8
27.606	3.22868	53.8	54.361	1.68632	10.2
28.143	3.16828	100.0	55.014	1.66783	6.2
31.890	2.80399	15.1	55.713	1.64854	20.1
32.912	2.71922	27.5	56.090	1.63836	3.9
33.263	2.69130	11.3	57.944	1.59027	10.1
33.452	2.67654	12.3	58.482	1.57691	1.8
34.161	2.62259	3.8	58.797	1.56923	1.0
35.242	2.54458	6.7	59.278	1.55762	1.7
35.609	2.51919	4.0	62.021	1.49516	2.2
36.136	2.48369	2.2	63.768	1.45835	1.4
37.177	2.41647	2.6	66.366	1.40741	1.5
37.800	2.37806	5.5	67.112	1.39358	0.9
40.287	2.23682	2.2	68.763	1.36408	3.6
41.470	2.17572	1.0	71.625	1.31645	2.6
41.717	2.16339	1.1	74.607	1.27104	5.9
42.130	2.14311	1.2	75.918	1.25233	2.1
42.571	2.12194	3.1	77.295	1.23341	1.3
44.516	2.03363	1.1	77.685	1.22819	3.5
45.357	1.99788	2.2	78.249	1.22075	1.4
46.373	1.95645	25.9	82.402	1.16942	2.7
47.144	1.92623	8.7	85.159	1.13846	3.4
48.615	1.87134	4.3	86.880	1.12028	3.2

Tablo 4.33 %3 Mol Ho₂O₃ Katkılı Bi₂O₃, 750°C 48s Isıl İşlem Sonrası XRD Verileri

2Θ	d (Å)	I/I₀	2Θ	d (Å)	I/I₀
16,304	5,43246	1,8	57,826	1,59323	9,5
28,038	3,17983	100,0	66,241	1,40977	1,9
31,760	2,81518	15,9	68,686	1,36542	5,8
32,836	2,72534	36,8	74,525	1,27224	8,3
38,445	2,33968	0,9	75,736	1,25488	4,1
41,333	2,18261	1,1	75,880	1,25285	3,5
46,267	1,96069	27,1	77,615	1,22913	4,2
47,042	1,93015	17,0	78,187	1,22157	2,6
54,245	1,68966	13,0	85,096	1,13914	2,8
55,626	1,65093	30,6	86,806	1,12105	3,9

Tablo 4.34 %3 Mol Ho₂O₃ Katkılı Bi₂O₃, 760°C Ani Soğutma Sonrası XRD Verileri

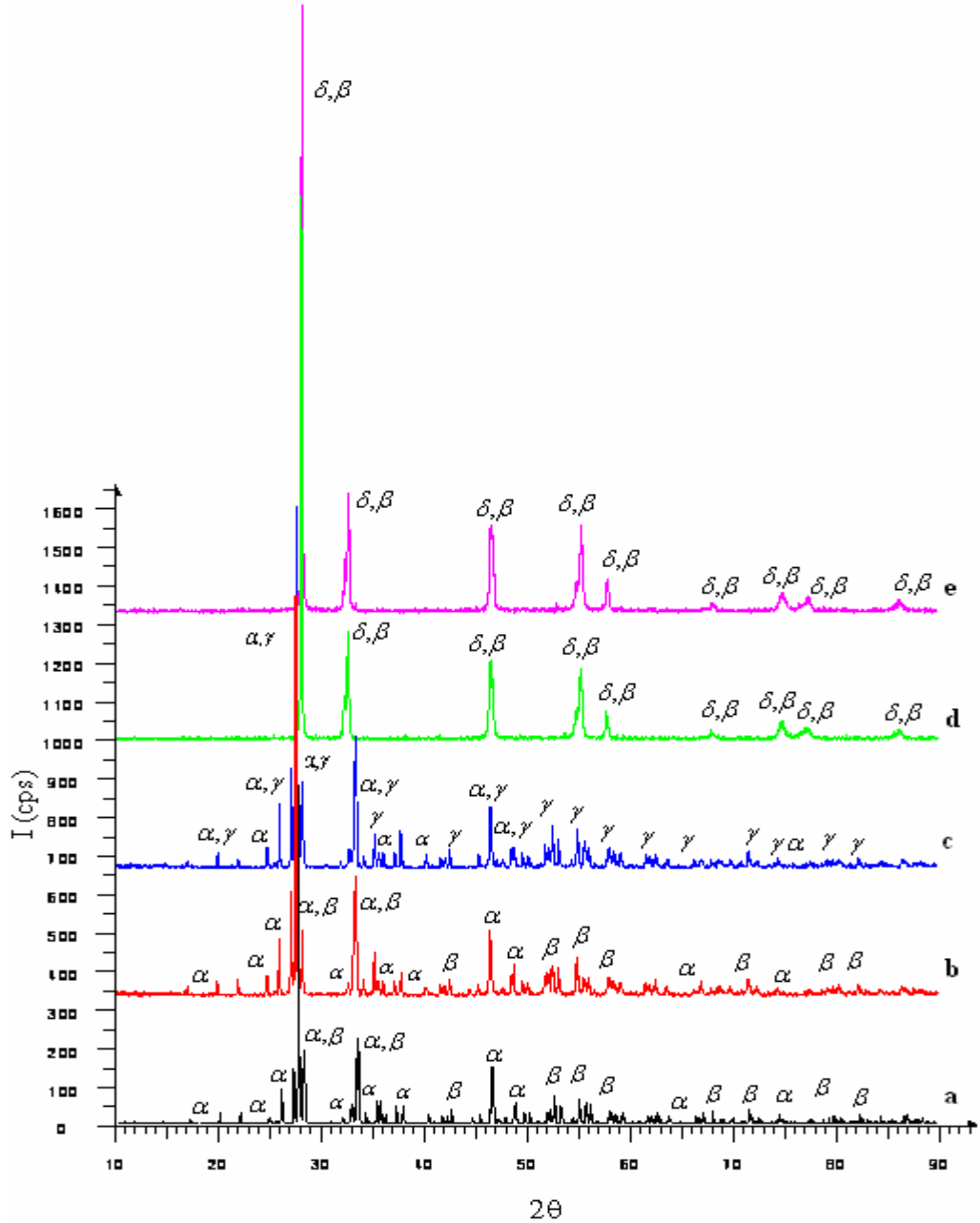
2 Θ	d (Å)	I/I ₀	2 Θ	d (Å)	I/I ₀
16,203	5,46596	1,1	55,567	1,65254	22,7
25,785	3,45231	1,1	57,792	1,59410	8,8
26,947	3,30605	1,6	66,213	1,41030	1,2
27,430	3,24900	5,7	68,647	1,36610	3,4
27,963	3,18825	100,0	74,520	1,27232	7,5
31,705	2,81992	11,5	75,842	1,25339	4,1
32,755	2,73192	29,2	77,594	1,22940	3,1
41,307	2,18391	1,0	78,148	1,22207	2,9
46,219	1,96259	22,1	85,089	1,13923	1,4
46,991	1,93214	11,6	86,781	1,12130	3,9
54,212	1,69061	9,3			

Tablo 4.35 %1 Mol Ho₂O₃ Katkılı Bi₂O₃, 700°C 48s Isıl İşlem Sonrası XRD Verileri

2 Θ	d (Å)	I/I ₀	2 Θ	d (Å)	I/I ₀
17.079	5.18742	1.2	52.208	1.75067	4.5
20.011	4.43359	3.4	52.619	1.73797	8.8
22.015	4.03435	3.0	53.264	1.71843	6.4
24.826	3.58344	3.5	54.356	1.68646	1.7
26.030	3.42044	10.5	55.048	1.66688	7.5
27.177	3.27858	15.3	55.706	1.64874	5.3
27.663	3.22214	100.0	56.150	1.63676	5.3
28.202	3.16171	19.8	56.760	1.62061	1.3
31.925	2.80101	1.5	58.075	1.58699	3.5
32.764	2.73115	4.1	58.545	1.57538	2.4
32.986	2.71333	4.8	58.829	1.56845	2.3
33.300	2.68843	19.4	59.269	1.55785	3.8
33.520	2.67128	26.7	61.738	1.50134	2.1
34.232	2.61734	3.7	62.079	1.49391	2.6
35.314	2.53956	8.5	62.763	1.47926	3.3
35.672	2.51489	6.4	63.811	1.45747	2.3
36.184	2.48052	3.0	66.503	1.40486	2.5
37.236	2.41279	6.1	67.114	1.39354	2.7
37.857	2.37460	6.7	68.145	1.37494	4.8
40.332	2.23442	3.0	68.808	1.36330	1.5
41.751	2.16171	2.2	69.905	1.34457	1.4
42.159	2.14174	2.6	71.677	1.31562	5.5
42.630	2.11915	4.8	72.609	1.30102	2.1
44.596	2.03020	2.2	74.638	1.27060	2.8
45.402	1.99599	2.9	79.465	1.20510	2.2
46.598	1.94753	16.5	79.900	1.19962	3.1
47.177	1.92495	1.0	82.450	1.16886	4.0
47.865	1.89889	1.7	83.234	1.15984	1.1
48.663	1.86959	5.6	84.520	1.14543	2.6
48.854	1.86274	6.0	85.174	1.13830	1.4

Tablo 4.35'in Devamı

2Θ	d (Å)	I/I ₀	2Θ	d (Å)	I/I ₀
49.716	1.83243	3.4	86.774	1.12137	2.2
50.237	1.81462	3.7	87.880	1.11009	1.5
51.962	1.75839	3.5	88.567	1.10325	1.5



Şekil 4.12 %1 Mol Ho_2O_3 Katkılı $\alpha+\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ İkili Fazının XRD Spektrumu a. 700°C 'de Isıl İşlem Sonrası, b. 760°C 'de Isıl İşlem Sonrası, c. 805°C 'de Ani Soğutma Sonrası. %10 Mol Ho_2O_3 Katkılı Edilmiş $\beta+\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ İkili Fazının XRD Spektrumu d. 750°C 'de Isıl İşlem Sonrası, e. 800°C 'de Isıl İşlem Sonrası.

Tablo 4.36 %1 Mol Ho₂O₃ Katkılı Bi₂O₃, 760°C Ani Soğutma Sonrası XRD Verileri

2 Θ	d (Å)	I/I ₀	2 Θ	d (Å)	I/I ₀
16,814	5,26860	1,5	51,696	1,76679	4,3
19,726	4,49690	3,4	51,992	1,75743	5,3
21,744	4,08392	3,6	52,381	1,74529	9,0
24,566	3,62089	4,2	53,020	1,72575	6,8
25,748	3,45729	13,4	54,804	1,67373	10,1
26,920	3,30937	25,8	55,498	1,65442	4,1
27,402	3,25219	100,0	55,918	1,64300	4,3
28,004	3,18361	15,5	57,909	1,59115	4,6
32,499	2,75280	5,5	58,304	1,58131	3,8
33,060	2,70739	24,6	59,021	1,56379	3,4
33,231	2,69381	28,2	61,508	1,50639	2,9
33,938	2,63932	4,0	61,852	1,49884	2,8
35,045	2,55846	11,0	62,471	1,48547	3,0
35,420	2,53222	5,6	63,577	1,46227	1,8
35,902	2,49935	3,5	66,922	1,39707	3,0
36,981	2,42886	5,2	67,960	1,37823	1,9
37,609	2,38972	9,0	68,615	1,36666	1,9
40,065	2,24869	3,6	69,724	1,34761	2,3
41,459	2,17624	2,4	71,490	1,31860	3,7
41,933	2,15276	2,4	72,351	1,30502	1,4
42,365	2,13180	4,0	74,436	1,27353	2,1
44,384	2,03941	1,4	79,287	1,20735	1,4
45,154	2,00638	2,6	79,774	1,20120	2,1
46,352	1,95728	15,6	80,294	1,19473	2,1
47,593	1,90908	1,8	82,228	1,17146	2,7
48,400	1,87913	5,0	83,049	1,16195	1,8
48,645	1,87025	7,7	84,350	1,14731	1,5
49,493	1,84016	3,6	86,525	1,12396	2,5
49,982	1,82330	3,3			

Tablo 4.37 %1 Mol Ho₂O₃ Katkılı Bi₂O₃, 805°C Ani Soğutma Sonrası XRD Verileri

2 Θ	d (Å)	I/I ₀	2 Θ	d (Å)	I/I ₀
16,801	5,27263	1,9	49,998	1,82274	3,7
19,748	4,49193	4,3	51,701	1,76663	6,5
21,772	4,07874	2,6	52,002	1,75712	6,2
24,612	3,61417	5,5	52,404	1,74458	11,8

Tablo 4.38 %10 Mol Ho₂O₃ Katkılı Bi₂O₃, 750°C 48s Isıl İşlem Sonrası XRD Verileri

2 Θ	d (Å)	I/I ₀	2 Θ	d (Å)	I/I ₀
27,927	3,19219	100,0	57,669	1,59720	5,0
32,122	2,78427	7,2	67,966	1,37813	1,7
32,468	2,75537	18,2	74,704	1,26963	2,7
46,316	1,95871	13,5	74,976	1,26570	2,9

Tablo 4.38'in Devamı

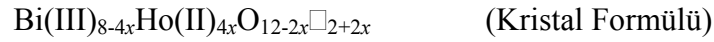
2 Θ	d (Å)	I/I ₀	2 Θ	d (Å)	I/I ₀
46,464	1,95280	10,5	77,350	1,23267	2,2
54,711	1,67634	4,2	86,289	1,12643	1,9
55,183	1,66313	12,2			

Tablo 4.39 %10 Mol Ho₂O₃ Katkılı Bi₂O₃, 800°C 24s Isıl İşlem Sonrası XRD Verileri

2 Θ	d (Å)	I/I ₀	2 Θ	d (Å)	I/I ₀
27.979	3.18639	100.0	55.231	1.66178	13.2
32.181	2.77932	7.1	57.776	1.59450	5.3
32.517	2.75139	18.4	68.031	1.37696	1.3
46.396	1.95554	13.0	74.747	1.26901	2.1
46.557	1.94915	9.7	77.345	1.23273	2.4
52.857	1.73070	1.5	86.200	1.12737	1.5
54.821	1.67324	4.3			

4.2. SEM ve EDX Ölçüm Sonuçları

XRD ve SEM mikro prob ölçüm sonuçları birlikte değerlendirilerek, tetragonal tipi katı çözeltilerin gösterilen genel kristal ve bileşik formüle sahip olduğu sonucuna varıldı.



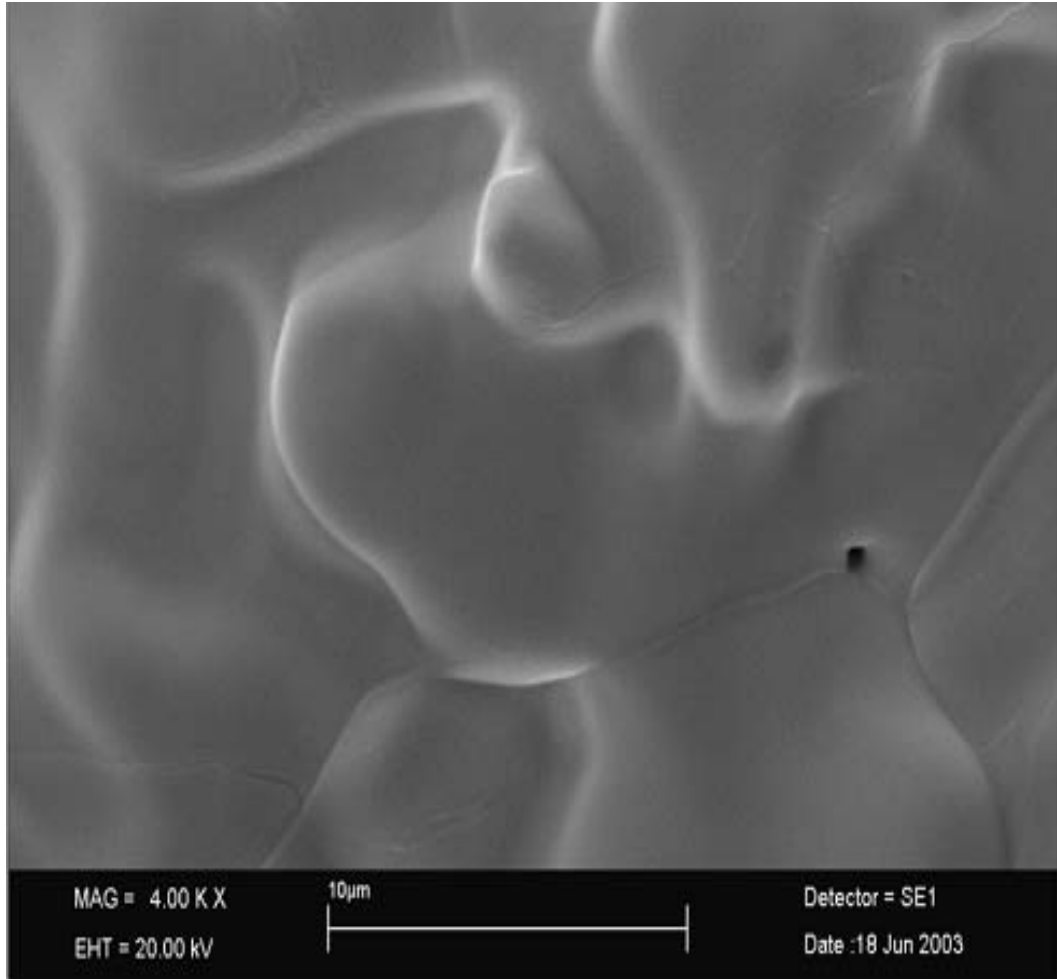
Buna göre Ho(III) katyonları birim hücrede var olan Bi (III) katyonları yerine indirgenerek, Ho(II) katyonları şeklinde yerleşirken, kristal örgüsündeki O²⁻ iyonları ise moleküler oksijene yükseltgenmektedir. Bunun sonucu olarak da tetragonal tipi kristal örgüde yapı hataları (oksijen anyon boşlukları, \square) oluşmaktadır. Örgünün oksijen iyon eksikliği içermesi ise söz konusu katı çözeltilerinde non stokiometriye neden olmaktadır [26].

Tablo 4.40'ta görülen mikro prob analizlerinde katkılamamanın başarılı bir şekilde yapıldığı ve sentezlenen katı çözeltilerin hesaplanan değerlerle uyum içinde olduğu görülmektedir.

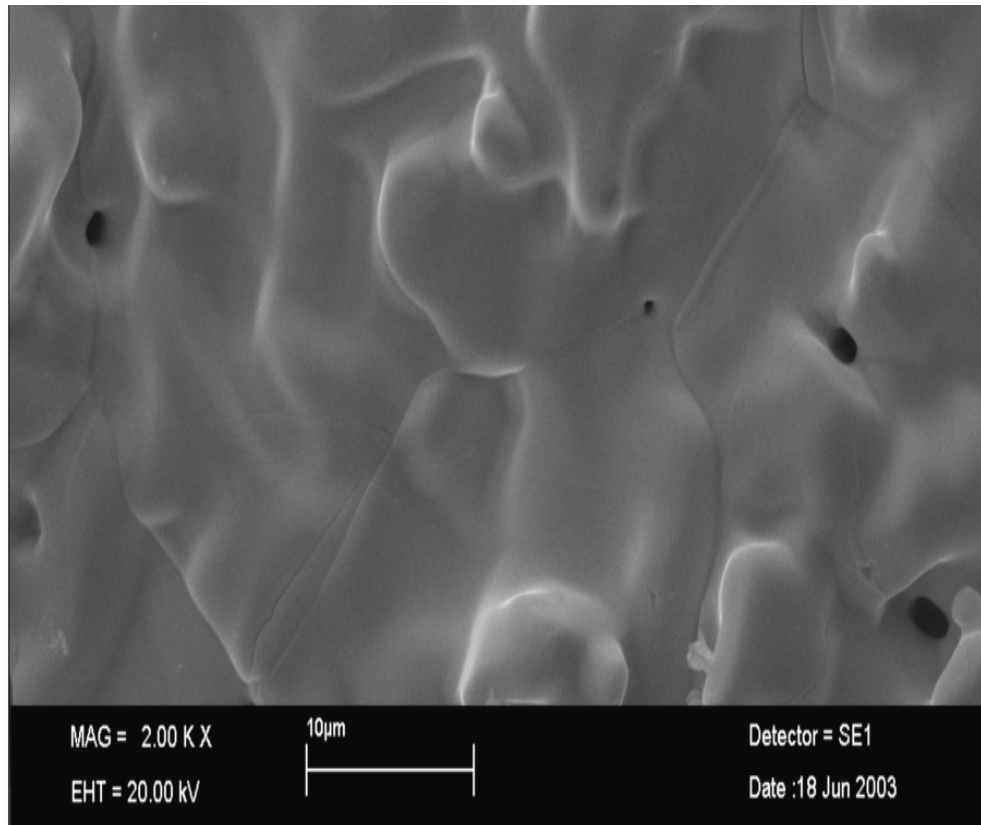
Tablo 4.40 $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_x$ Tetragonal Katı Çözelti Sisteminde Ölçülen Mikro Prob Analiz Sonuçları

x (Ho_2O_3) (mol %)	750 °C'de ısıtıl işlem		800°C'de ısıtıl işlem		Hesaplanan	
	küt% Bi	küt%Ho	küt% Bi	küt% Ho	küt%Bi	küt%Ho
0.03	(-)*		87.67±0.11	2.21±0.17	87.59	2.14
0.04	87.12±0.24	2.81±0.28	87.13±0.20	2.92±0.14	87.00	2.86
0.05	86.11±0.21	3.45±0.17	86.30±0.14	3.67±0.19	86.19	3.58
0.06	85.52±0.13	4.21±0.11	85.37±0.21	4.41±0.10	85.46	4.31
0.07	84.69±0.15	5.14±0.19	84.81±0.25	4.94±0.23	84.75	5.03
0.08	84.13±0.21	5.71±0.18	84.17±0.18	5.69±0.26	84.02	5.77
0.09	(-)*		83.31±0.17	5.56±0.19	83.36	6.51

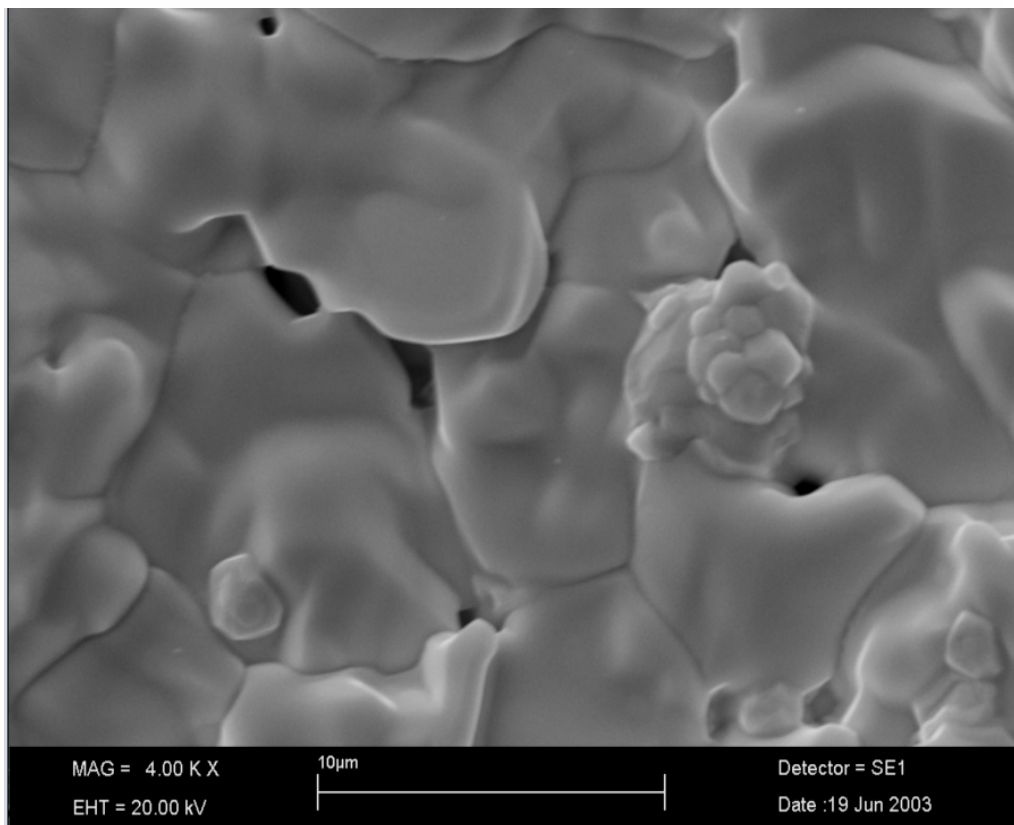
(*): Tek β Fazı Gözlenemedi.



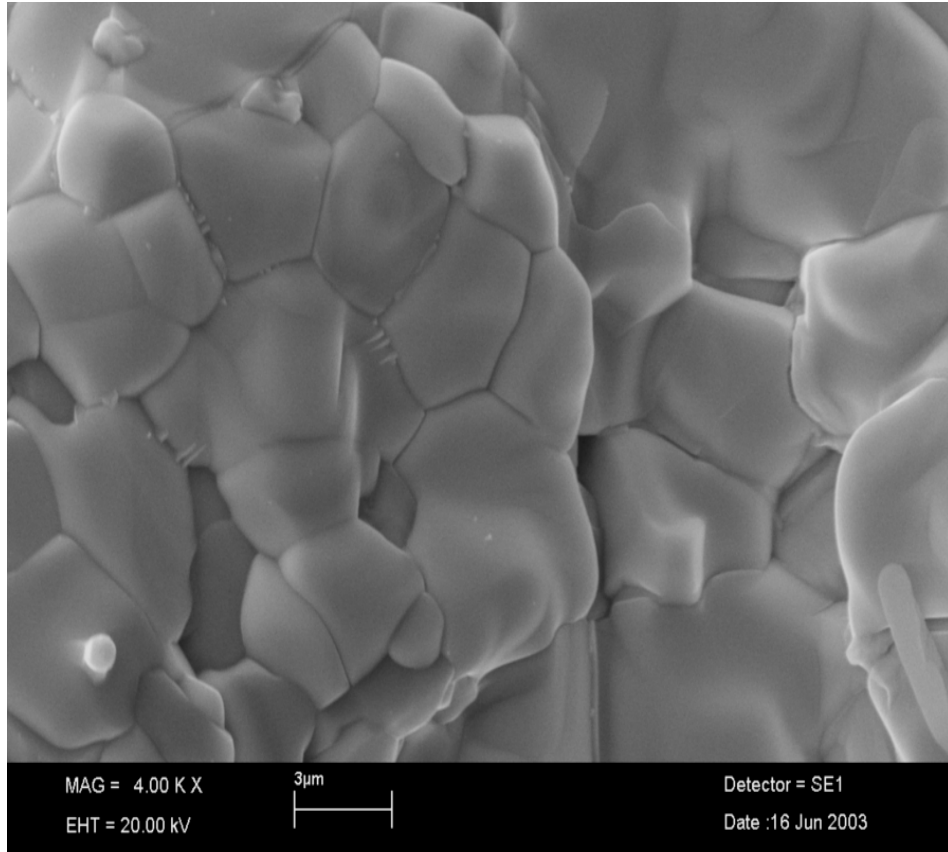
(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 4.13 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Ho}_2\text{O}_3$ İkili Sisteminde Sentezlenen Bazı Tetragonal Tipi Örneklerin SEM Serbest Yüzey Görüntüleri a. % 5 mol Ho_2O_3 Katkı Oranı (750°C 'de Isıl İşlem Sonrası), b. % 7 Mol Ho_2O_3 Katkı Oranı (750°C 'de Isıl İşlem Sonrası), c. % 9 Mol Ho_2O_3 Katkı Oranı (750°C 'de Isıl İşlem Sonrası), d. % 9 Mol Ho_2O_3 Katkı Oranı (800°C 'de Isıl İşlem Sonrası).

İncelenen sistemler için tanecik boyutları XRD pik profil analizlerine bağlı olarak da yapılmıştır. Aşağıdaki Tablo 4.41'de elde edilen sonuçlardan bazıları görülmektedir.

SEM fotoğraflarında ve Tablo 4.41'de % mol katkılama artışı ile pik profillerinde ve grain büyüklüklerinde azalma görülmektedir [26]. Grain büyüklüklerindeki azalma grainlerdeki iyonik iletkenliği artıran bir etkendir.

Tablo 4.41 deki yapıyı karkterize edecek şekilde en şiddetli piklere ait (201), (002), (220), (222) düzlemlerin pik profilleri Scherrer -Warren Eşitliği (2.3) ve (2.4) eşitliklerinden hesaplanmıştır.

Tablo 4.41 Ho₂O₃ Katkı Oranının Tanecik Boyutlarına Etkisi(nm)

x (Ho ₂ O ₃)	<u>750 °C'de ısıtım sonrası</u>				<u>800°C'de ısıtım sonrası</u>			
	(201)	(002)	(220)	(222)	(201)	(002)	(220)	(222)
0.03	(-)*				117.3	139.3	93.2	101.4
0.04	127.7	142.9	92.5	107.5	110.7	126.6	80.8	91.3
0.05	118.1	120.5	79.6	98.1	101.2	106.5	66.7	80.7
0.06	100.2	108.3	64.3	89.2	98.8	97.1	57.1	72.2
0.07	96.7	101.1	58.8	80.7	90.2	83.9	49.4	66.9
0.08	91.3	98.2	49.1	75.5	82.9	74.5	41.7	61.7
0.09	(-)*				77.3	64.8	36.6	55.5

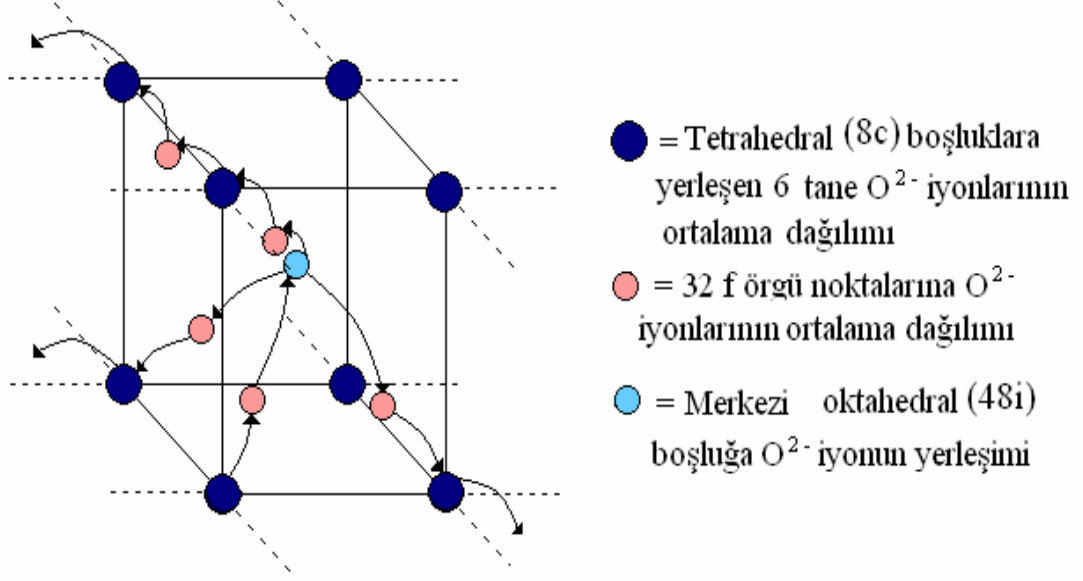
(*): Tek β Fazı Gözlenemedi.

4.3. Elektriksel İletkenlik Ölçüm Sonuçları

Bütün ikili sistemlerde gözlenen tetragonal tipi katı çözelti (tek faz) bölgelerine ait tüm örneklerin, dört nokta d.c. elektriksel iletkenlik metodu ile ölçümleri yapıldı. Gözlenen iletkenlik değerleri sıcaklığa bağlı olarak grafiklendi. Bu grafikler aşağıdaki şekillerde görülmektedir. Bölüm 2’de verilen (2.9) numaralı formülasyonla, elde edilen iletkenlik değerlerinden Aktivasyon enerjileri belirlendi. Bu veriler Tablo 4.42’de gösterilmiştir. Ayrıca iletkenlik değerleri mol katkı ve sıcaklığa bağlı olarak Şekil 4.27’de grafik haline getirildi.

Sıcaklık artışının oksijen iyonlarının hareket hızlarını arttırmasından dolayı da elektriksel iletkenliklerde artış gözlenmektedir. İletkenlik mekanizması olarak, literatürdeki bilgiler ışığında, sıçrama (hopping, jumping) mekanizması öngörüldü (Şekil 4.14).

Öngördüğümüz mekanizmaya göre birim hücrede var olan 8 tetrahedral boşluğun altı tanesi geliş güzel doldurulmuş olup, en az iki tanesi boştur. Sıcaklık etkisi ile tetrahedral boşluklarda ve uygun doğrultuda bulunan O²⁻ anyonları önce 32f diye nitelendirilen konumlara, daha sonrasında ise merkezi oktahedral boşluğa atlama yapmaktadırlar. Oktahedral örgü noktasında bulunan oksijen anyonunun ise şekilde gösterilen yönlerdeki örgü noktalarına doğru geçişi/geçişleri mümkün olabilmektedir. Şekilde görüldüğü gibi böyle iletim mekanizmasında komşu birim hücrelere de geçişler (atlamalar) söz konusudur.



Şekil 4.14 O^{2-} İyonu İletkenlik Mekanizması Modeli.

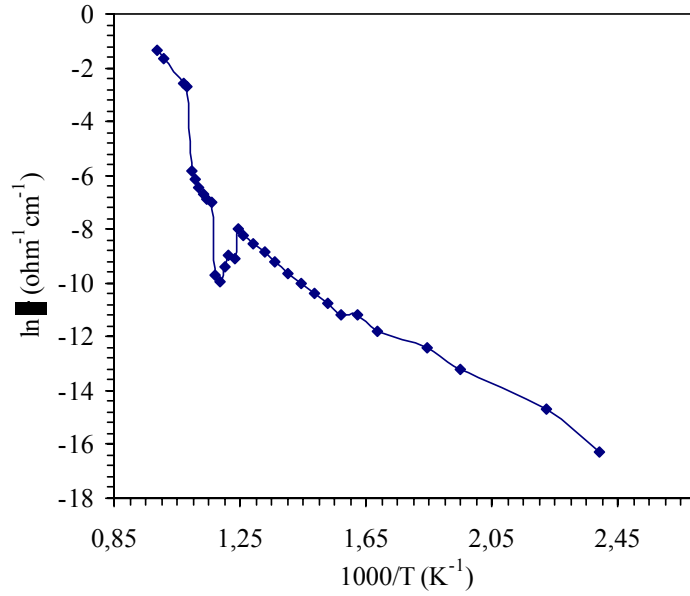
Katının tamamı dikkate alındığında ise sisteme uygulanan elektrik alan yönüne bağlı olarak, O^{2-} iyonları katının bir bölgesinden, diğer bölgesine göç etme eğilimi gösterecektir. Sıcaklık bu göçleri hızlandırdığından dolayı da iletkenlik sıcaklıkla artan bir davranış göstermektedir.

“ $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/kT)$ ” Arrhenius eşitliğinde verilen E_a enerjisi oksijen iyonlarının varsayılan geçişlerine karşın olan enerjidir. Yani oksijen iyonlarının elektrostatik çekim etkisini yenip, ilk harekete başlaması ve sonrasında da öngörülen atlamaları yapabilmesi için gerekli olan enerjiye karşılık gelmektedir [20,21,27,29,36,37,39-51,59,61]

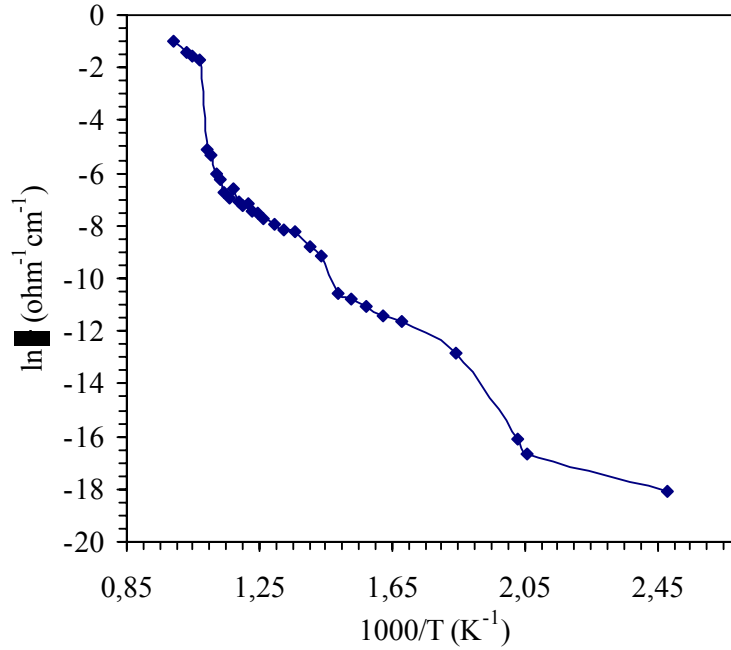
Ölçümlerde iletkenlik değerleri literatür değerlerine göre oldukça iyi sonuç verdi. İletkenlik grafikleriyle ayrıca β - Bi_2O_3 in ısıtılması ile δ - Bi_2O_3 e geçişi ve iletkenlik mekanizmasındaki değişim tam olarak gözlemlendi. Bu veriler ve termal analizlerin uyumlu olduğu görülmüştür. İletkenlik değeri en yüksek $\sigma = 1,24 \times 10^{-2} (\Omega \cdot cm)^{-1}$ ile ($\sim 630^\circ C$) % 9 mol Ho_2O_3 katkılama ile $800^\circ C$ 24s ısıtım işlem sonucu elde edilen β - Bi_2O_3 'te gözlenmiştir. Bu değer literatür değerleri ile karşılaştırıldığında aynı sıcaklık için yaklaşık 10 kat daha iyi bir iletkenlik değeridir.

Ölçüm işlemi yapılmadan önce her bir numune 2 saat süreyle $100^\circ C$ de fırında bekletildi. İletkenlik verileri elde edilirken hata payını en aza indirmek için her bir ölçüm sıcaklığında numunenin termal dengeye gelmesi için en az 3 dakika beklendi.

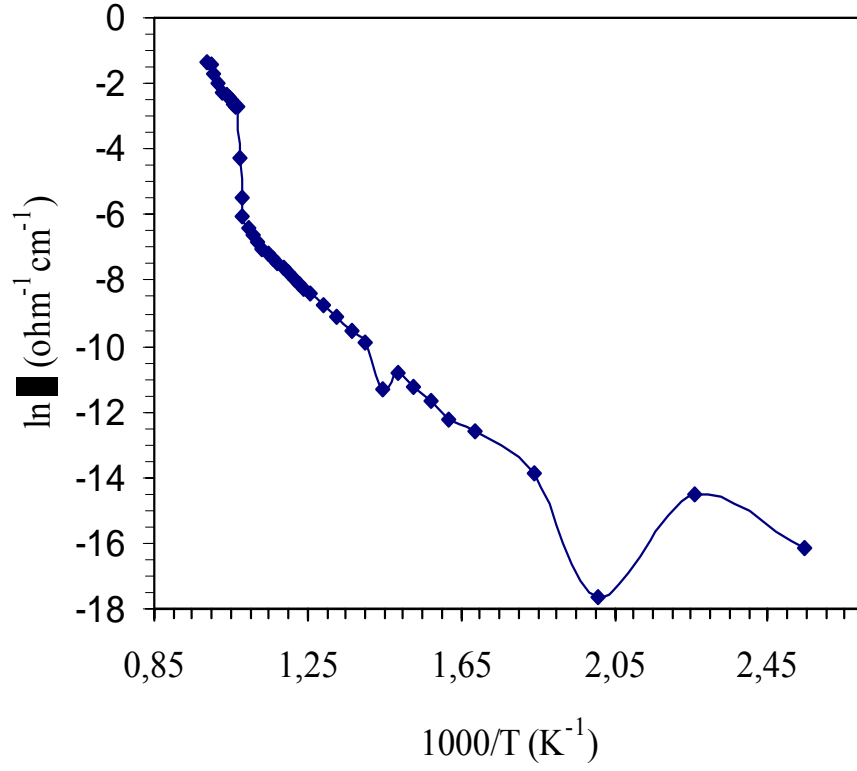
Sıcaklık aralığı gerek ölçümlerde gerekse literatürde belirlenen kritik noktalar civarında düşük tutuldu ve 100–760°C aralığında yaklaşık 60 sıcaklıkta ölçümler yapıldı. Her bir ölçüm sıcaklığı için 10 ölçüm alındı. Veriler tek tek kontrol edildi ve grafik haline getirildi. Sistemin sıcaklığını belirleyebilmek için numune yakınlarına (1-2cm) K tipi termal çift yerleştirildi ve sıcaklık değerleri multimetreden bilgisayar kontrollü olarak alındı.



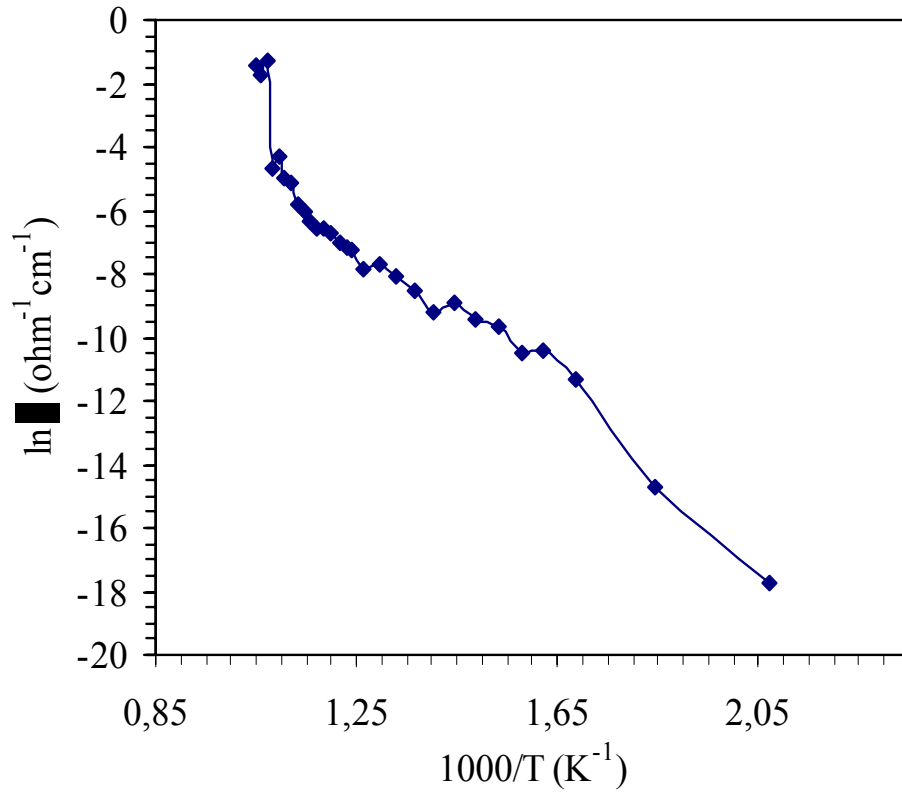
Şekil 4.15 % 4 Mol Ho₂O₃ Katkılanarak 750°C’de Sentezlenen β-Bi₂O₃’in İletkenlik Grafiği.



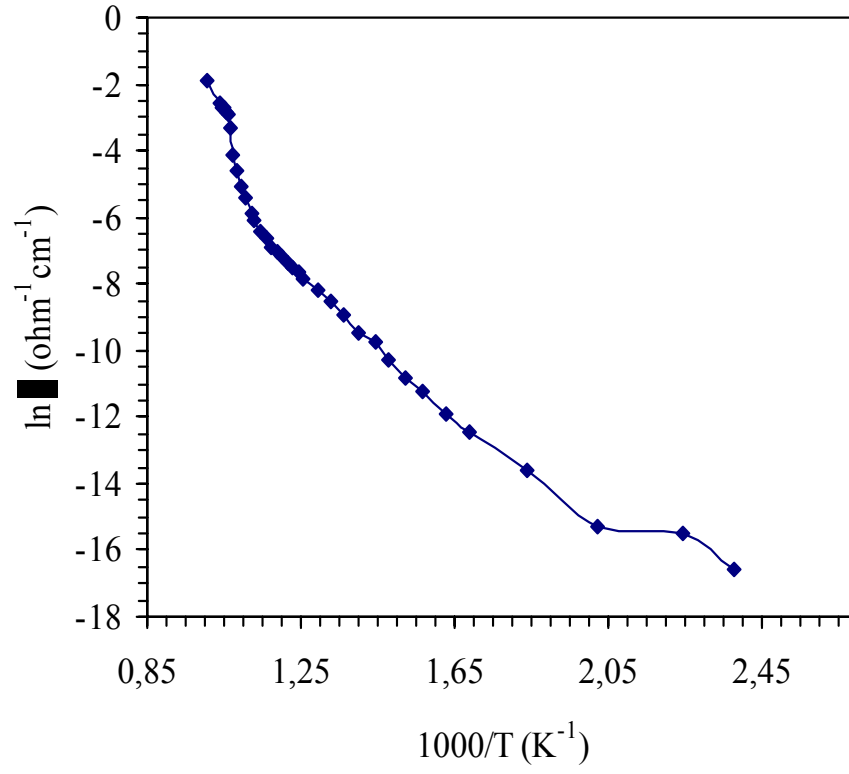
Şekil 4.16 % 5 Mol Ho₂O₃ Katkılanarak 750°C’de Sentezlenen β-Bi₂O₃’in İletkenlik Grafiği.



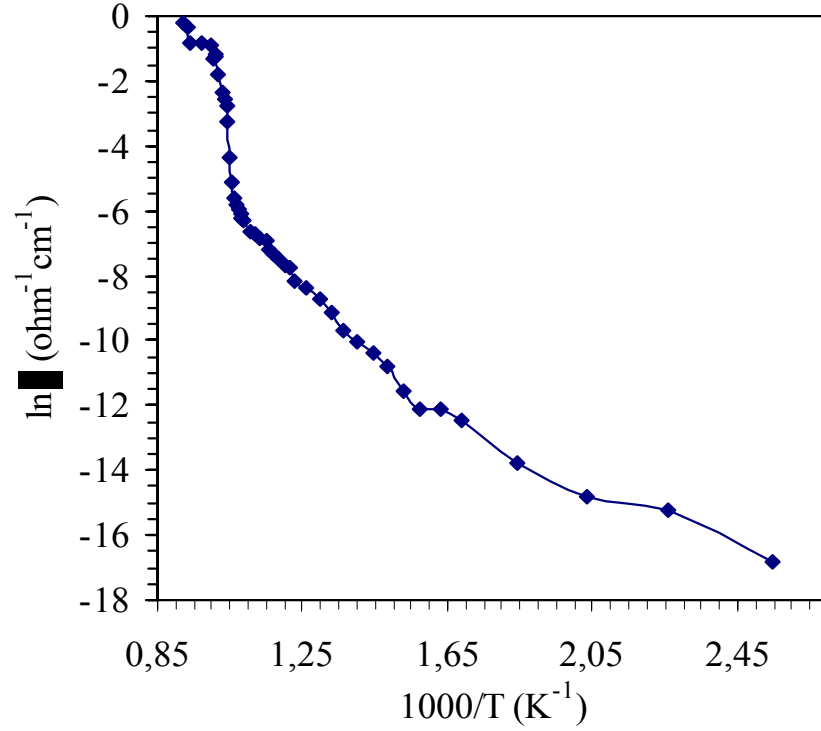
Şekil 4.17 % 6 Mol Ho_2O_3 Katkılanarak 750°C 'de Sentezlenen $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 'in İletkenlik Grafiği.



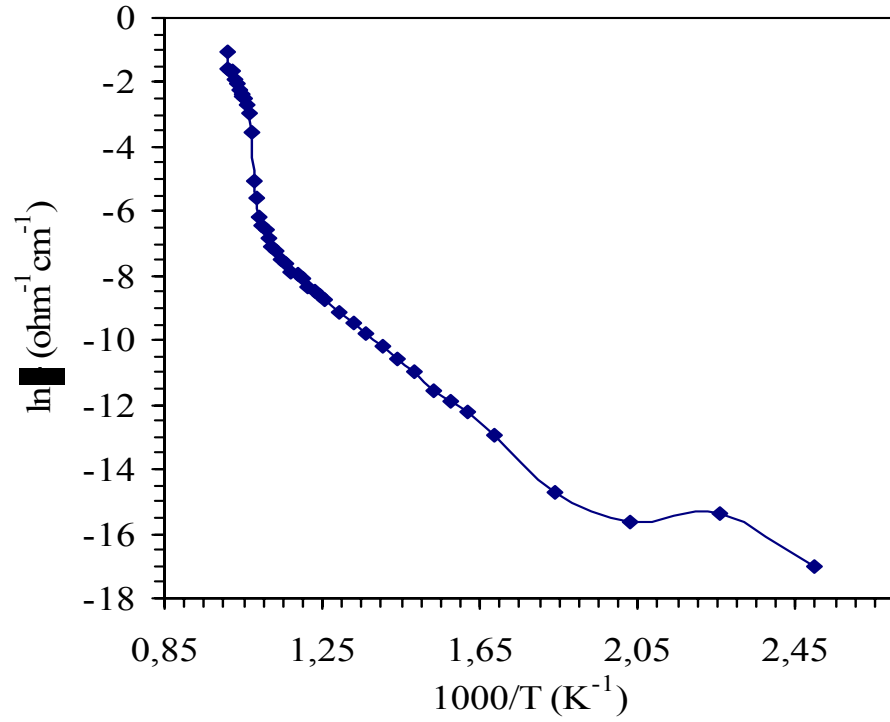
Şekil 4.18 % 7 Mol Ho_2O_3 Katkılanarak 750°C 'de Sentezlenen $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 'in İletkenlik Grafiği.



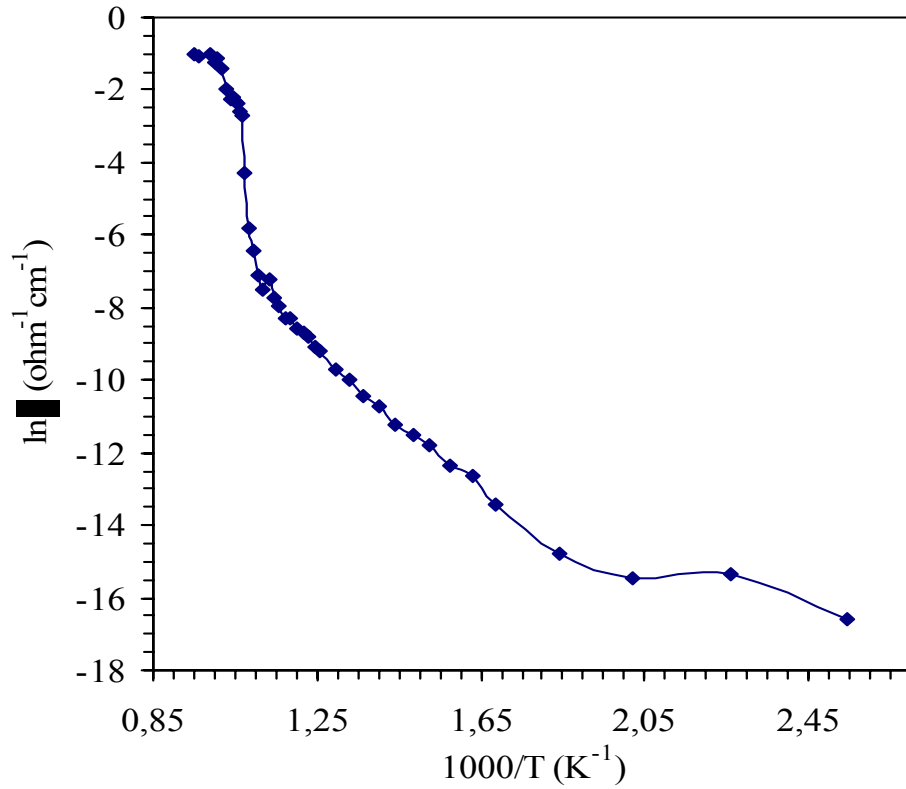
Şekil 4.19 % 8 Mol Ho_2O_3 Katkılanarak 750°C 'de Sentezlenen $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 'in İletkenlik Grafiği.



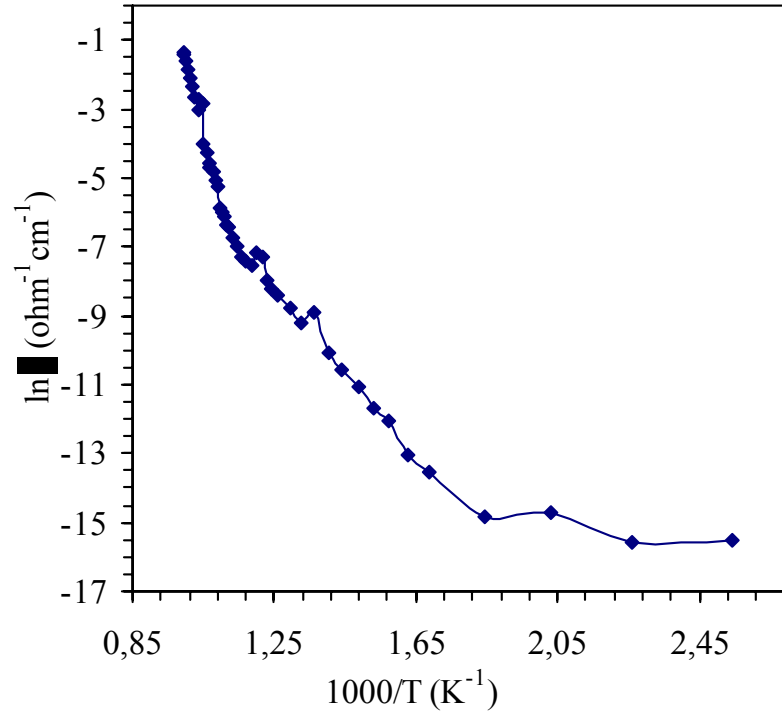
Şekil 4.20 % 3 Mol Ho_2O_3 Katkılanarak 800°C 'de Sentezlenen $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 'in İletkenlik Grafiği.



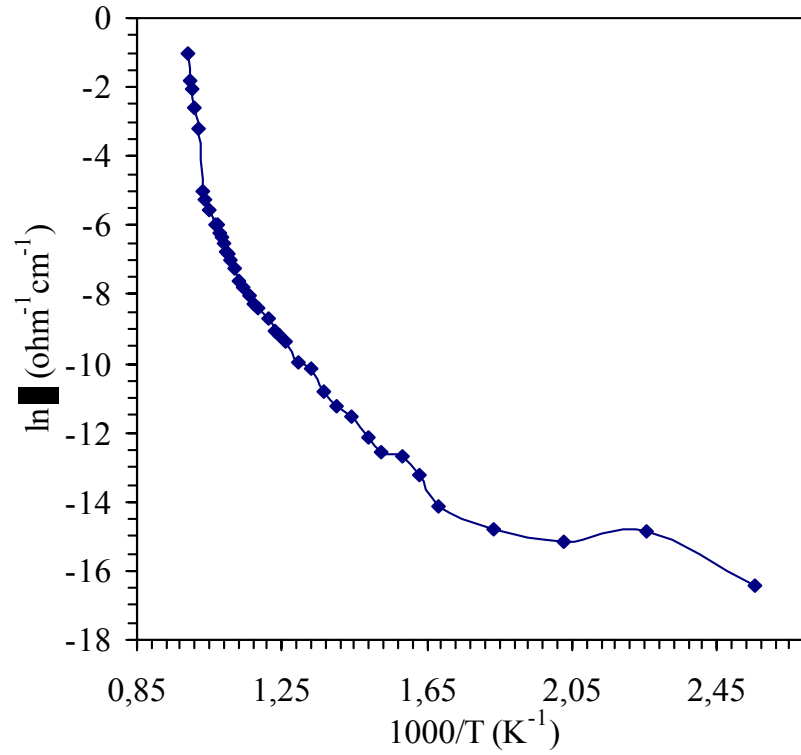
Şekil 4.21 % 4 Mol Ho₂O₃ Katkılanarak 800°C’de Sentezlenen β -Bi₂O₃’in İletkenlik Grafiği.



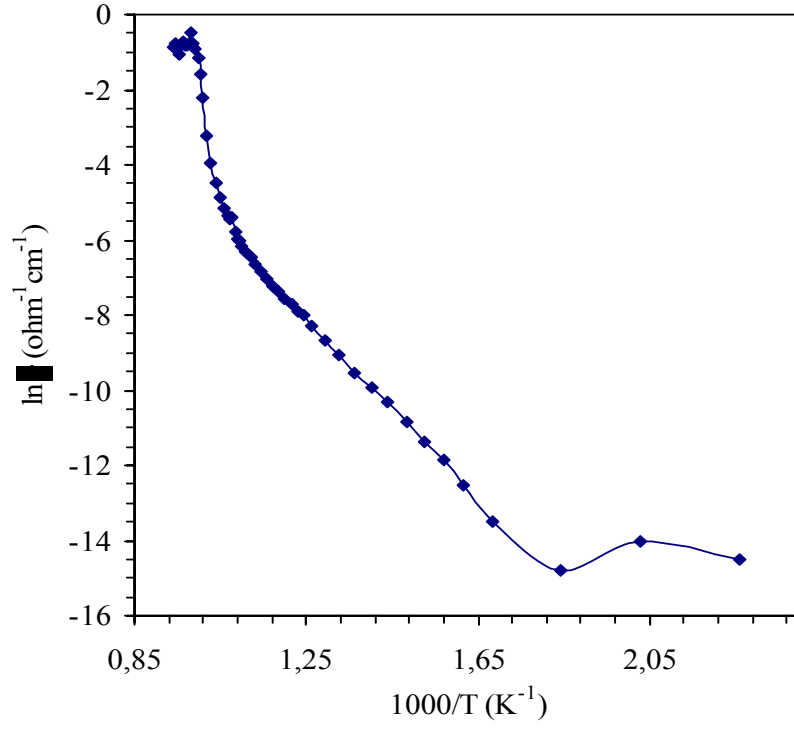
Şekil 4.22 % 5 Mol Ho₂O₃ Katkılanarak 800°C’de Sentezlenen β -Bi₂O₃’in İletkenlik Grafiği.



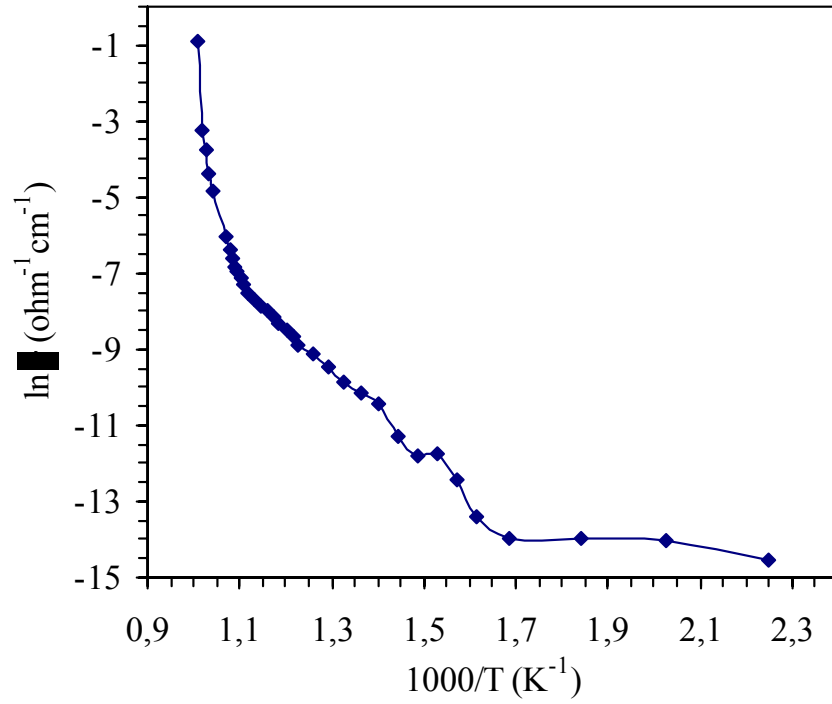
Şekil 4.23 % 6 Mol Ho_2O_3 Katkılanarak 800°C 'de Sentezlenen $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 'in İletkenlik Grafiği.



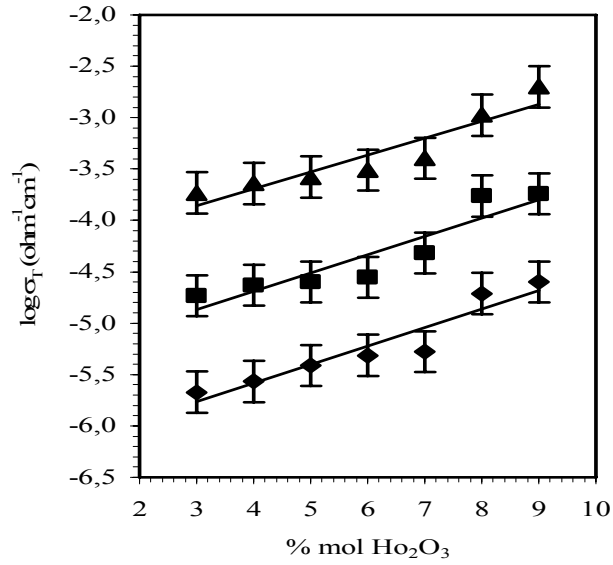
Şekil 4.24 % 7 Mol Ho_2O_3 Katkılanarak 800°C 'de Sentezlenen $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 'in İletkenlik Grafiği.



Şekil 4.25 % 8 Mol Ho₂O₃ Katkılanarak 800°C’de Sentezlenen β -Bi₂O₃’in İletkenlik Grafiği.



Şekil 4.26 % 9 Mol Ho₂O₃ Katkılanarak 800°C’de Sentezlenen β -Bi₂O₃’in İletkenlik Grafiği.



Şekil 4.27 800°C (24s) ısıtılma ile sentezlenen katı elektrolitlerin elektriksel iletkenliğinin Ho₂O₃ katkı konsantrasyonuna bağlı değişimi, ◆: 400°C, ■: 500°C ve ▲: 600°C.

Tablo 4.42 Aktivasyon Enerjileri (eV)

% mol Ho ₂ O ₃ Katkı Konsantrasyonu	Sentez Sıcaklığı (°C)	
	750 °C	800 °C
3	- (*)	0,64
4	0,68	0,68
5	0,80	0,78
6	0,89	0,86
7	0,91	0,87
8	0,93	0,99
9	- (*)	1,11

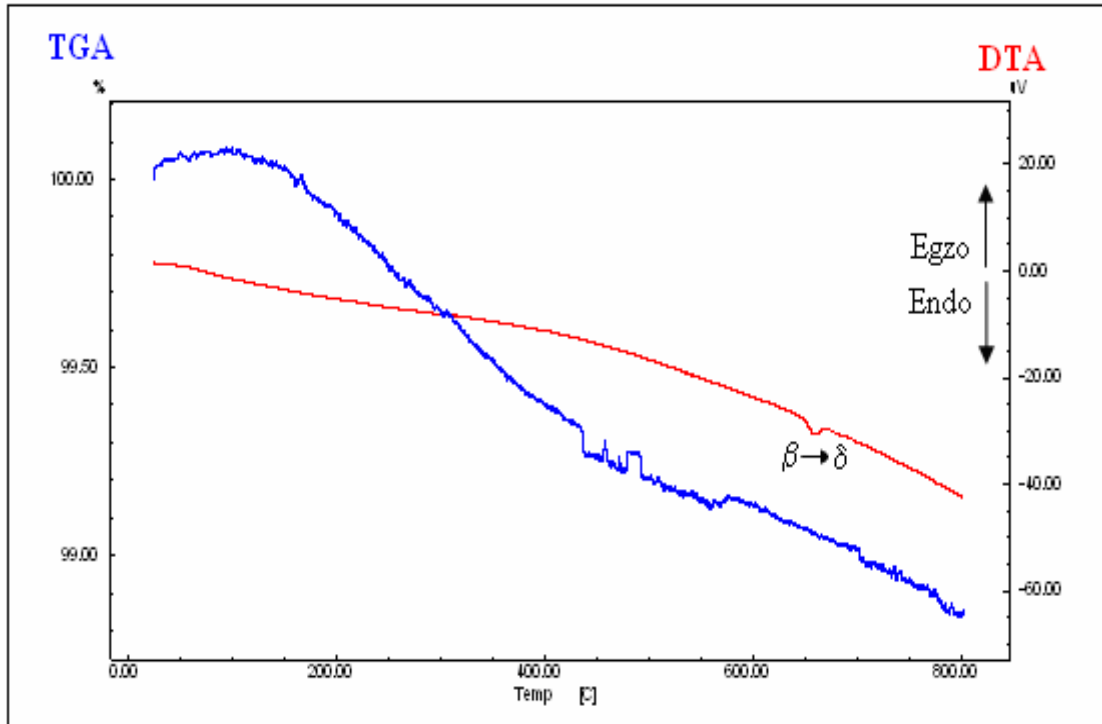
(*): Tek β Fazı Gözlenemedi.

Hesaplanan Aktivasyon enerjisi değerleri literatürle uyum olduğu ve Aktivasyon enerjilerinin katkı miktarı ile arttığı görülmüştür [67]. Bu artışın nedeni birim hücre parametrelerindeki büyüme olarak düşünülmüştür. Bu büyümenin sonucu olarak birim hücredeki örgü kusurları arasındaki mesafelerin artması, iyonların hareketi için daha fazla enerjiye ihtiyaç duymalarına neden olacaktır. Bu durumda iletkenliğin azalacağı düşünülebilir. Fakat iletkenlik ölçüm sonuçları çalışılan sistem için, sıcaklık ve örgü kusurlarının konsantrasyonu gibi etkenlerin daha baskın olduğunu göstermektedir.

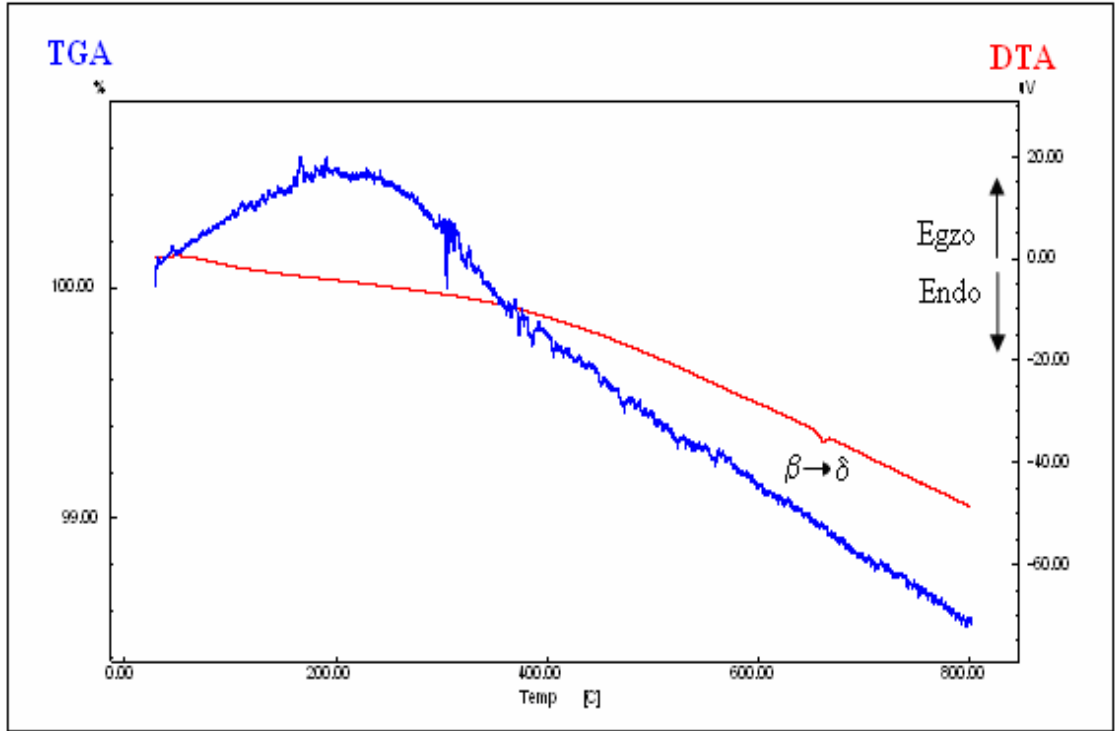
4.4. TG/DTA Analiz Sonuçları

Elde edilen homojen fazlardan sadece %5-7 Mol Ho_2O_3 katkılı $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 750°C (48s) ısıtılışla elde edilmiş ve %4-6-8 Mol Ho_2O_3 katkılı $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 800°C (24s) ısıtılışla elde edilmiş numuneler için termal analizler yapılmıştır. Bu analizlerde iletkenlik verileri ile elde edilen $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 'in ısıtılması ile (~650°C) $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 'e (Tablo 1.1) geçişi sıcaklık değerlerinin uyum içinde olduğu gözlenmiştir.

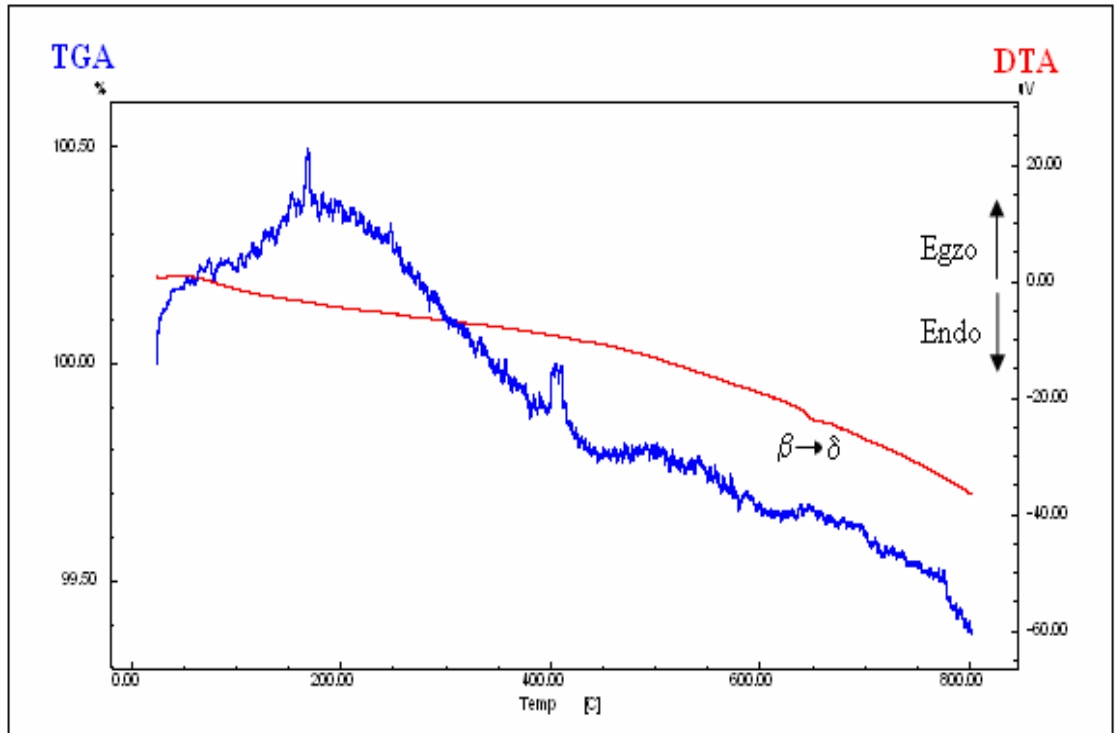
TG/DTA Analizi yapılan numunelerde genel olarak grafiklerin başlangıcında bir kütle artışı olduğu görülmüş bu artışın ise numunelerin ortamdaki gazları absorbe etmelerinden kaynaklandığı düşünülmüştür. Ayrıca grafiklerden 400°C civarına kadar kütle kaybının % 1 mertebesinde olduğu, bu sıcaklıktan 800°C sıcaklığına kadar kütle kaybında azalma olduğu görülmektedir. Kütle kayıpları Bizmut'un bilinen süblimasyonundan kaynaklanmaktadır. Katkı oranı ve ısıtılış sıcaklıklarının artışı ile kütle kaybında artış söz konusudur.



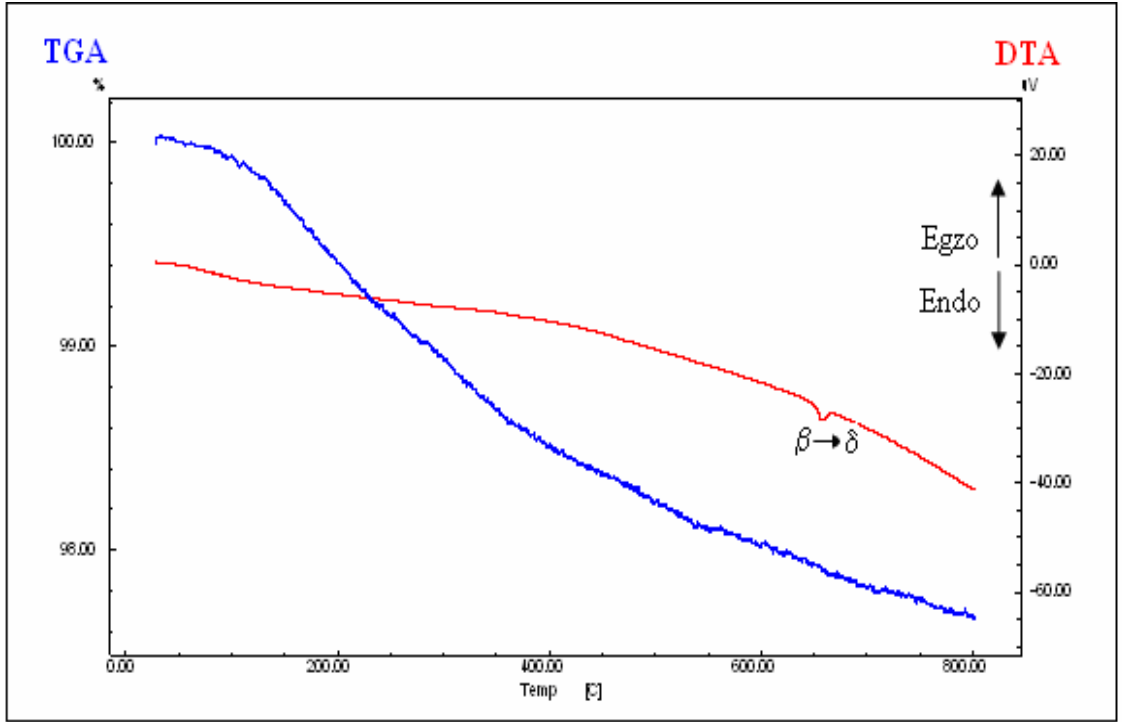
Şekil 4.28 % 5 Mol Ho_2O_3 Katkılanarak 750°C'de Sentezlenen $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 'in TG/DTA Grafiği.



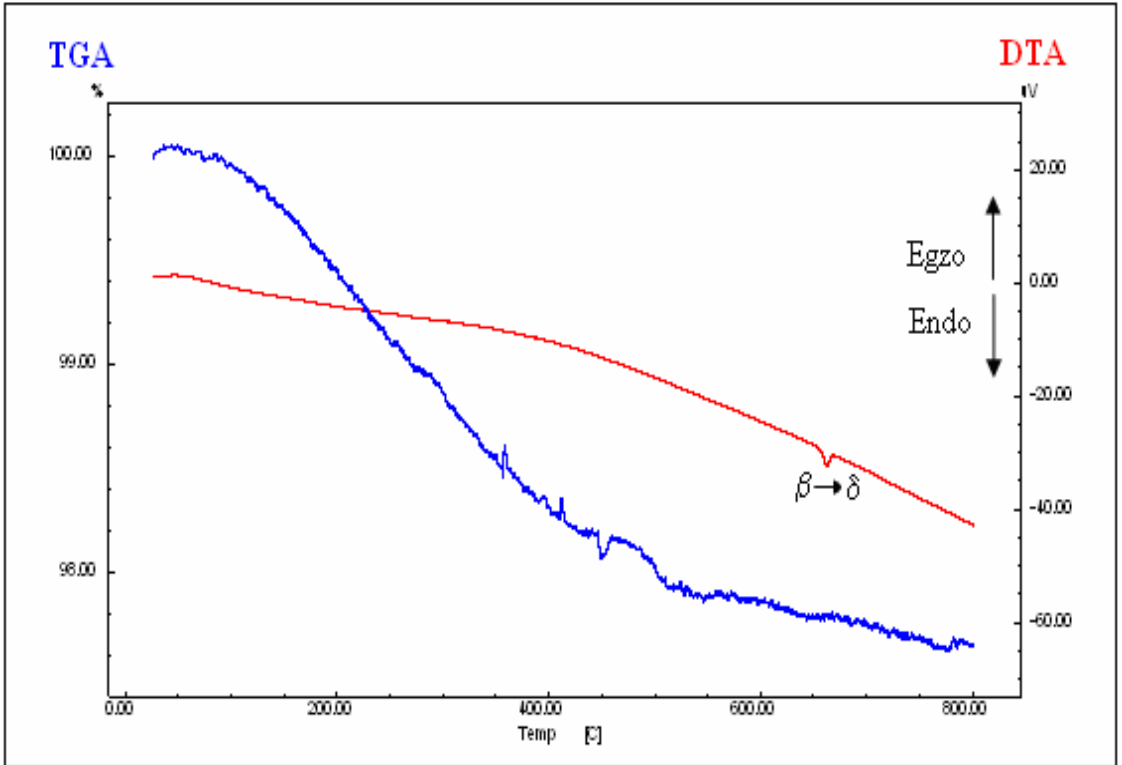
Şekil 4.29 % 7 Mol Ho_2O_3 Katkılanarak 750°C’de Sentezlenen β - Bi_2O_3 ’in TG/DTA Grafiği.



Şekil 4.30 % 4 Mol Ho_2O_3 Katkılanarak 800°C’de Sentezlenen β - Bi_2O_3 ’in TG/DTA Grafiği.



Şekil 4.31 % 6 Mol Ho_2O_3 Katkılanarak 800°C 'de Sentezlenen β - Bi_2O_3 'in TG/DTA Grafiği.



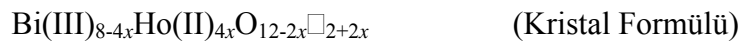
Şekil 4.32 % 8 Mol Ho_2O_3 Katkılanarak 800°C 'de Sentezlenen β - Bi_2O_3 'in TG/DTA Grafiği.

BÖLÜM 5

TARTIŞMA VE SONUÇ

Yapılan bu tez çalışması ile;

1. Bi₂O₃-Ho₂O₃ ikili sistemi üzerinde çalışılmış, oluşan tekli ve çoklu faz bölgeleri belirlenerek, kristallografik ve elektriksel iletkenlik özellikleri belirlenmiştir.
2. İkili sistemde baskın olarak tetragonal tipi katı çözeltiler üretilmiştir.
3. Tetragonal tipi katı çözeltiler kristallografik özellikleri bakımından karakterize edildikten sonra, var olabildikleri stokiometrik katkı aralıkları belirlenmiştir. Bu aralıkları katkı maddesinin cinsi, katkı miktarı, ısıl işlem sıcaklığı, reaksiyon şartları v.s... değiştirdiği bulgulanmıştır.
4. Katı çözeltinin bileşimi ve kristal formülleri hesaplanmış ve şu şekilde formülize edilmiştir:



Bu formüllerle elektriksel iletkenlik ölçüm sonuçlarının uyum içinde oldukları belirlenmiştir.

5. Tüm ikili sistemlerde var olan tetragonal tipi katı çözeltilerin, O²⁻ iyonu eksikliği içermelerinden dolayı (oksijen non stokiometrisi), kusurlu kristal örgüye sahip oldukları anlaşılmıştır.
6. O²⁻ iyonlarının kristal örgü noktalarına (tetrahedral boşluklar) yerleşimlerinin büyük bir olasılıkla gelişigüzel (ortalama, disordered) olduğu tahmin edilmiştir.
7. Sentezlenen katı çözeltilerin, oksijen iyonik iletkenlik özelliğine sahip olduğu bulunmuştur.
8. Gözlenen elektriksel iletkenliğin Arrhenius tipi elektriksel iletkenlik davranışı ve iletkenlik mekanizmasının da zıplama (hopping) iletkenlik mekanizması olduğu belirlenmiştir.

9. Sıcaklık ve Ho_2O_3 katkı konsantrasyonu ile birlikte; elektriksel iletkenliğin de artış gösterdiği gözlenmiştir.
10. Söz konusu ikili sistemde de en iyi elektriksel iletkenlik % 9 mol Ho_2O_3 sisteminde gözlenmiştir. Sistemde gözlenen iletkenlik değeri, literatürde bilinen sistemlerle karşılaştırıldığında, on kat kadar daha iyi olduğu belirlenmiştir.
11. Bi_2O_3 - Ho_2O_3 ikili sisteminde elde tüm katı elektrolitlerin, diğer bilinen katı elektrolitler gibi endüstriyel uygulamalarda (SOFC) kullanılabileceği, bilinen katı elektrolitlere alternatif olabilecekleri sonucuna varılmıştır.
12. Literatürde bilinen diğer katı elektrolitlerden farklı olarak, bu çalışmada, iletkenlik derecesi ve çalışma verimi daha da yükseltilmiş, iyileştirilmiş katı elektrolit sentezi gerçekleştirilmiş, karakterizasyonu yapılmıştır.

KAYNAKLAR

1. Sammes, N.M., Tompsett, G.A., Nafe, H. , Aldinger, F., Bismuth Based Oxide Electrolytes-Structure and Ionic Conductivity. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1999, 19, 1801-1826.
2. Fruth, V., Popa, M., Berger, D., Ionica, C.M. , Jitianu, M., Phases investigation in the antimony doped Bi_2O_3 system. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 24, 1295- 1299, 2004.
3. Kharton, V.V., ark., Interfacial effects in electrochemical cells for oxygen ionic conduction measurements. *Solid State Ionics*, 168, 137-151, 2004.
4. Kobayashi, K. , Tsunoda, T., Oxygen permeation , electrical transport properties of 60 Vol. % $\text{Bi}_{1.6}\text{Y}_{0.4}\text{O}_3$, 40 vol. % Ag composite prepared by the sol-gel method. *Solid State Ionics*, 175, 405-408, 2004.
5. Löfberg, A., Boujmiai, S., Capoen, E., Steil, M.C., Pirovano, C., Vannier, R.N., Mairesse, G. , Bordes-Richard, E., Oxygen permeation versus catalytic properties of bismuth-based oxide ion conductors used for propene oxidation in a catalytic dense membrane reactor. *Catal. Today.*, 91-92, 79-83, 2004.
6. Basu, A., Brinkman, A.W. , Hashemi, T., NTC characteristics of bismuth based ceramic at high temperature. *Int. J. Inorg. Mater.*, 3, 1219-1221, 2001.
7. Leontie, L., Caraman, M., Delibaş, M. , Rusu, G.I., Optical properties of bismuth trioxide thin films. *Mater.Res.Bull.*, 36, 1629-1637, 2001.
8. Takeyama, T., Takahashi, N., Nakamura, T. , Ito, S., Growth of the high reflectivity Bi_2O_3 glass films by atmospheric pressure halide CVD. *Opt. Mater.*, 26, 413-415, 2004.
9. Leontie, L., Caraman, M., Visinoiu, A. , Rusu, G.I., On the optical properties of bismuth oxide thin films prepared by pulsed laser deposition. *Thin Solid Films*, 473, 230-235, 2005.
10. Cabot, A., Marsal, A., Arbiol, J. , Morante, J.R., Bi_2O_3 as a selective sensing material for NO detection. *Sensor. Actuat. B-chem.*, 99, 74-89, 2004.
11. Drache, M. , ark. Structures , oxide mobility in Bi-Ln-O materials:Heritage of Bi_2O_3 ,*Chem. Rev.*, 107, 80-96, 2007.
12. Belenli, I., Turkoglu, O., Insulation coating of silver tapes using an organometallic solution of Zr , Ca for appliacation to Bi-Based superconductors. *Supercond. Sci. Tech.*, 16, 39-44, 2003.

13. Nair, S.U.K., Warriar, P.R.S. , Koshy, J., Superconducting Bi(2223) thick film on $\text{Ba}_2\text{HoNbO}_6$: a new perovskite ceramic substrate. Brit. Ceram. T., 102, 158-160, 2003.
14. Harwig, H.A., On the Structure of Bismuthsesquioxide: the α , β , γ , δ -Phase. Z. Anorg. Allg. Chem., 444, 151-166, 1978.
15. Chehab, S., Conflant, P., Drache, M., Boivin, J-C. , McDonald, G., Solid-state reaction pathways of Sillenite-phase formation studied by high-temperature X-ray diffractometry , differential thermal analysis. Mater.Res.Bull., 38, 875-897, 2003.
16. Takahashi, T., Esaka, T. , Iwahara, H., Oxide ion conduction in the sintered oxides of MoO_3 - doped Bi_2O_3 . J. Appl. Electrochem., 7, 31-35, 1977.
17. Crumpton, T.E., Francesconi, M.G. , Greaves, C., The Structural chemistry of $\text{Bi}_{14}\text{MO}_{24}$ ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) phases: bismuth oxides containing discrete MO_4 tetrahedra. J. Solid. State. Chem., 175, 197-206, 2003.
18. Ekhelikar, S., Bichile, G.K., Synthesis , structural characterization of $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ solid solutions. Bull. Mater. Sci., 27, 19-22, 2004.
19. Taber, P. , Filipek, E., Synthesis , properties of a solid solution formed in the CrVMoO_7 - AlVMoO_7 system. J. Therm. Anal. Calorim., 77, 183-191, 2004.
20. Cahen, H.T., Van Den Belt, T.G.M., De Wit, J.H.W. , Broers, G.H.J., The Electrical Conductivity of δ - Bi_2O_3 Stabilized by Isovalent Rare-Earth Oxides R_2O_3 . Solid State Ionics, 1, 411-423, 1980.
21. Miyayama, M., Katsuta, S., Suenaga, Y. , Yanagida, H., Electrical Conduction in β - Bi_2O_3 Doped with Sb_2O_3 . J.Am. Ceram. Soc., 66, 585-588, 1983.
22. Drache, M., Obbade, S., Wignacourt, J.P. , Conflant, P., Structural , Conductivity Properties of $\text{Bi}_{0.775}\text{Ln}_{0.225}\text{O}_{1.5}$ Oxide Conductors ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$) with Rhombohedral Bi-Sr-O Type. J. Solid. State. Chem., 142, 349-359,1999.
23. Cullity, B., Çeviri; Sümer, A.; X-Işınlarının Difraksiyonu, İstanbul Teknik Üniversitesi Matbaası, 83-94,1966.
24. Skoog A.D. , Holler F.J. , Nieman T.A. ; Enstürümental Analiz İlkeleri, 548, 549, 272- 296, Bilim Yayıncılık, Özkan Matbaacılık, 1997.
25. Bruker AXS GmbH, Diffracplus PDF Maint Powder Diffraction Database Manage Software, Printed in the Federal Republic of Germany, 2000.
26. Turkoglu, O., Ari, M., Yilmaz, S., Soylak, M., Belenli, I., “Synthesis and Crystallographics Properties of the Tetragonal Type $\text{Bi(III)}_2\text{-}2\text{xHo(II)}_2\text{xO}_3\text{-x}$ x

- Solid Solution”, The 10th European Conference on Solid State Chemistry, Sheffield, 70, 2005.
27. Kane, P.F., Larrabee, G.B., “Characterization of Semiconductor Materials”, McGraw Hill Book Co., U.S.A., 4, 1970.
 28. Kumar, P.P., Yashonath, S., “Ionic Conduction in the Solid State”, J. Chem.Sci., 118 (1): 135-154, 2006.
 29. Caignan A.G., Holt E.M.; New 1,4-dihydropyridine Derivates with Hetero , Saturated B Rings, Journal of Chemical Crystallography 32, 315-323, 2002.
 30. Yamashita, M., “Resistivity Correction Factor for the Four-Probe Method”, J.Phys. E: Sci. Instrum., 20: 1454-1456, 1987.
 31. Yashima, M., Ishimura, D., “Crystal Structure , Disorder of the Fast Oxide-Ion Conductor Cubic Bi₂O₃ ”, Chemical Physics Letter, 378: 395-399, 2003.
 32. Boyapati, S., Wachsman, E.D., Jiang, N., “Effect of Oxygen Sublattice Ordering on Interstitial Transport Mechanism , Conductivity Activation Energies in Phase-Stabilized Cubic Bismuth Oxides”, Solid State Ionics, 140:149-160, 2001.
 33. Shriver, D.F., Atkins, P.W., Çeviri; Özkar, S., Çetinkaya, B., Gül, A., Gök, Y., Anorganik Kimya, Bilim Yayıncılık, 3. Baskı, 515-516, 1999.
 34. J. Larminie , A. Dicks, Fuel Cell Systems Explained, 2nd edition, John Wiley , Sons Ltd, 2003.
 35. M.H. Westbrook, The Electric Car: Development , Future of Battery, Hybrid , Fuel-Cell Cars, London: Institution of Electrical Engineers; Society of Automotive Engineers, 2001.
 36. High-temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design , Applications by S.C. Singhal , K. Kendall (Eds.), Publisher: Elsevier Science, 2004.
 37. Harwig, H.A. , Gerards, A.G., Electrical Properties of the α , β , γ , δ Phases of Bismuth Sesquioxide. J. Solid. State. Chem., 26, 265-274, 1978.
 38. Gattow G. , Schütze D., Zeitschrift Für Anorganische und Allgemeine Chemie B, 328, 44-68, 1964.
 39. Topsoe, H., “Geometric Factor In Four Point Resistivity Measurement”, Semiconductor Division 472-13, Vedbaek, 38-40, 1968.
 40. Jiang, N., Wachsman, E. D., Jung, S. H., “A Higher Conductivity Bi₂O₃-Based Electrolyte”, Solid State Ionics, 150: 347-353, 2002.

41. Yaremchenko, A. A., ark., “Stability of δ - Bi_2O_3 -based Solid Electrolytes”, *Material Research Bulletin*, 35: 515-520, 2000.
42. Takahashi, T., Iwahara, H., Nagai, Y., “High Oxide Ion Conduction in Sintered Bi_2O_3 Containing SrO, CaO or La_2O_3 ”, *Journal of Applied Electrochemistry*, 2: 97-104, 1972.
43. Cabot, A., Marsal, A., Arbiol, J., Morante, J. R., “ Bi_2O_3 As A Selective Sensing Material for NO Detection”, *Sensors , Actuators B*, 99: 74-89, 2004.
44. Harwig, H.A., Gerards, A.G., “The Polymorphism of Bismuth Sesquioxide”, *Thermochimica Acta.*, 28: 121-131, 1979.
45. Medvedeva, N. I., Zhukov, V. P., Gubanov, V. A., “Electronic Structure , Properties of δ - Bi_2O_3 ”, *Fiz. Tverd. Tela*, 32: 1865-1867, 1990.
46. Boivin, J.C., “Structural , Electrochemical Features of Fast Oxide Ion Conductors”, *International Journal of Inorganic Materials*, 3: 1261-1266, 2001.
47. Turkoglu, O., Soylak, M., “Synthesis of the β , δ Phases of Bi_2O_3 Stabilized by Gd_2O_3 ”, *Asian Journal of Chemistry*, 14: 3-4, 2002.
48. Turkoglu, O., Altiparmak, F., Belenli, I., “Stabilization of Bi_2O_3 Polymorphs with Sm_2O_3 Doping”, *Chem. Pap.*, 57 (5): 304-308, 2003.
49. Turkoglu, O., Belenli, I., “Electrical Conductivity of γ - Bi_2O_3 - V_2O_5 Solid Solution”, *Journal of Thermal Analysis , Calorimetry*, 73: 1001-1012, 2003.
50. Chiodelli, G., ark., “Electrical Properties in the Bi-rich part of the Bi, Mo/O system”, *Solid State Ionics*, 74: 37-45, 1994.
51. Miyayama, M., Yanagida, H., “Oxygen Ion Conduction in γ - Bi_2O_3 Doped with Sb_2O_3 ”, *Journal of Materials Science*, 21: 1233-1236, 1986.
52. Nascimento, M.L.F. , Wanatabe, S., Universal Curve of Ionic Conductivities in Binary Alkali Tellurite Glasses. *Brazilian Journal of Physics.*, 36,795-798, 2006.
53. Kakinuma, K., ark., “Oxide-Ion conductivity of $(\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x)_2\text{In}_2\text{O}_{5+x}$ System Based On Brownmillerite Structure”, *Solid State Ionics*, 140: 301-306, 2001.
54. Gutierrez, D., Pena, O., Duran, P., Moure, C., “Crystal Structure, Electrical Conductivity, Seeback Coefficient of $\text{Y}(\text{Mn,Ni})\text{O}_3$ Solution”, *J. European Ceramic Society*, 22: 567-572, 2002.
55. Cho, S. K., Park, S. H., Kim, K. H., Choi, J. S., “Electrical Conductivity of the System ThO_2 - Ho_2O_3 ”, *Bulletin Korean Chemistry Soc.*, 9 (1): 21-23, 1988.

56. Lee, S. H., Lee, J. H., Kim, K. H., “Electrical Properties of Pure , Cadmium-Doped Indium Sesquioxide”, Buletin Korean Chemistry Soc., 10 (5): 418-422 ,1989.
57. Nakayama, S., Sakamoto, M., “Electrical Properties of New Type High Oxide Ionic Conductor $RE_{10}Si_6O_{27}$ (RE= La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy)”, Journal of Europan Ceramic Society, 18: 1413-1418, 1998.
58. Medernach, J.W. , Snyder, R.L., Powder Diffraction Patterns , Structures of the Bismuth Oxides. J.Am. Ceram. Soc., 61, 494-497, 1978.
59. Boyapati, S., Wachsman, E.D., Chakoumakos, B.C., “Neutron Diffraction Study of Occupancy , Positional Order of Oxygen Ions in Phaze Stabilized Cubic Bismuth Oxide”, Solid State Ionics, 138: 293-304, 2001.
60. Saatci, B., Ari, M., Gunduz, M., Meydaneri, F., Bozoklu, M. , Durmus, S., Thermal and electrical conductivities of Cd–Zn alloys ,Matter 18 (2006) 10643–10653, 2006.
61. Zhong, G.H., Wang, J.L., Zeng, Z., Ionic Transport Properties in doped δ - Bi_2O_3 , IOP Publishing, 29, 106-109, 2006.
62. Çolak, H., Bozoklu, M., Yılmaz, S.,Arı, M., Turkoğlu, O., “Oxygen Ionic Conduction in The Tetragonal Type Bi_2O_3 Solid Soliution Doped With Dy_2O_3 ” 2nd Turkish Crystallographic Meeting, Kayseri, 2006.
63. Brown, M. E., Introduction to Thermal Analysis Techniques , Applications G.B. at The University Press, Cambridge, 1988.
64. Karmazin, E., Barhoumi, R., Satre, P., ‘ Use of Microwaves in, Thermal Analysis’ J: Thermal. Anal., 30, 43,29,1269, 1985.
65. Karmazin, E., Barhoumi, R., Satre, P., Microwaves , Thermodilatometry Thermochim. Acta, 85, 291, 1985.
66. Mackenzie, R. C., Differential Thermal Analysis Vol. 1, 2. Academic Press. London, 1969.
67. Arora N., Deo G., Wachs I.E. , Hirt A.M., Surfaces Aspects of Bismuth Metal Oxide Catalysts, Journal of Catalysis, 159, 1-13, 1996.
68. <http://www.webelements.com/webelements/elements/text/ky.html>
69. <http://www.webelements.com/webelements/compounds/text/Ho/Ho2O3-12055628.html>
70. <http://www.americanelements.com/hooxst.html>

ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı : Mehmet BOZOKLU

Anne Adı : Fadime

Baba Adı : Eyyüp

1978 yılında Kayseri’de doğdu. İlkokulu Talas M. Cemile Oğulcuklu İlkokulunda, ortaokulu Pınarbaşı Mimar Sinan Öğretmen Lisesi orta kısmında DPY olarak tamamladı. Lise öğretimini yine DPY olarak Niğde Anadolu Öğretmen Lisesinde tamamladı. Yüksek öğrenimini Selçuk Üniversitesi Eğitim Fakültesi Fizik Öğretmenliği Bölümü’nde 2002 yılında tamamladı. 2002 yılında Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü’nde yüksek lisans öğrenimine başladı. Aynı yıl MEB’na bağlı Yeni Süksün İlköğretim Okulunda Fen Bilgisi öğretmeni olarak göreve başladı. 2004–2005 döneminde Yedek Subay Öğretmen olarak G. Antep’te askerliğini yaptı. 2005 yılında aftan yararlanarak yeniden yüksek lisans öğrenimine başladı. Zorunlu hizmetini yapmak üzere 2006 yılından itibaren Yahyalı H. İzzet Kurmel Kız YİBO’na atandı. Halen bu okulda Fen Bilgisi Öğretmeni olarak görev yapmaktadır.

e.mail: bozoklumehmet@hotmail.com

Tel : 505 451 90 93