T.C. ERCİYES ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ FİZİK ANABİLİM DALI

NANO-Er₂O₃, Eu₂O₃, Gd₂O₃ ve Ho₂O₃ KATKILI NANO-Bi₂O₃ KATI ELEKTROLİT MALZEMELERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Hazırlayan Murat BALCI

Danışman Prof. Dr. Mehmet ARI

Doktora Tezi

Aralık 2020 KAYSERİ

T.C. ERCİYES ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ FİZİK ANABİLİM DALI

NANO-Er₂O₃, Eu₂O₃, Gd₂O₃ ve Ho₂O₃ KATKILI NANO-Bi₂O₃ KATI ELEKTROLİT MALZEMELERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

(Doktora Tezi)

Hazırlayan Murat BALCI

Danışman Prof. Dr. Mehmet ARI

> Aralık 2020 KAYSERİ

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK

Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir şekilde elde edildiğini beyan ederim. Aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiği gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi belirtirim.

Murat BALCI

İmza

YÖNERGEYE UYGUNLUK SAYFASI

"Nano-Er₂O₃, Eu₂O₃, Gd₂O₃ ve Ho₂O₃ Katkılı Nano-Bi₂O₃ Katı Elektrolit Malzemelerin Sentezi ve Karakterizasyonu" adlı Doktora tezi, Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesi'ne uygun olarak hazırlanmıştır.

Hazırlayan

Murat BALCI

İmza

Danışman

Prof. Dr. Mehmet ARI

İmza

Fizik Bölümü ABD Başkanı

Prof. Dr. Mustafa GENÇASLAN

Imza

Prof. Dr. Mehmet ARI danışmanlığında **Murat BALCI** tarafından hazırlanan "Nano-**Er2O3, Eu2O3, Gd2O3 ve Ho2O3 Katkılı Nano-Bi2O3 Katı Elektrolit Malzemelerin Sentezi ve Karakterizasyonu**" adlı bu çalışma jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Fizik** Anabilim Dalında **Doktora** tezi olarak kabul edilmiştir.

28 / 12 / 2020

JÜRİ:

Danışman	: Prof. Dr. Mehmet ARI	
Üye	: Prof. Dr. Buket SAATÇİ	
Üye	: Prof. Dr. Yılmaz DAĞDEMİR	
Üye	: Prof. Dr. Semra Durmuş ACER	
Üye	: Prof. Dr. Ercan KARAKÖSE	

ONAY:

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun tarih vesayılı kararı ile onaylanmıştır.

28 / 12 / 2020

Prof. Dr. Mehmet AKKURT

Enstitü Müdürü

TEŞEKKÜR

Bana çalışmalarım süresince her türlü yardımı ve fedakârlığı sağlayan, değerli hocam sayın Prof. Dr. Mehmet ARI'ya ve sevgili eşim Türkan BALCI'ya teşekkürü bir borç bilirim. Saygılarımla...

Murat BALCI

28 Aralık, KAYSERİ

NANO-Er₂O₃, Eu₂O₃, Gd₂O₃ ve Ho₂O₃ KATKILI NANO-Bi₂O₃ KATI ELEKTROLİT MALZEMELERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Murat BALCI

Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, Aralık 2020 Danışman: Prof. Dr. Mehmet ARI

ÖZET

Bu çalışmada, nano- $(Bi_2O_3)_{1-x-y-z-t}$ (Er₂O₃)_x (Eu₂O₃)_y (Gd₂O₃)_z (Ho₂O₃)_t beşli heterojen karışımları katı hal reaksiyonları ile atmosferik koşullarda hazırlandı. Karışımlardaki lantanit oksitlerin katkılama oranı belirli bir stokiyometriye göre düzenlendi. Toz ve palet formda hazırlanan numunelerin yapısal karakterizasyonu X-ışını Kırınım Difraksiyon (XRD) tekniği ile gerçekleştirildi. Karışımlarda katkı oranı %35 'den daha az olan numunelerin kırınım deseni kübik saf fcc δ -fazının kırınım deseni ile çakıştırıldı. Bununla birlikte Katı Oksit Yakıt Pili (SOFC) uygulamaları açısından ideal katı elektrolit, %25 katkılama oranı ile hazırlanan (Bi₂O₃)_{0.75}(Er₂O₃)_{0.05}(Eu₂O₃)_{0.05} (Gd₂O₃)_{0.05} (Ho₂O₃)_{0.10} karışımı olabilir. Bu karışımın yarı maksimum pik genişliği (FWHM) ve ortalama kristal boyutu saf kübik fazın değerleriyle örtüşmektedir. Diğer taraftan daha yüksek katkı oranı ile hazırlanan karışımların XRD deseni, daha geniş pik oluşumları içermektedir. Bu durumun daha yüksek FWHM değerinin oluşmasına ve dolayısıyla ortalama kristal boyutunun azalmasına yol açtığı düşünebilir. Ayrıca %80 katkı oranı karışımın XRD deseni, daha karmaşık yapının oluştuğunu işaret etmektedir.

Tüm karışımların 750 °C'de elektriksel iletkenlikleri kıyaslandığında en yüksek iletkenlik değeri 1.44 x $10^{-2} \Omega^{-1}$.cm⁻¹ ile %25 katkılama ile hazırlanan karışıma aittir. Diğer taraftan karışımdaki katkılama oranı arttıkça aktivasyon enerjilerinin yükseldiği görüldü. Karışımların hesaplanan aktivasyon enerjilerinin 0.40 eV ile 1.11 eV aralığında değiştiği gözlendi. Sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik grafikleri ve DTA eğrileri birlikte değerlendirildiğinde, faz geçişi oluşumu sadece %20 oranında katkılanan karışımda gözlendi. Karışımların çekilen SEM resimleri ve EDX desenleri üzerinden yüzey analizleri değerlendirildi. Özellikle %35 katkılama oranı üstüne çıkıldığında, tanecik sınır yapısının keskin bir şekilde değiştiği gözlendi.

Anahtar Kelimeler: Katı Elektrolit, Yakıt Pili, Faz Kararlılığı, Faz Geçişi.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF THE NANO-Bi₂O₃ SOLID ELECTROLYTE DOPED WITH NANO-Er₂O₃, Eu₂O₃, Gd₂O₃, Ho₂O₃

Murat BALCI

Erciyes University, Instute of Science PhD Thesis, December 2020 Supervisor: Prof. Dr. Mehmet ARI

ABSTRACT

In this study, nano- $(Bi_2O_3)_{1-x-y-z-t}$ (Er₂O₃)_x (Eu₂O₃)_y (Gd₂O₃)_z (Ho₂O₃)_t quintet heterogeneous mixtures have been created by solid state reactions at atmospheric conditions. Doping rate of the lanthanide oxides in the mixture was determined according to certain stoichiometric rate. Structural characterization of the samples prepared in powder and pellet form was performed with XRD analysis technique. Diffraction patterns of the samples which have doping rate in the mixture less than 35% were compared by overlaying with each other. For all that, ideal solid electrolyte in terms of the SOFC applications may be $(Bi_2O_3)_{0.75}$ (Er₂O₃)_{0.05} (Eu₂O₃)_{0.05} (Gd₂O₃)_{0.05} (Ho₂O₃)_{0.10} mixture prepared with 25% doping rate. Full Width Half Maximum (FWHM) and Average Crystal Dimension (ACD) of the mixture have matched with values of the pure cubic fcc δ -phase. On the other hand, XRD patterns of the mixtures prepared with higher contribution rate includes more splayed peak formations. It can be thought that this leads to higher FWHM values and thus to a decrease in average crystal size. In addition, the XRD pattern of the mixture prepared with 80% additive ratio indicates that a more complex crystal structure has been formed.

When electrical conductivities of the all mixtures at 750 °C is compared with each other, the highest conductivity value is belong to sample prepared 25% doping rate of which conductivity $1.44 \times 10^{-2} \Omega^{-1}$.cm⁻¹. On the other hand, it was seen that conductivity activation energies increased as the contribution rate in the mixture increased. It was observed that the calculated activation energies of the mixtures ranged from 0.40 eV to 1.11 eV. When electrical conductivity graphs depending on temperature and DTA curves are evaluated together, it was seen that the phase transition occurred only in the sample doped with 20%. Surface analyzes of the mixtures were evaluated using the SEM pictures and EDX patterns. It was observed that the grain boundary structure changed sharply, especially when the addition rate of 35% was exceeded.

Keywords: Solid Electrolyte, Fuel Cell, Phase Stability, Phase Transition.

İÇİNDEKİLER

NANO-Er₂O₃, Eu₂O₃, Gd₂O₃ VE Ho₂O₃ KATKILI NANO-Bi₂O₃ KATI ELEKTROLİT MALZEMELERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK	i
YÖNERGEYE UYGUNLUK	i
YÖNERGEYE UYGUNLUK SAYFASI	ii
KABUL ONAY	iii
TEŞEKKÜR	iv
ÖZET	v
ABSTRACT	vi
İÇİNDEKİLER	vii
TABLOLAR LİSTESİ	xi
ŞEKİLLER LİSTESİ	xiii

RİŞ1

1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER ve LİTERATÜR ÇALIŞMASI

1.1. Yakıt Pili Tarihi	4
1.2. Yakıt Pili Bileşenleri	6
1.3. Yakıt Pili Sınıfları	8
1.3.1. Eriyik Karbonat Yakıt Pili (MCFC)	8
1.3.2. Katı Oksit Yakıt Pili (SOFC)	9
1.3.3. Alkalin Yakıt Pili (AFC)	13
1.3.4. Fosforik Asit Yakıt Pili (PAFC)	15
1.3.5. Proton Değişimli Membran Yakıt Pili (PEM)	16
1.3.6. Direkt Metanol Yakıt Pili (DMFC)	17

1.4. Yakıt Pillerinin Kıyaslanması	18
1.5. Bi ₂ O ₃ Katı Elektrolit Sistemi	19
1.6. Saf Bi ₂ O ₃ Faz Modifikasyonları	21
1.6.1. Monoklinik α-Bi ₂ O ₃	22
1.6.2. Tetragonal β-Bi ₂ O ₃	23
1.6.3. Yüzey Merkezli Kübik (fcc) δ-Bi2O3	24
1.7. Fazların İletkenlik Yapısı	28
1.8. Kübik δ-Bi2O3 Fazını Kararlı Hale Getirme Çalışmaları	30
1.8.1. (Bi ₂ O ₃) _{1-x} (Ln ₂ O ₃) _x İkili Sistemleri	31
1.8.2. Üçlü (Bi2O3)1-x-y (Ln2O3)x (Ln'2O3)y Karışımlarının İncelenmesi	39
1.8.3. Dörtlü (Bi2O3)1-x-y-z (Ln2O3)x (Ln'2O3)y (Ln''2O3)z Karışımların	
İncelenmesi	40

2. BÖLÜM

YÖNTEM VE MATERYAL

2.1. X-Işını Difraksiyon Yöntemi (XRD)	
2.1.1. X-Işını Özellikleri	43
2.1.2. X-Işını Difraksiyonu ve Bragg Kanunu	45
2.1.3. Teta-İki Teta (θ-2θ) Taraması	46
2.1.4. X-Işını Difraksiyon Sisteminde Kullanılan Materyaller	47
2.1.5. Kırınım Deseni Analizi	
2.2. Diferansiyel Termal Analiz (DTA) Yöntemi	53
2.3. Termogravimetrik Analiz (TGA) Yöntemi	56
2.4. Dört Nokta Elektriksel İletkenlik Ölçüm Tekniği (4-PPT)	58
2.4.1. İletkenlik Türleri	58
2.4.2. Katılarda İyonik İletkenlik	62
2.4.3. Arrhenius Eşitliği	65
2.4.4. Özdirenç Hesaplaması	68
2.4.5. Elektriksel iletkenlik Ölçüm Mekanizması	70

2.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	73
2.6. Enerji Dağılımlı X-ışını Spektrometresi (EDX)	.76
2.7. Karışımların Hazırlanması	.78

3. BÖLÜM

BULGULAR

3.1. X-Işını Analiz Sonuçları	
3.2. Termal Analizi Sonuçları	
3.3. Dört Nokta Elektriksel İletkenlik Ölçüm Sonuçları	
3.4. SEM Analiz Sonuçları	
3.5. EDX Analiz Sonuçları	

4. BÖLÜM

TARTIŞMA – SONUÇ VE ÖNERİLER

4.1. Tartışma – Sonuç ve Öneriler	
KAYNAKÇA	
ÖZGEÇMİŞ	

KISALTMALAR

- ACD : Ortalama kristal boyutu
- AFC : Alkalin Yakıt Pili
- **Bi**₂**O**₃ : Bizmut (III) Oksit
- DA : Veri Kazanım
- **DTA** : Diferansiyel Termal Analiz
- EDX : Enerji Dağılımlı X-Işını Disperisyonu
- **EHT** : Elektron Hızlandırma Gerilimi
- Er₂O₃ : Erbiyum (III) Oksit
- **Eu2O**₃ : Evropiyum (III) Oksit
- eV : Elektron Volt
- **FEG** : Alan Etkili Tabanca
- FWHM : Yarım Maksimum Pik Genişliği
- Gd₂O₃ : Gadolinyum (III) Oksit
- Ho₂O₃ : Holmium (III) Oksit
- MCFC : Eriyik Karbonat Yakıt Pili
- **OCV** : Açık Devre Voltajı
- **PAFC** : Fosforik Asit Yakıt Pili
- PEM : Proton Değişimli Membran Yakıt Pili
- Pt : Platin
- P-XRD : Toz X-Işını Kırınım Difraksiyonu
- **SEM** : Taramalı Elektron Mikroskobu
- **SOFC** : Katı Oksit Yakıt Pili
- **TGA** : Termogravimetrik Analiz
- **TPB** : Üçlü faz sınırı
- **WD** : Çalışma uzaklığı

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 1.1.	Yakıt pili sınıflarının çalışma özelliklerine göre karşılaştırılması	19
Tablo 1.2.	Saf Bi ₂ O ₃ kristal fazları	21
Tablo 1.3.	(Bi ₂ O ₃) _{1-x-y} (Ln ₂ O ₃) _x ikili çalışmalardan birkaçının 500 °C'de iyon iletkenliklerinin karşılaştırılması	34
Tablo 1.4.	(Bi ₂ O ₃) _{1-x-y} (Ln ₂ O ₃) _x ikili çalışmaların belirli sıcaklıklarda sergiledikleri iyon iletkenlik değerleri verilmiştir.	39
Tablo 2.1.	Deneyde kullanılan nano seramik tozların kimyasal ve fiziksel özellikleri	79
Tablo 2.2.	$(Bi_2O_3)_{1-x-y-z-t}$ $(Er_2O_3)_x$ $(Eu_2O_3)_y$ $(Gd_2O_3)_z$ $(Ho_2O_3)_t$ beşli heterojen karışımların mol katkı oranı ve karşılık gelen kütle değerleri	80
Tablo 3.1.	Şekil 3.1 ve 3.2 'de kırınım desenleri verilen karışımların kristal yapı parametreleri	85
Tablo 3.2.	Şekil 3.3 ve 3.4'de kırınım desenleri verilen karışımların kristal yapı parametreleri	87
Tablo 3.3.	Şekil 3.5 ve 3.6'da kırınım desenleri verilen karışımların kristal yapı parametreleri	89
Tablo 3.4.	Şekil 3.7 ve 3.8'de kırınım desenleri verilen karışımların kristal yapı parametreleri	91
Tablo 3.5.	Şekil 3.10 ve 3.11'de DTA ve TGA eğrileri verilen karışımların termal analiz sonuçlarına ilişkin parametreler	96
Tablo 3.6.	Şekil 3.12 ve 3.13'de DTA ve TGA eğrileri verilen karışımların termal analiz sonuçlarına ilişkin parametreler	98
Tablo 3.7.	Şekil 3.14 ve 3.15'de DTA ve TGA eğrileri verilen karışımların termal analiz sonuçlarına ilişkin parametreler	100
Tablo 3.8.	Şekil 3.16 ve 3.17'de DTA ve TGA eğrileri verilen karışımların termal analiz sonuçlarına ilişkin parametreler	102
Tablo 3.9.	Şekil 3.18 ve 3.19'da iletkenlik grafikleri verilen heterojen karışımların 750 °C'de elektriksel iletkenlik ve aktivasyon enerji değerleri	105

Tablo 3.10.	Şekil 3.21 ve 3.22'de iletkenlik grafikleri verilen heterojen
	karışımların 750 °C'de elektriksel iletkenlik ve aktivasyon enerji
	değerleri 108
Tablo 3.11.	Şekil 3.24 ve 3.25'de iletkenlik grafikleri verilen heterojen
	karışımların 750 °C'de elektriksel iletkenlik ve aktivasyon enerji
	değerleri111
Tablo 3.12.	Şekil 3.27 ve 3.28'de iletkenlik grafikleri verilen heterojen
	karışımların 750 °C'de elektriksel iletkenlik ve aktivasyon enerji
	değerleri114
Tablo 3.13.	Hazırlanan $(Bi_2O_3)_{1-x-y-z-t}$ $(Er_2O_3)_x$ $(Eu_2O_3)_y$ $(Gd_2O_3)_z$ $(Ho_2O_3)_t$ beşli
	heterojen katı karışımların 750 °C'de elektriksel iletkenlik ve
	aktivasyon enerjileri117
Tablo 3.14.	Şekil 3.33 ve 3.34'de SEM resimleri verilen $(Bi_2O_3)_{1-x-y-z-t} (Er_2O_3)_x$
	$(Eu_2O_3)_y$ $(Gd_2O_3)_z$ $(Ho_2O_3)_t$ heterojen karışımlarına ait yüzey
	karakterizasyonu parametreleri
Tablo 3.15.	Şekil 3.35 ve 3.36'da SEM resimleri verilen $(Bi_2O_3)_{1-x-y-z-t} (Er_2O_3)_x$
	$(Eu_2O_3)_y$ $(Gd_2O_3)_z$ $(Ho_2O_3)_t$ heterojen karışımlarına yüzey
	karakterizasyonu parametreleri
Tablo 3.16.	Şekil 3.37 ve 3.38'de SEM resimleri verilen $(Bi_2O_3)_{1-x-y-z-t} (Er_2O_3)_x$
	$(Eu_2O_3)_y$ $(Gd_2O_3)_z$ $(Ho_2O_3)_t$ heterojen karışımlarına yüzey
	karakterizasyonu parametreleri
Tablo 3.17.	Şekil 3.39 ve 3.40'da SEM resimleri verilen (Bi ₂ O ₃) _{1-x-y-z-t} (Er ₂ O ₃) _x
	$(Eu_2O_3)_y$ $(Gd_2O_3)_z$ $(Ho_2O_3)_t$ heterojen karışımlarına ait yüzey
	arakterizasyonu parametreleri126
Tablo 3.18.	$(Bi_2O_3)_{1\text{-}x\text{-}y\text{-}z\text{-}t} (Er_2O_3)_x (Eu_2O_3)_y (Gd_2O_3)_z (Ho_2O_3)_t heterojen$
	karışımların EDX analiz sonuçlarına ilişkin parametreler132
Tablo 4.1.	$(Bi_2O_3)_{1-x-y-z-t}$ $(Er_2O_3)_x$ $(Eu_2O_3)_y$ $(Gd_2O_3)_z$ $(Ho_2O_3)_t$ heterojen
	karışımlar içerisinde fcc δ-kübik fazının oluştuğu karışımlara ait
	verilerinin kıyaslanması

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	William Robert Grove tarafından sentezlenen pil sistemi4
Şekil 1.2.	Bir SOFC hücresinin bileşenleri ve anot-katot reaksiyonları6
Şekil 1.3.	MCFC hücre bileşenleri ve anot-katot reaksiyonları9
Şekil 1.4.	Katı oksit yakıt pili (SOFC) fabrikasyon şekilleri10
Şekil 1.5.	SOFC ünitesi ve kompozisyonu11
Şekil 1.6.	SOFC hücresi ve anot-katot reaksiyonları12
Şekil 1.7.	Apollo uzay mekiğinde kullanılan AFC ünitesi14
Şekil 1.8.	AFC hücresi ve anot-katot reaksiyonları15
Şekil 1.9.	FAFC hücre bileşenleri ve anot-katot reaksiyonları16
Şekil 1.10.	PEM hücre bileşenleri ve anot-katot reaksiyonları17
Şekil 1.11.	DMFC hücresi ve anot-katot reaksiyonları17
Şekil 1.12.	Çok sayıda yakıt pili hücrelerinden oluşan yakıt pili stoku ve ara
	bağlayıcı yapısı18
Şekil 1.13.	Saf Bi ₂ O ₃ fazları ve fazların sıcaklık geçişleri20
Şekil 1.14.	Harwig'e göre monoklinik α-fazının birim hücre modellemesi22
Şekil 1.15.	Blower ve Greaves'e göre Tetragonal β-fazının birim hücre
	modellemesi
Şekil 1.16.	Oksijen alt örgüsünün %75 doluluk oranı ile tasvirlenmiş birim
	hücre modeli25
Şekil 1.17.	Gattow ve Schröder'e göre kübik δ -fazının CaF ₂ eşdeğer kristal yapı
	modellemesi
Şekil 1.18.	Willis modeline göre kübik δ-fazının birim hücre yapısı26
Şekil 1.19.	Battle tarafından öne sürülen kübik δ -fazının birleştirilmiş birim
	hücre modeli27
Şekil 1.20.	Harwig 'e göre (100) düzlemi açısından γ-fazı birim hücresi
Şekil 1.21.	Saf Bi ₂ O ₃ fazları ve geçişleri
Şekil 1.22.	$(Bi_2O_3)_{1-x}$ $(Ln_2O_3)_x$ ikili sisteminde iyonik yarıçapın faz dengesi
	üzerindeki etkisi
Şekil 1.23.	δ -Bi ₂ O ₃ birim hücresinde [111] doğrultusu boyunca oluşan anyon
	boşluklarının dizilimi
Şekil 1.24.	Katyon yarıçapına bağlı olarak değişen kutuplanabilirlik dereceleri35

Şekil 1.25.	Bi2O3-Y2O3 ikili sisteminin sıcaklığa bağlı faz diyagramı	36
Şekil 1.26.	İki farklı sıcaklık değerinde elektriksel iletkenliğin katkı iyon	
	yarıçapına bağlı değişimi	37
Şekil 1.27.	$(Bi_2O_3)_{1-x}(Ln_2O_3)_x$ ikili sistemlerinde katkı iyon yarıçapının bir	
	fonksiyonu olarak minimum katkı oranı	38
Şekil 2.1.	Mrs Röntgen'in el kemikleri ve evlilik yüzüğü	42
Şekil 2.2.	a) Sürekli x-ışını spektrumu, b) Karakteristik x-şını spektrumu	44
Şekil 2.3.	Bir atomun yörüngelerinde karakteristik x-ışınlarının oluşumu	45
Şekil 2.4.	Komşu iki kristal düzlemden saçılan x-ışınları	46
Şekil 2.5.	Teta-iki teta (θ-2θ) tarama tekniği saçılma optiği	47
Şekil 2.6.	X-ışını difraktometresinde kullanılan slit (yarık) sistemleri	48
Şekil 2.7.	Tek bir atomdan saçılan x-ışını şematiği	49
Şekil 2.8.	Belirli bir Bragg açısında oluşan kırınım piki	50
Şekil 2.9.	Kübik δ -Bi ₂ O ₃ fazının ICDD veri dosyasına göre kırınım deseni	52
Şekil 2.10.	Bruker AXS D8 Advance model x-ışını tüpü ve gonyometresi	53
Şekil 2.11.	Sıcaklığa bağlı DTA eğrileri üzerinde endotermik ve ekzotermik	
	piklerin oluşumu	54
Şekil 2.12.	DTA sistemi çalışma mekanizması	55
Şekil 2.13.	TGA sisteminin çalışma mekanizması	57
Şekil 2.14.	Perkin Elmer Diamond marka DTA/TGA ölçüm sistemi	58
Şekil 2.15.	Malzemelerin bant yapısına göre sınıflandırılması	59
Şekil 2.16.	Bir iletken boyunca elektrik alanda elektronların hareketi ve akım	
	yoğunluğu	60
Şekil 2.17.	Frenkel ve Schottky nokta kusurlarının oluşumu	63
Şekil 2.18.	Yüksek ve süşük sıcaklıkta aktivasyon enerji engelini aşan iyonların	
	sayısal dağılımının şematik gösterimi	65
Şekil 2.19.	Arrhenius eşitliğine göre elektriksel iletkenliğin sıcaklığa bağlı	
	değişimi	67
Şekil 2.20.	4-Nokta elektriksel iletkenlik ölçüm tekniği	69
Şekil 2.21.	Elektriksel iletkenlik ölçümleri için kullanılan alümina kit sistemi	71
Şekil 2.22.	Yüksek sıcaklık kül fırını ve alümina kit sistemi	72
Şekil 2.23.	Dört nokta iletkenlik ölçümü sisteminde kullanılan elektronik	
	cihazlar	73

Şekil 2.24.	SEM analiz tekniğinde farklı yüzey tabakalarından saçılan
	elektronlar74
Şekil 2.25.	Taramalı elektron mikroskobu (SEM) çalışma mekanizması şematiği75
Şekil 2.26.	EDX analizi ve elektromanyetik yayılım spektrumu77
Şekil 2.27.	Farklı çalışma uzaklıklarından çekilen SEM resimleri78
Şekil 2.28.	Katı hal reaksiyonlarında kullanılan kimyasallar ve katı hal
	reaksiyonlarında kullanılan deneysel araçlar81
Şekil 2.29.	Numune hazırlama sürecinde kullanılan deneysel materyaller ve kül
	fırın sistemi
Şekil 3.1.	a) $(Bi_2O_3)_{0.80}$ $(Er_2O_3)_{0.05}$ $(Eu_2O_3)_{0.05}$ $(Gd_2O_3)_{0.05}$ $(Ho_2O_3)_{0.05}$ karışımı
	için XRD kırınım deseni, b) (Bi ₂ O ₃) _{0.65} (Er ₂ O ₃) _{0.10} (Eu ₂ O ₃) _{0.10}
	(Gd ₂ O ₃) _{0.10} (Ho ₂ O ₃) _{0.05} karışımı için XRD kırınım deseni
Şekil 3.2.	c) $(Bi_2O_3)_{0.50}$ $(Er_2O_3)_{0.15}$ $(Eu_2O_3)_{0.15}$ $(Gd_2O_3)_{0.15}$ $(Ho_2O_3)_{0.05}$ karışımı
	için XRD kırınım deseni, d) (Bi2O3)0.35 (Er2O3)0.20 (Eu2O3)0.20
	(Gd ₂ O ₃) _{0.20} (Ho ₂ O ₃) _{0.05} karışımı için XRD kırınım deseni
Şekil 3.3.	a) $(Bi_2O_3)_{0.75}$ $(Er_2O_3)_{0.05}$ $(Eu_2O_3)_{0.05}$ $(Gd_2O_3)_{0.05}$ $(Ho_2O_3)_{0.10}$ karışımı
	için XRD kırınım deseni, b) (Bi2O3)0.60 (Er2O3)0.10 (Eu2O3)0.10
	(Gd ₂ O ₃) _{0.10} (Ho ₂ O ₃) _{0.10} karışımı için XRD kırınım deseni
Şekil 3.4.	c) $(Bi_2O_3)_{0.45}$ $(Er_2O_3)_{0.15}$ $(Eu_2O_3)_{0.15}$ $(Gd_2O_3)_{0.15}$ $(Ho_2O_3)_{0.10}$ karışımı
	için XRD kırınım deseni, d) (Bi ₂ O ₃) _{0.30} (Er ₂ O ₃) _{0.20} (Eu ₂ O ₃) _{0.20}
	(Gd ₂ O ₃) _{0.20} (Ho ₂ O ₃) _{0.10} karışımı için XRD kırınım deseni
Şekil 3.5.	a) $(Bi_2O_3)_{0.70}$ $(Er_2O_3)_{0.05}$ $(Eu_2O_3)_{0.05}$ $(Gd_2O_3)_{0.05}$ $(Ho_2O_3)_{0.15}$ karışımı
	için XRD kırınım deseni, b) (Bi2O3)0.55 (Er2O3)0.10 (Eu2O3)0.10
	(Gd ₂ O ₃) _{0.10} (Ho ₂ O ₃) _{0.15} karışımı için XRD kırınım deseni
Şekil 3.6.	c) $(Bi_2O_3)_{0.40}$ $(Er_2O_3)_{0.15}$ $(Eu_2O_3)_{0.15}$ $(Gd_2O_3)_{0.15}$ $(Ho_2O_3)_{0.15}$ karışımı
	için XRD kırınım deseni, d) (Bi ₂ O ₃) _{0.25} (Er ₂ O ₃) _{0.20} (Eu ₂ O ₃) _{0.20}
	(Gd ₂ O ₃) _{0.20} (Ho ₂ O ₃) _{0.15} karışımı için XRD kırınım deseni
Şekil 3.7.	a) $(Bi_2O_3)_{0.65}$ $(Er_2O_3)_{0.05}$ $(Eu_2O_3)_{0.05}$ $(Gd_2O_3)_{0.05}$ $(Ho_2O_3)_{0.20}$ karışımı
	için XRD kırınım deseni, b) (Bi ₂ O ₃) _{0.50} (Er ₂ O ₃) _{0.10} (Eu ₂ O ₃) _{0.10}
	(Gd ₂ O ₃) _{0.10} (Ho ₂ O ₃) _{0.20} karışımı için XRD kırınım deseni90
Şekil 3.8.	c) $(Bi_2O_3)_{0.35}$ $(Er_2O_3)_{0.15}$ $(Eu_2O_3)_{0.15}$ $(Gd_2O_3)_{0.15}$ $(Ho_2O_3)_{0.20}$ karışımı
	için XRD kırınım deseni, d) (Bi2O3)0.20 (Er2O3)0.20 (Eu2O3)0.20
	(Gd ₂ O ₃) _{0.20} (Ho ₂ O ₃) _{0.20} karışımı için XRD kırınım deseni90

Şekil 3.9.	$(Bi_2O_3)_{1-x-y-z-t}$ $(Er_2O_3)_x$ $(Eu_2O_3)_y$ $(Gd_2O_3)_z$ $(Ho_2O_3)_t$ heterojen	
	karışımları için kübik fazın kararlı hale geldiği numunelerin kırınım	
	desenlerinin çakıştırılması ve kristal yapıya ilişkin parametrelerinin	
	karşılaştırılması	.92
Şekil 3.10.	a) $(Bi_2O_3)_{0.20}$ $(Er_2O_3)_{0.05}$ $(Eu_2O_3)_{0.05}$ $(Gd_2O_3)_{0.05}$ $(Ho_2O_3)_{0.05}$ karışımı	
	için sıcaklığa bağlı DTA ve TGA eğrisi, b) (Bi ₂ O ₃) _{0.65} (Er ₂ O ₃) _{0.10}	
	(Eu ₂ O ₃) _{0.10} (Gd ₂ O ₃) _{0.10} (Ho ₂ O ₃) _{0.05} karışımı için sıcaklığa bağlı DTA	
	ve TGA eğrisi	.95
Şekil 3.11.	c) $(Bi_2O_3)_{0.50}$ $(Er_2O_3)_{0.15}$ $(Eu_2O_3)_{0.15}$ $(Gd_2O_3)_{0.15}$ $(Ho_2O_3)_{0.05}$ karışımı	
	için sıcaklığa bağlı DTA ve TGA eğrisi, d) (Bi ₂ O ₃) _{0.35} (Er ₂ O ₃) _{0.20}	
	(Eu ₂ O ₃) _{0.20} (Gd ₂ O ₃) _{0.20} (Ho ₂ O ₃) _{0.05} karışımı için sıcaklığa bağlı DTA	
	ve TGA eğrisi	.95
Şekil 3.12.	a) $(Bi_2O_3)_{0.75}$ $(Er_2O_3)_{0.05}$ $(Eu_2O_3)_{0.05}$ $(Gd_2O_3)_{0.05}$ $(Ho_2O_3)_{0.10}$ karışımı	
	için sıcaklığa bağlı DTA ve TGA eğrisi, b) (Bi ₂ O ₃) _{0.60} (Er ₂ O ₃) _{0.10}	
	(Eu ₂ O ₃) _{0.10} (Gd ₂ O ₃) _{0.10} (Ho ₂ O ₃) _{0.10} karışımı için sıcaklığa bağlı DTA	
	ve TGA eğrisi	.97
Şekil 3.13.	c) $(Bi_2O_3)_{0.45}$ $(Er_2O_3)_{0.15}$ $(Eu_2O_3)_{0.15}$ $(Gd_2O_3)_{0.15}$ $(Ho_2O_3)_{0.10}$ karışımı	
	için sıcaklığa bağlı DTA ve TGA eğrisi, d) (Bi ₂ O ₃) _{0.30} (Er ₂ O ₃) _{0.20}	
	(Eu ₂ O ₃) _{0.20} (Gd ₂ O ₃) _{0.20} (Ho ₂ O ₃) _{0.10} karışımı için sıcaklığa bağlı DTA	
	ve TGA eğrisi	.97
Şekil 3.14.	a) $(Bi_2O_3)_{0.70}$ $(Er_2O_3)_{0.05}$ $(Eu_2O_3)_{0.05}$ $(Gd_2O_3)_{0.05}$ $(Ho_2O_3)_{0.15}$ karışımı	
	için sıcaklığa bağlı DTA ve TGA eğrisi, b) (Bi ₂ O ₃) _{0.55} (Er ₂ O ₃) _{0.10}	
	(Eu2O3)0.10 (Gd2O3)0.10 (H02O3)0.15 karışımı için sıcaklığa bağlı DTA	
	ve TGA eğrisi	.99
Şekil 3.15.	c) $(Bi_2O_3)_{0.40}$ $(Er_2O_3)_{0.15}$ $(Eu_2O_3)_{0.15}$ $(Gd_2O_3)_{0.15}$ $(Ho_2O_3)_{0.15}$ karışımı	
	için sıcaklığa bağlı DTA ve TGA eğrisi, d) (Bi ₂ O ₃) _{0.25} (Er ₂ O ₃) _{0.20}	
	(Eu2O3)0.20 (Gd2O3)0.20 (H02O3)0.15 karışımı için sıcaklığa bağlı DTA	
	ve TGA eğrisi	.99
Şekil 3.16.	a) $(Bi_2O_3)_{0.65}$ $(Er_2O_3)_{0.05}$ $(Eu_2O_3)_{0.05}$ $(Gd_2O_3)_{0.05}$ $(Ho_2O_3)_{0.20}$ karışımı	
	için sıcaklığa bağlı DTA ve TGA eğrisi, b) (Bi ₂ O ₃) _{0.50} (Er ₂ O ₃) _{0.10}	
	(Eu ₂ O ₃) _{0.10} (Gd ₂ O ₃) _{0.10} (Ho ₂ O ₃) _{0.20} karışımı için sıcaklığa bağlı DTA	
	ve TGA eğrisi	101

Şekil 3.17.	c) $(Bi_2O_3)_{0.35}$ $(Er_2O_3)_{0.15}$ $(Eu_2O_3)_{0.15}$ $(Gd_2O_3)_{0.15}$ $(Ho_2O_3)_{0.20}$ karışımı
	için sıcaklığa bağlı DTA ve TGA eğrisi, d) (Bi ₂ O ₃) _{0.20} (Er ₂ O ₃) _{0.20}
	(Eu ₂ O ₃) _{0.20} (Gd ₂ O ₃) _{0.20} (Ho ₂ O ₃) _{0.20} karışımı için sıcaklığa bağlı DTA
	ve TGA eğrisi101
Şekil 3.18.	a) $(Bi_2O_3)_{0.80}$ $(Er_2O_3)_{0.05}$ $(Eu_2O_3)_{0.05}$ $(Gd_2O_3)_{0.05}$ $(Ho_2O_3)_{0.05}$ karışımı
	için sıcaklığa bağlı iletkenlik grafiği, b) (Bi ₂ O ₃) _{0.65} (Er ₂ O ₃) _{0.10}
	$(Eu_2O_3)_{0.10}$ $(Gd_2O_3)_{0.10}$ $(Ho_2O_3)_{0.05}$ karışımı için sıcaklığa bağlı
	iletkenlik grafiği104
Şekil 3.19.	c) $(Bi_2O_3)_{0.50}$ $(Er_2O_3)_{0.15}$ $(Eu_2O_3)_{0.15}$ $(Gd_2O_3)_{0.15}$ $(Ho_2O_3)_{0.05}$ karışımı
	için sıcaklığa bağlı iletkenlik grafiği, d) (Bi2O3)0.35 (Er2O3)0.20
	(Eu2O3)0.20 (Gd2O3)0.20 (Ho2O3)0.05 karışımı için sıcaklığa bağlı
	iletkenlik grafiği104
Şekil 3.20.	a) $(Bi_2O_3)_{0.80}$ $(Er_2O_3)_{0.05}$ $(Eu_2O_3)_{0.05}$ $(Gd_2O_3)_{0.05}$ $(Ho_2O_3)_{0.05}$ karışımı
	için, b) $(Bi_2O_3)_{0.65}$ $(Er_2O_3)_{0.10}$ $(Eu_2O_3)_{0.10}$ $(Gd_2O_3)_{0.10}$ $(Ho_2O_3)_{0.05}$
	karışımı için, c) (Bi ₂ O ₃) _{0.50} (Er ₂ O ₃) _{0.15} (Eu ₂ O ₃) _{0.15} (Gd ₂ O ₃) _{0.15}
	$(Ho_2O_3)_{0.05}$ karışımı için, d) $(Bi_2O_3)_{0.35}$ $(Er_2O_3)_{0.20}$ $(Eu_2O_3)_{0.20}$
	(Gd ₂ O ₃) _{0.20} (Ho ₂ O ₃) _{0.05} karışımı için aktivasyon enerji hesabı106
Şekil 3.21.	a) $(Bi_2O_3)_{0.75}$ $(Er_2O_3)_{0.05}$ $(Eu_2O_3)_{0.05}$ $(Gd_2O_3)_{0.05}$ $(Ho_2O_3)_{0.10}$ karışımı
	için sıcaklığa bağlı iletkenlik grafiği, b) (Bi2O3)0.60 (Er2O3)0.10
	(Eu ₂ O ₃) _{0.10} (Gd ₂ O ₃) _{0.10} (Ho ₂ O ₃) _{0.10} karışımı için sıcaklığa bağlı
	iletkenlik grafiği107
Şekil 3.22.	c) $(Bi_2O_3)_{0.45}$ $(Er_2O_3)_{0.15}$ $(Eu_2O_3)_{0.15}$ $(Gd_2O_3)_{0.15}$ $(Ho_2O_3)_{0.10}$ karışımı
	için sıcaklığa bağlı iletkenlik grafiği, d) (Bi2O3)0.30 (Er2O3)0.20
	(Eu2O3)0.20 (Gd2O3)0.20 (Ho2O3)0.10 karışımı için sıcaklığa bağlı
	iletkenlik grafiği107
Şekil 3.23.	a) $(Bi_2O_3)_{0.75}$ $(Er_2O_3)_{0.05}$ $(Eu_2O_3)_{0.05}$ $(Gd_2O_3)_{0.05}$ $(Ho_2O_3)_{0.10}$ karışımı
	için, b) $(Bi_2O_3)_{0.60}$ $(Er_2O_3)_{0.10}$ $(Eu_2O_3)_{0.10}$ $(Gd_2O_3)_{0.10}$ $(Ho_2O_3)_{0.10}$
	karışımı için, c) (Bi ₂ O ₃) _{0.45} (Er ₂ O ₃) _{0.15} (Eu ₂ O ₃) _{0.15} (Gd ₂ O ₃) _{0.15}
	$(Ho_2O_3)_{0.10}$ karışımı için, d) $(Bi_2O_3)_{0.30}$ $(Er_2O_3)_{0.20}$ $(Eu_2O_3)_{0.20}$
	(Gd ₂ O ₃) _{0.20} (Ho ₂ O ₃) _{0.10} karışımı için aktivasyon enerji hesabı109

Şekil 3.24.	a) (Bi ₂ O ₃) _{0.70} (Er ₂ O ₃) _{0.05} (Eu ₂ O ₃) _{0.05} (Gd ₂ O ₃) _{0.05} (Ho ₂ O ₃) _{0.15} karışımı
	için sıcaklığa bağlı iletkenlik grafiği, b) (Bi2O3)0.55 (Er2O3)0.10
	(Eu2O3)0.10 (Gd2O3)0.10 (Ho2O3)0.15 karışımı için sıcaklığa bağlı
	iletkenlik grafiği110
Şekil 3.25.	c) $(Bi_2O_3)_{0.40}$ $(Er_2O_3)_{0.15}$ $(Eu_2O_3)_{0.15}$ $(Gd_2O_3)_{0.15}$ $(Ho_2O_3)_{0.15}$ karışımı
	için sıcaklığa bağlı iletkenlik grafiği, d) (Bi2O3)0.25 (Er2O3)0.20
	$(Eu_2O_3)_{0.20}$ $(Gd_2O_3)_{0.20}$ $(Ho_2O_3)_{0.15}$ karışımı için sıcaklığa bağlı
	iletkenlik grafiği110
Şekil 3.26.	a) (Bi ₂ O ₃) _{0.70} (Er ₂ O ₃) _{0.05} (Eu ₂ O ₃) _{0.05} (Gd ₂ O ₃) _{0.05} (Ho ₂ O ₃) _{0.15} karışımı
	için, b) $(Bi_2O_3)_{0.55}$ $(Er_2O_3)_{0.10}$ $(Eu_2O_3)_{0.10}$ $(Gd_2O_3)_{0.10}$ $(Ho_2O_3)_{0.15}$
	karışımı için, c) $(Bi_2O_3)_{0.40}$ $(Er_2O_3)_{0.15}$ $(Eu_2O_3)_{0.15}$ $(Gd_2O_3)_{0.15}$
	$(Ho_2O_3)_{0.15}$ karışımı için, d) $(Bi_2O_3)_{0.25}$ $(Er_2O_3)_{0.20}$ $(Eu_2O_3)_{0.20}$
	(Gd ₂ O ₃) _{0.20} (Ho ₂ O ₃) _{0.15} karışımı için aktivasyon enerji hesabı112
Şekil 3.27.	a) $(Bi_2O_3)_{0.65}$ $(Er_2O_3)_{0.05}$ $(Eu_2O_3)_{0.05}$ $(Gd_2O_3)_{0.05}$ $(Ho_2O_3)_{0.20}$ karışımı

Şekil 3.31.	$(Bi_2O_3)_{1-x-y-z-t}$ $(Er_2O_3)_x$ $(Eu_2O_3)_y$ $(Gd_2O_3)_z$ $(Ho_2O_3)_t$ heterojen
	karışımları için, c) A serisi numunelerin sıcaklığa bağlı elektriksel
	iletkenlik grafiklerinin kıyaslanması, d) B serisi numunelerin
	sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik grafiklerinin kıyaslanması116
Şekil 3.32.	Yüzeye farklı uzaklıklardan çekilen SEM resimleri118
Şekil 3.33.	a) $(Bi_2O_3)_{0.80} (Er_2O_3)_{0.05} (Eu_2O_3)_{0.05} (Gd_2O_3)_{0.05} (Ho_2O_3)_{0.05} karışımına$
	ait SEM resmi, b) (Bi ₂ O ₃) _{0.65} (Er ₂ O ₃) _{0.10} (Eu ₂ O ₃) _{0.10} (Gd ₂ O ₃) _{0.10}
	(Ho ₂ O ₃) _{0.05} karışımına ait SEM resmi
Şekil 3.34.	c) $(Bi_2O_3)_{0.50} (Er_2O_3)_{0.15} (Eu_2O_3)_{0.15} (Gd_2O_3)_{0.15} (Ho_2O_3)_{0.05} karışımına$
	ait SEM resmi, d) (Bi2O3)0.35 (Er2O3)0.20 (Eu2O3)0.20 (Gd2O3)0.20
	(Ho ₂ O ₃) _{0.05} karışımına ait SEM resmi119
Şekil 3.35.	a) $(Bi_2O_3)_{0.75} (Er_2O_3)_{0.05} (Eu_2O_3)_{0.05} (Gd_2O_3)_{0.05} (Ho_2O_3)_{0.10}$ karışımına
	ait SEM resmi, b) (Bi ₂ O ₃) _{0.60} (Er ₂ O ₃) _{0.10} (Eu ₂ O ₃) _{0.10} (Gd ₂ O ₃) _{0.10}
	(Ho ₂ O ₃) _{0.10} karışımına ait SEM resmi
Şekil 3.36.	c) $(Bi_2O_3)_{0.45} (Er_2O_3)_{0.15} (Eu_2O_3)_{0.15} (Gd_2O_3)_{0.15} (Ho_2O_3)_{0.10} karışımına$
	ait SEM resmi, d) $(Bi_2O_3)_{0.30}$ $(Er_2O_3)_{0.20}$ $(Eu_2O_3)_{0.20}$ $(Gd_2O_3)_{0.20}$
	(Ho ₂ O ₃) _{0.10} karışımına ait SEM resmi
Şekil 3.37.	a) $(Bi_2O_3)_{0.70} (Er_2O_3)_{0.05} (Eu_2O_3)_{0.05} (Gd_2O_3)_{0.05} (Ho_2O_3)_{0.15}$ karışımına
	ait SEM resmi, b) (Bi ₂ O ₃) _{0.55} (Er ₂ O ₃) _{0.10} (Eu ₂ O ₃) _{0.10} (Gd ₂ O ₃) _{0.10}
	(Ho ₂ O ₃) _{0.15} karışımına ait SEM resmi
Şekil 3.38.	c) $(Bi_2O_3)_{0.40} (Er_2O_3)_{0.15} (Eu_2O_3)_{0.15} (Gd_2O_3)_{0.15} (Ho_2O_3)_{0.15} karışımına$
	ait SEM resmi, d) (Bi ₂ O ₃) _{0.25} (Er ₂ O ₃) _{0.20} (Eu ₂ O ₃) _{0.20} (Gd ₂ O ₃) _{0.20}
	(Ho ₂ O ₃) _{0.15} karışımına ait SEM resmi
Şekil 3.39.	a) $(Bi_2O_3)_{0.65} (Er_2O_3)_{0.05} (Eu_2O_3)_{0.05} (Gd_2O_3)_{0.05} (Ho_2O_3)_{0.20} karışımına$
	ait SEM resmi, b) (Bi ₂ O ₃) _{0.50} (Er ₂ O ₃) _{0.10} (Eu ₂ O ₃) _{0.10} (Gd ₂ O ₃) _{0.10}
	(Ho ₂ O ₃) _{0.20} karışımına ait SEM resmi125
Şekil 3.40.	c) $(Bi_2O_3)_{0.35} (Er_2O_3)_{0.15} (Eu_2O_3)_{0.15} (Gd_2O_3)_{0.15} (Ho_2O_3)_{0.20} karışımına$
	ait SEM resmi, d) (Bi ₂ O ₃) _{0.20} (Er ₂ O ₃) _{0.20} (Eu ₂ O ₃) _{0.20} (Gd ₂ O ₃) _{0.20}
	(Ho ₂ O ₃) _{0.20} karışımına ait SEM resmi125
Şekil 3.41.	$(Bi_{2}O_{3})_{0.80}(Er_{2}O_{3})_{0.05}(Eu_{2}O_{3})_{0.05}(Gd_{2}O_{3})_{0.05}(Ho_{2}O_{3})_{0.05} \ karışımı \ için$
	EDX kırınım deseni
Şekil 3.42.	$(Bi_{2}O_{3})_{0.75}(Er_{2}O_{3})_{0.05}(Eu_{2}O_{3})_{0.05}(Gd_{2}O_{3})_{0.05}(Ho_{2}O_{3})_{0.10} \ karışımı \ için$
	EDX kırınım deseni

Şekil 3.43.	$(Bi_2O_3)_{0.30}$ $(Er_2O_3)_{0.20}(Eu_2O_3)_{0.20}(Gd_2O_3)_{0.20}(Ho_2O_3)_{0.10}$ karışımı için
	EDX kırınım deseni
Şekil 3.44.	$(Bi_{2}O_{3})_{0.65}(Er_{2}O_{3})_{0.05}(Eu_{2}O_{3})_{0.05}(Gd_{2}O_{3})_{0.05}(Ho_{2}O_{3})_{0.20} \ \ karışımı \ \ için$
	EDX kırınım deseni
Şekil 3.45.	$(Bi_{2}O_{3})_{0.25}(Er_{2}O_{3})_{0.20}(Eu_{2}O_{3})_{0.20}(Gd_{2}O_{3})_{0.20}(Ho_{2}O_{3})_{0.15} \ karışımı \ için$
	EDX kırınım deseni
Şekil 3.46.	(Bi2O3)0.20(Er2O3)0.20(Eu2O3)0.20(Gd2O3)0.20(Ho2O3)0.20
	heterojen karışımı için EDX kırınım deseni130
Şekil 4.1.	$(Bi_2O_3)_{0.80}$ $(Er_2O_3)_{0.05}$ $(Eu_2O_3)_{0.05}$ $(Gd_2O_3)_{0.05}$ $(Ho_2O_3)_{0.05}$ karışımı
	için DTA ve iletkenlik grafikleri üzerinde faz geçişi olayının birlikte
	incelenmesi
Şekil 4.2.	$(Bi_2O_3)_{1\text{-}x\text{-}y\text{-}z\text{-}t} (Er_2O_3)_x (Eu_2O_3)_y (Gd_2O_3)_z (Ho_2O_3)_t heterojen$
	karışımlar içerisinde kübik faz yapısında olduğu düşünülen
	karışımların SEM resimleri140
Şekil 4.3.	$(Bi_2O_3)_{0.80}$ $(Er_2O_3)_{0.20}$ $(Eu_2O_3)_{0.20}$ $(Gd_2O_3)_{0.20}$ $(Ho_2O_3)_{0.20}$ karışımın
	SEM resmi ile EDX deseni karşılaştırılması141

GİRİŞ

Günümüzde, ulaşım, askeri, endüstriyel ve teknoloji alanındaki hızlı gelişmeler enerji kaynaklarına olan ihtiyacı daha da arttırmaktadır. Bu talepleri karşılama noktasında fosil yakıtlar (petrol, doğal gaz ve kömür) ve türevleri büyük pay sahibi olmakla birlikte bu kaynakların önümüzdeki yıllarda yetersiz kalacağı tahmin edilmektedir. Diğer taraftan bu yakıt kaynaklarının kullanımı ile ortaya çıkan zehirli gazların atmosferde tuzaklanması sonucu, küresel ısınma üzerinde olumsuz etkilerin oluştuğu bilinmektedir. Fosil yakıtların bilinen en yaygın dezavantajı, sülfür dioksit (SO₂), karbon monoksit (CO), karbondioksit (CO₂) vb. gazları çevreye salarak küresel ısınmaya sebep olması gösterilebilir. Bu yakıt türlerinin önümüzdeki yüzyıl içerisinde tükenme ihtimali ve çevreye verdiği zararlar dikkate alındığında, çevre dostu ve güvenilir enerji kaynaklarına yönelim hız kazanmaktadır [1, 2].

Yenilenebilir enerji kaynakları 1800'lü yılların başlarından itibaren kullanılmaya başlanmıştır. Bu alanda öncülük eden hidrojen-gücü (Hydropower) ve biyokütle (Biomass) kaynakları 1990'ların başlarına kadar çok yaygın bir şekilde kullanıldı. Daha sonra güneş pili, rüzgar enerjisi, biyoyakıt gibi yenilenebilir enerji kaynakları üzerine yoğun çalışmalar yapıldı. Günümüz dünyasında yenilenebilir enerji kaynakları, tüm enerji kaynakları arasında %11'lik bir paya sahip olmakla birlikte, bu alan üzerine daha çok yatırımlar yapılmakta ve gelişmiş toplumlarda teknolojik ve bilimsel araştırmalar devam etmektedir [2, 3]. Öte yandan 1990'ların sonlarından itibaren, fosil yakıtların yerine alternatif enerji kaynağı olarak yakıt pilleri de sahneye çıkmıştır. Yakıt pilleri elektrokimyasal yoldan kimyasal enerji-güç dönüşüm sistemleridir. Bir yakıt pili hücresi, anot, katot ve elektrolit diye adlandırılan üç temel bileşenden oluşur. Bu sistemlerin en büyük avantajı elektriksel enerji dönüşüm sırasında kayıp enerji oranının, geleneksel yöntem kullanan sistemlerle kıyaslandığında oldukça düşük olmasıdır.

Örneğin, bir yakıt pili çeşidi olan katı oksit yakıt pilleri, yakıtın periyodik olarak tekrar sisteme kazandırıldığında %85'lik bir verime ulaşabilir [3].

Yakıt pili üzerine ilk çalışmalar 1830'lu yıllarda Wilhelm Robert Grove (1811-1896) tarafından yapılmıştır. Daha sonra ilerleyen yıllarda onun tasarladığı yakıt pili hücresine üzerine çalışmalar gerçekleştiren Francis Thomas Bacon (1904-1992), 1960'da NASA uzay araştırmaları için de kullanılacak olan, 5 kW'lık güç çıktısına sahip alkalin yakıt pili (AFC) hücresini sentezledi. Bu alan üzerine yapılan çalışmalar sonucunda günümüzde kullanılan yakıt pilleri altı farklı sınıfa ayrılmıştır. Yakıt pillerinin sınıflara ayrılmasında kullandıkları elektrolit malzeme, kullanım alanları, çalışma sıcaklığı gibi parametreler etkili olmuştur. Günümüzde en yaygın kullanılan yakıt pilleri arasında Alkalin Yakıt Pili (AFC), Eriyik Karbonat Yakıt Pili (MCFC), Fosforik Asit Yakıt Pili (PAFC), Direkt Karbon Yakıt Pili (DCFC), Polimer Elektrolit Yakıt Pili (PEMFC) ve Katı Oksit Yakıt Pili (SOFC) yer almaktadır.

Tüm yakıt pilleri arasında katı oksit yakıt pili (SOFC), yüksek elektriksel verim, gürültüsüz çalışma aksamı ve çevre dostu olması sebebiyle araştırmacıların ilgisini üzerine çekmeyi başarmıştır. Bu pillerin yüksek elektriksel verim çıktısına sahip olmasının arkasında, kullandıkları katı elektrolit malzeme sınıfının sergilediği yüksek iyon iletkenliği yatmaktadır. Katı elektrolit sistemi, anot-katot arasında elektriksel anlamda bir köprü görevi üstlenerek, iyon transferini gerçekleştiren yapı olarak tanımlanır. Dolayısıyla, katı elektrolitin iyonik iletkenliğinin yüksek tutulması pil verimi açısından önem arz edebilir. Bununla birlikte, hücrede bulunan elektrotların ise elektronik iletkenliğinin yüksek iyon iletkenliğinin düşük olması hedeflenmektedir. Bu durum pilin açık devre voltajını etkileyen diğer önemli bir faktör olarak verilebilir.

Günümüzde SOFC ünitelerinde katı elektrolit malzeme olarak Yitra Stabilize Zirkonya (YSZ) kullanımı oldukça yaygındır. Ancak bu sistemlerin çalışma sıcaklıklarının yüksek olması (>800 °C) pilin mekanik aksamı üzerinde olumsuz etkilere yol açabilmektedir. Örneğin, anot-elektrolit ve katot-elektrolit ara yüzeylerinde sıcaklığa bağlı yüzey aşınmalarının yaşanması, hücre bileşenleri arasında termal genleşme katsayı uyuşmazlığı, yüksek sıcaklık sebebiyle pahalı soy metallerinin kullanılması ve kısa pil ömrü gibi temel sorunlar oluşabilir. Bu sorunlara çözüm üretmek hedefiyle, araştırmacılar aynı sıcaklık bölgesinde YSZ elektrolitlere göre iyon iletkenliği yüksek

olan Bizmut (III) Oksit (Bi₂O₃) tabanlı seramik katı elektrolit üzerine yoğunlaşmaya başladılar [4, 5].

Bi₂O₃ tabanlı katı seramikleri, bilinen altı farklı faz modifikasyonuna sahip olmakla birlikte bu fazlar içinde iyon iletkenliği en yüksek olan faz fcc kübik δ fazıdır. Bu fazın kararlı olduğu sıcaklık bölgesinin oldukça dar oluşu (729 °C – 824 °C), onun SOFC ünitelerinde katı elektrolit adayı olmasını zorlaştıran en önemli engel olduğu düşünülmektedir. Ancak son yıllarda yapılan çalışmalar bu fazın oda sıcaklığına uzanan geniş bir sıcaklık bölgesinde kararlı hale getirilebileceği birçok araştırmacı tarafından gösterilmiştir. Kararlılık çalışmaları arasında en yaygın olarak kullanılan tekniklerden biri, nadir dünya elementleri olarak adlandırılan lantanitlerin oksit bileşiklerini (Ln₂O₃ ;Ln: Gd, Eu, Er, Ho, Sm, vb.) saf Bi₂O₃ toz içerisine katkılanmasıdır. Bu yöntem ile birlikte faz kararlılığını sağlamanın yanı sıra, kristal örgüde daha fazla oksijen anyon boşluğu oluşturma ve dolayısıyla iyon iletkenliğini arttırma hedefi için de yapılmaktadır.

Bu çalışmada, saf nano-Bi₂O₃ içerisine nano-Er₂O₃, Eu₂O₃, Gd₂O₃ ve Ho₂O₃ seramik tozlarını belirli bir stokiyometrik orana göre katkılanacaktır. Hazırlanan toz karışımlardan bir kısmı belirli yarıçap ve kalınlığa sahip palet numuneler oluşturmak için kullanılacaktır. Her bir numunenin kristal yapı karakterizasyonu X-Işını Kırınım Difraksiyon (XRD) tekniği, termal karakterizasyonu Diferansiyel Termal Analiz ve Termogravimetrik Analiz (DTA/TGA) yöntemi, elektriksel karakterizasyonu Dört Nokta Elektriksel Ölçüm Tekniği (4PPT), yüzey karakterizasyonu Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve element analizi Enerji Dağılım Spektrometresi (EDX) tekniği ile gerçekleştirilecektir.

1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER ve LİTERATÜR ÇALIŞMASI

1.1. Yakıt Pili Tarihi

Yakıt pili kavramı ilk olarak 1800'lü yılların başından itibaren kullanılmaya başlanmış ve bu alanda ilk çalışmayı yapan bilim adamı Humphry Davy olarak bilinmektedir. Ancak kimya ve fizik alanında çalışmaları bulunan William Grove, 1839 yılında sentezlediği basit bir yakıt pili hücresi sebebiyle, yakıt pilinin temelini atan ilk kişi olarak gösterilir. Grove, platinyum katalizör kullanarak hidrojen ve oksijen iyonları arasında gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonlar sayesinde elektrik akımı üretmeyi başarmıştır (Şekil 1.1).



Şekil 1.1. William Robert Grove tarafından sentezlenen pil sistemi

Yaklaşık yüzyıl sonra günümüzde kullanılan yakıt pillerinin temeli sayılabilecek bir çalışma, Cambridge Üniversitesi mühendis profesörü Francis Bacon (1932) tarafından yapılmıştır. Bacon, alkalin yakıt pili (AFC) olarak adlandırdığı pil hücresinden 5 kW güç çıktısı elde etmeyi başardı. Bu pil üzerine modifiye çalışmaları yapan Harry

Karllhring 15 kW güç çıktısı elde ederek bu sistemi tarım islerinde çalısan traktörlerde kullandı. Öte yandan 1960'ların başında 1.5 kW AFC pil serisi uzay faaliyetleri için hazırlanan Apollo uzay aracının güç ünitelerinde hem yardımcı güç kaynağı hem de astronotların su ihtiyacını karşılamak için kullanıldı. Daha sonraki yıllarda yakıt pillerinin kullanım alanları genişleyerek yaygınlaşmaya başladı. Bu alanlardan en yaygın olanları, askeri denizaltı gemileri, toplu taşıma araçları ve uzay araştırmaları şeklinde sıralanabilir. Özellikle 1900'lü yılların başında Polimer Elektrolit Membran Yakıt Pili (PEM) ve Katı Oksit Yakıt Pili (SOFC) uygulamaları, küçük uzay görevleri kapsamında en çok ilgi çeken yakıt pili sınıfları olmuştur. Öte yandan düsük maliyet ve mikroçip teknolojisinde daha fazla potansiyel kullanım alanı sebebiyle PEM yakıt pilinin popularitesi artış yaşamıştır. Ayrıca gelişmiş ülkelerin enerji ve kalkınma politikaları dikkate alındığında, sıfır gaz yayılımını destekleyen motorlar geliştirmek için PEM yakıt pili üzerine yoğunlaştıkları görülebilir. Diğer yakıt pili sınıfı olan MCFC'nin, cep telefonu ve dizüstü bilgisayarı gibi mikro teknoloji gerektiren alanlarda kullanımı araştırılmaktadır. Bununla birlikte, 2000'li yıllara gelindiğinde fosil yakıtların kullanımına bağlı olarak ortaya çıkan zehirli gazların küresel ısınma üzerindeki olumsuz etkileri sebebiyle, yakıt pilleri alternatif enerji kaynağı olarak dikkatleri üzerine çekmeye başarmıştır. Dolayısıyla bu yıllarda yakıt pilleri için fon sağlayan devletlerin ve özel şirketlerin sayısı önemli ölçüde artış sağladı. Yakıt pillerin bu alanda rekabet etmesi ve popülaritesini sürdürmesi için aşması gereken engellerin başında maliyeti ve çalışma performansı gelmektedir. Avrupa Birliği, Kanada, Japonya, Güney Kore ve Amerika birleşik devletleri gibi ülkeler öncelikle uzay araştırmaları ve ulaşım sektörü için bu alanda yüksek profilli projeler geliştirdiler. Diğer taraftan PEM ve DMFC yakıt pili türleri boş zaman aktiviteleri için kullanılan karavan ve bot tipi araçlarda da kullanılmaya başladı. Ayrıca askeri kurtarma operasyonlarında iletişim sağlamak için güç sağlayan taşınabilir PEM ve DMFC ünitelerinin kullanımı yaygınlaştı. PEM yakıt pili ünitesi özellikle 2007 yılında, Hindistan ve Güney Afrika ülkelerinde cep telefonlarının yardımcı veya ana güç kaynağı olarak satılmaya başladı [6, 7].

Son beş yılda yakıt pili stoklarının hacmi, çeşitli sektörlere nüfuz etmesi sebebiyle hızlı bir şekilde artış göstermeye başlamıştır. Bu alanda en büyük artışı, özellikle eğitim amaçlı oyuncak üretimi yapan firmalarda düşük sıcaklıkta çalışan ve maliyeti düşük yakıt pilleri göstermiştir. Bu yoğun talep yakıt pillerine olan ilgiyi arttırmakla kalmayıp aynı zamanda onu özel şirketlerin ve devletlerin yatırım yapmak istediği alanlardan biri haline getirmiştir. Nitekim gelişmiş ülkelerde bu alanda yapılan proje ve patentlerin sayısı gün geçtikçe artış göstermektedir.

1.2. Yakıt Pili Bileşenleri

Yakıt pilleri, herhangi bir termal veya mekanik süreç olmadan elektrokimyasal bir yolla yakıt gazını direkt elektrik enerjisine dönüştürebilen bir enerji güç-dönüşüm sistemi olarak adlandırılabilir (Şekil 1.2).



Şekil 1.2. Bir SOFC hücresinin bileşenleri ve anot-katot reaksiyonları

Şekilde 1.2'de görüldüğü üzere, prensipte bir yakıt pili hücresi anot, katot diye adlandırılan iki elektrot ve bu ikisi arasında iyon transferi için elektriksel bir köprü görevi üstlenen elektrolit tabakasından oluşmaktadır. Anyonların toplandığı kısım olan anot tabakası, yakıt gazının oksitlendiği ve böylece ortama serbest elektronların salındığı bölge olarak adlandırılır. Katyonların toplandığı kısım olan katot tabakası ise, anottan dış devre vasıtasıyla iletilen serbest elektronların toplandığı ve oksijen gazının indirgenme reaksiyonuna girdiği bölge olarak nitelendirilir. Anottan katot bölgesine aktarılan iletim elektronlarının taşınması bir dış devre yardımıyla sağlanırken, katot bölgesinde oluşan oksijen anyonlarının anot-elektrolit sınırına hareketi katı veya sıvı forma sahip elektrolit tabaka aracılığıyla gerçekleşir. Elektrolit tabakanın iyon iletkenliği, elektrotların da elektronik iletkenliğinin yüksek olması açık devre voltajını ve dolayısıyla pil verimini etkileyen en önemli parametrelerdir. Eğer elektrolit tabaka

iyon iletkenliği yanında elektronik iletkenliğe de sergilerse, anot-katot bağlantısı bir kısa devre gibi davranacak ve pil verimi ani bir şekilde düşecektir. Bu yüzden yakıt pili hücresinde elektrolitlerin varlığı pil verimi ve çalışma performansı açısından vazgeçilmez olduğu söylenebilir.

Bir atom elektron kazandığında veya kaybettiğinde iyon olarak nitelendirilir. Şayet atom elektron kazanmışsa negatif iyon (anyon), kaybetmişse pozitif iyon (katyon) diye adlandırılır. Pozitif ve negatif iyonların elektrotlarda birikmesi sonucu bu iki bölge arasında elektriksel potansiyel fark oluşur ve bu açık devre voltajı (Open Circuit Voltage) olarak adlandırılır. Bu voltaj değeri, elektrolitin iyon iletkenliği, çalışma sıcaklığı ve hücre içi kinematik reaksiyonların hızı ile yakından ilişkilidir. Anotelektrolit ara yüzeyinde üçlü faz sınırı (TPB) diye adlandırılan bölgede, oksitlenme reaksiyonu sonucu ürün olarak açığa çıkan iletim elektronları dış devre üzerinden kurulan bir iletim yoluyla katot bölgesine taşınır. Katot üçlü faz sınırına aktarılan iletim elektronları oksijen gazı ile girdiği indirgenme reaksiyonu sonucunda O⁻² iyonlarının oluşmasını sağlar. Mobiliteye sahip bu iyonlar katı elektrolitin kristal örgü yapısındaki boş iyon merkezlerini izleyerek anot-elektrolit sınırına ulaşır ve burada H⁺ katyonu ile tepkimeye girerek iletim elektronlarının yanı sıra saf su oluşmasını sağlar. Bu şekilde, yakıt gazının sürekli olması durumunda sistem periyodik olarak reaksiyonlarını tekrarlar ve periyodik bir enerji üretim mekanizması oluşur.

Öte yandan elektrolitler anot ve katot arasında iyonların hareketi için köprü görevi üstlenmesi sebebiyle yakıt pili sistemlerinin kalbi olarak nitelendirilebilir. Elektrolitlerin sıvı veya katı formda olması yakıt pilinin türüne ve kullanım alanına göre farklılık gösterebilir. Ayrıca yakıt pillerinin sınıflandırılmasında elektrolitler önemli bir role sahiptir. Diğer taraftan her yakıt pilinde hücre içi kinematik reaksiyonları hızlandırmak için anot-elektrolit ve katot-elektrolit ara yüzeylerine uygun katalizörler yerleştirilir. Bu katalizörler hücre içi reaksiyonların daha hızlı seyretmesi ve dolayısıyla açık devre voltajının yükselmesine yönelik bir uygulamadır. Örneğin düşük sıcaklık yakıt pillerinde üçlü faz bölgelerinde kinetik reaksiyonlar hızlandırmak için soy metal platinyum katalizörler kullanılır.

Çoğu yakıt pili hücresinde yüksek elektrokimyasal reaktifliği bulunan hidrojen gazı tercih edilmektedir. Bunun yanında hidrokarbon ve alkol türevleri de yine yakıt kaynağı

olarak kullanılabilir. Yakıt gazı olarak sisteme enjekte edilen H₂ gazı, anodun gözenekli yapısından sızarak anot-elektrolit üçlü faz sınırına ulaşır. Burada anodun yükseltgenme reaksiyonu sonucu hidrojen iyonuna ayrışarak ortama serbest iletim elektronlarını bırakır. Katot bölgesinden ise sisteme yüksek reaktif özelliği sebebiyle oksijen gazı enjekte edilir. Bu hava gazı katot bölgesinde indirgenme reaksiyonu sonucu oksijen iyonlarına ayrışır [6, 7, 8].

1.3. Yakıt Pili Sınıfları

Tüm yakıt pilleri belirli bir sıcaklık aralığında çalışarak yüksek iyon iletkenliğine sahip katı veya sıvı elektrolit tabaka kullanırlar. Elektrolit tabakanın türüne göre piller çeşitli alt sınıflara ayrılır. Ayrıca pillerin kullanım alanı, çalışma sıcaklığı, taşınabilir olması gibi parametreler de pillerin sınıflara ayrılmasında rol oynamıştır. Günümüzde kullanılan pil çeşitleri arasında Alkalin Yakıt Pili (AFC), Proton Değişimli Membran Yakıt Pili (PEM), Eriyik Karbonat Yakıt Pili (MCFC), Fosforik Asit Yakıt Pili (FAFC), Direkt Metanol Yakıt Pili (DMFC) ve Katı Oksit Yakıt Pili (SOFC) yer almaktadır.

1.3.1. Eriyik Karbonat Yakıt Pili (MCFC)

Bu yakıt pili hücresinde, eriyik karbonat sıvı elektrolit sistemi vasıtasıyla katot bölgesinde açığa çıkan CO_3^{-2} iyonları anoda doğru iletilir. Pil hücresinde en yaygın kullanılan sıvı elektrolit sistemi lityum ve potasyum karbonatlarının karışımı ile oluşan eriyik çözeltiden meydana gelir. Bu pillerin çalışma sıcaklığı 650 °C ile 700 °C aralığında olup tek bir hücreden yaklaşık olarak 0.8 V açık devre gerilimi üretilir. Bu yakıt pili sınıfında, hücre içi reaksiyonları sonucunda ürün olarak saf su elde edilirken, sadece hidrokarbon yakıtların kullanılmasına bağlı karbondioksit gazı (CO₂) ek ürün olarak oluşabilir. Öte yandan anot reaksiyonu sonucu iletim elektronları ve katot reaksiyonu sonucu CO_3^{-2} iyonları oluşur.

Bu yakıt pili sınıfının bilinen avantajları arasında, hücre içi reaksiyonları sonucu yüksek ısı enerjisi, hızlı kinetik reaksiyon oranı, yüksek elektriksel verim, daha ucuz katalizörlerin kullanımı ve yakıt gazının kendiliğinden H_2 gazına ayrışması gösterilebilir. Ancak çalışma sıcaklığının yüksek oluşu bu pil sınıfında istenmeyen durumların yaşanmasına yol açabilir. Örneğin, elektrolit-elektrot ara yüzeylerinde gerçekleşen reaksiyonların hızlı seyretmesine bağlı olarak aşınmalar (korozyon) yaşanabilir. Böylece elektrolit tabaka içerisine doğru elektrot malzeme bileşenlerinin sızması gerçekleşebilir. Bunlar arasında en yaygın olanı, aşınmalara bağlı olarak nikel oksit (NiO) oluşumu gösterilebilir. Bu durum elektrolitin çalışma performansını etkileyerek pilin elektriksel verimin düşmesine hatta elektrolit içerisine doğru oluşabilecek sızıntı akım yolları sonucu pilin kısa devre olmasına yol açabilir. Bu tür bir problemin üstesinden gelmek amacıyla platinyum katalizör kullanımı önerilir. Ancak platinyumun yüksek maliyeti sebebiyle tercih edilme oranı oldukça düşüktür. Diğer taraftan bu sistemlerde anot tabakası sülfür içeren bileşiklere karşı düşük tolerans sergilemesi sebebiyle, sülfür zehirlenmesi diye adlandırılan olay yaşanabilir. Bu da elektrotun performansını önemli ölçüde azaltarak pil ömrünün kısalmasına yol açabilir [9]. Şekil 1.3'de MCFC hücre bileşenleri ve anot-katot reaksiyonları verilmiştir.



Şekil 1.3. MCFC hücre bileşenleri ve anot-katot reaksiyonları

1.3.2. Katı Oksit Yakıt Pili (SOFC)

Tıpkı eriyik karbonat yakıt pili gibi SOFC üniteleri de yüksek çalışma sıcaklığına sahiptir. Pil hücresinde, katot tarafında hava gazının indirgenmesi sonucu oksijen iyonları (O⁻²) oluşur. Bu iyonlar katı elektrolitin kristal örgüsündeki boş iyon merkezlerini izleyerek anot bölgesine iletilir. Yakıt gazının sürekli olarak sisteme enjekte edilmesi durumunda sistem periyodik olarak çalışabilir. Bu pil sisteminde kullanılan katı elektrolit sistemi iyon transferini gerçekleştirmek için kullanılır. Bu

sebeple iyon iletkenliği yüksek katı elektrolitlerin seçimi hücre verimi açısından önemli role sahiptir. Günümüzde SOFC ünitelerinde en yaygın kullanılan elektrolit Yitra Stabilize Zirkonya (YSZ) seramik tabakalardır. Diğer taraftan aynı sıcaklık bölgesinde YSZ elektrolitlere kıyasla daha yüksek oksijen iyon iletkenliği sergileyen stabilize δ-Bi₂O₃ seramikleri de yakın mercek altına alınmıştır.

SOFC pil sisteminin çalışma sıcaklığının oldukça yüksek olması ve yerleşik üniteler şeklinde faaliyetler göstermesi sebebiyle kullanım alanı daralmıştır. Genel olarak, taşınabilir (portable) elektronik cihazlar (cep telefonu, tablet vb.) yerine hastane, fabrika gibi binalarda yerleşik güç üniteleri olarak görev yapabilir. Günümüzde SOFC hücre yapısı iki farklı şekilde dizayn edilmektedir. Bunlar silindirik (Tubular) ve düzlemsel (Planar) tabakalar şeklinde oluşturulan pil formları olarak karşımıza çıkmaktadır. Şekil 1.4'de SOFC üniteleri için dizayn edilen hücre tipleri gösterilmiştir.



Şekil 1.4. Katı oksit yakıt pili (SOFC) fabrikasyon şekilleri

SOFC hücresinde, indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarının oluştuğu elektrot materyallerin seçimi oldukça önemlidir. Özellikle katı elektrolit ile elektrot arasında termal katsayı uyuşmazlığı pil bileşenlerinin kolay yıpranmasına yol açar. Bu bağlamda elektrot malzeme olarak, elektronik iletkenliği yüksek ve termal katsayı uyuşmazlığı minimum seviyede olan nikel-kobalt alaşımı malzemelerin kullanımı oldukça yaygındır. SOFC üniteleri 1000 °C civarında çalışma sıcaklığında ve 2.04 bar basınç altında elektrik enerjisi üretebilen sistemlerdir. Bu ünitelerdeki her bir bireysel hücre bu sıcaklık ve basınç altında 0.8 V ile 1.0 V aralığında değişebilen açık devre voltajı sunabilir. Yakıtın devreye tekrar kazandırılmasıyla bu voltaj değeri arttırabilir. Bir SOFC ünitesi binlerce seri bağlı hücrelerden oluştuğu düşünülürse bu sistemlerden

yüksek güç çıktısı elde edilebilir. Seri bağlı hücrelerden açığa çıkan elektriksel potansiyelleri toplamak için ara bağlayıcı tabakalar (interconnects) kullanılır ve böylece tüm hücreler birleştirilerek pil stokları haline getirilir. Şekil 1.5'de SOFC kompozisyonu ve çalışma mekanizması şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 1.5. SOFC ünitesi ve kompozisyonu

SOFC ünitesinde %60 civarında bir elektriksel verime ulaşılmakta ve sistemi terk eden yakıt gazının sisteme tekrar kazandırılmasıyla bu verim %80'lere çıkartılabilir. Bu sistemlerde elektriksel verim kaybının büyük bir kısmı, üçlü faz sınırı (TPB) olarak adlandırılan bölgelerde yaşanır. Diğer taraftan katı elektrolit tabakanın yüksek çalışma sıcaklığına sergilediği düşük tolerans sebebiyle zamanla iyon iletkenliğinin azalması da pil verimini etkileyen diğer bir faktör olarak sunulabilir. Bu sistemlerin göze çarpan avantajları arasında yakıt gazı yelpazesinin oldukça geniş olması, hidrokarbon yakıt sınıfının yüksek çalışma sıcaklığında kendiliğinden H₂ gazına ayrışması, kuru veya ıslatılmış yakıtların kullanılabilmesi, yüksek ısı enerjisini ürün olarak sunması, farklı şekillerde fabrikasyonu ve sülfürün belirli bir dozajına kadar tolerans sergilemesi gösterilebilir. Şekil 1.6'da SOFC hücre bileşenleri ve anot-katot reaksiyonları verilmiştir.



Şekil 1.6. SOFC hücresi ve anot-katot reaksiyonları

SOFC üniteleri çalışma sıcaklığına göre, yüksek sıcaklık yakıt pilleri (HT-SOFC, >800 °C), orta derece sıcaklık yakıt pilleri (IT-SOFC, [600 °C, 800 °C]) ve düşük sıcaklık yakıt pilleri (LT-SOFC, <600 °C) şeklinde alt sınıflara ayrılabilir. HT-SOFC ünitesi için yüksek çalışma sıcaklığı (>800 °C), kendiliğinden hidrojen gazına ayrışabilen hidrokarbon yakıt türlerinin kullanımına olanak sağlar. Ayrıca yüksek çalışma sıcaklığı diğer bir avantaj ise mekanik ve elektriksel özellikleri açısından kullanımı daha uygun olan nikel alaşımlı katalizörler kullanabilmesidir. Bununla birlikte, hücre içi kinetik reaksiyonların hızlı gerçekleşmesi, ilave yakıt düzenleyiciye gerek duyulmaması, yakıt yelpazesinin geniş olması gibi avantajları da eklenebilir. Bu sistemlerde yüksek çalışma sıcaklığının getirdiği avantajların yanı sıra dezavantajları da mevcuttur. Bunlar arasında en göze çarpanları, hücre bileşenleri arasındaki termal katsayı uyumsuzluğu, korozyon problemleri ve buna bağlı olarak ortaya çıkan kısa pil ömrü şeklinde sıralanabilir [10, 11].

IT-SOFC sistemi, HT-SOFC sisteminde yukarıda bahsedilen problemlerin azaltılması veya giderilmesine yönelik yürütülen çalışmalardan biridir. Bu yakıt pillerinin HT-SOFC sistemine kıyasla hücre maliyetinin düşük olması bu alan üzerine yapılan araştırmaları da hızlandırmıştır. Ancak düşük çalışma sıcaklığı katı elektrolitin iyon iletkenliği üzerinde istenmeyen bir düşüşe sebep olduğu bilinmektedir. Bu sebeple çalışmaların çoğu iyon iletkenliğindeki düşüşü minimum seviyelere çekmek için yoğunlaşmaktadır. Bu çalışmalardan biri, hücre elektriksel verimindeki düşüşte büyük

pay sahibi olan katot-elektrolit ara bölgesinde, katalitik reaksiyonların hızlanmasını sağlayacak yeni katalizör malzemelerin denenmesidir. Bununla birlikte gadolinyum katkılı serya oksit (GDC) ve erbiyum katkılı bizmut oksit (EDB) seramik elektrolit sistemleri elektriksel verimi yüksek tutma yolunda yapılan çalışmalar arasındadır.

LT-SOFC sistemlerinde ise düşük çalışma sıcaklığının getirdiği en büyük avantaj olarak HT-SOFC ve IT-SOFC ünitelerinde bulundurulması zorunlu olan yakıt iç düzenleyici (internal reformer) sistemine ihtiyaç duymaması gösterilebilir. Ancak bu durumda hücre sisteminin ihtiyaç duyduğu yakıt gazı olarak saf H₂ gazını kullanmalıdır. Böylelikle yakıt gazı seçiminin kısıtlanışı pil maliyetine olumsuz şekilde yansıdığından bu durum LT-SOFC sistemleri için en büyük dezavantaj olarak verilebilir. Diğer taraftan LT-SOFC ünitelerinin çalışma aksamında hızlı açma-kapama özelliği barındırması özellikle taşınabilir elektronik cihazlarda kullanımı açısından umut vadedebilir [12].

1.3.3. Alkalin Yakıt Pili (AFC)

AFC sisteminde, elektrotlar arasında OH⁻ iyonlarının transferi için eriyik alkalin sıvı elektrolitleri kullanır. Bu hücrelerde en yaygın kullanılan elektrolit tabakası potasyum hidroksit (KOH) bileşiğinden oluşan sıvı çözeltidir. Bu sistemde kullanılan elektrolit tabakanın devinimli (mobile) ve devinimsiz (immobile) şeklinde iki farklı kullanımı mevcuttur. Devinimli alkalin elektrolit, sürekli bir şekilde elektrotlar arasında iyon hareketini sağlayan sıvı elektrolitleri kullanır. Devinimsiz alkalin elektrolit ise ince kılcal damarların birbirine tutunması gibi gözenekli matris yapısında olup hücre sınırlarında gaz sızıntılarını önleyici rol oynamaktadır. AFC sistemi tüm yakıt pilleri arasında tarihi en eski olanı ve 1960 yılında Apollo uzay gemisinde yardımcı güç ünitesi olarak kullanılmıştır. Şekil 1.7'de ilk defa Apollo uzay aracında kullanılan AFC pil stokları verilmiştir.


Şekil 1.7. Apollo uzay mekiğinde kullanılan AFC ünitesi

AFC üniteleri 65 °C ile 220 °C sıcaklık aralığında ve 2.04 bar basınç altında çalışabilir. Her bir AFC hücresi 1.10 ile 1.20 V aralığında açık devre voltajı üretebilir. Bu pil sınıfının göze çarpan avantajları arasında, düşük çalışma sıcaklığı, hızlı açma-kapama süresi, yüksek elektriksel verim, ucuz katalizör kullanımı, minimal korozyon, ağırlık hacim oranının düşük olması, göreceli çalışma kolaylığı ve geniş kullanım alanı şeklinde sıralanabilir. Bununla birlikte CO₂ gazına karşı elektrotların ve elektrolit tabakanın düşük tolerans sergilemesi, yakıt gazı seçimini kısıtlayıcı rol oynadığından bu durum AFC sisteminin en büyük dezavantajı olarak gösterilir [13]. Ayrıca sıvı elektrolit kullanımıyla oluşabilecek buharlaşma, ara yüzey nemlenmesi, elektrot-elektrolit ara bölgelerinin zamanla aşınması gibi problemler bu pil sınıfın diğer olumsuz yönleri olarak gösterilebilir. Şekil 1.8'de AFC hücre bileşenleri ve anot-katot reaksiyonları şematik olarak verilmiştir.



Şekil 1.8. AFC hücresi ve anot-katot reaksiyonları

1.3.4. Fosforik Asit Yakıt Pili (PAFC)

Bu yakıt pili hücresi elektrotlar arasında iyon transferini sağlamak amacıyla sıvı fosforik asit elektrolitini kullanılır. Öte yandan şu ana kadar incelediğimiz pil sınıflarının aksine PACF sisteminde kullanılan elektrolitler H⁺ katyonlarını anottan katoda taşınmasına sağlar. PAFC üniteleri 150 °C ile 205 °C arasında çalışma sıcaklığına sahipken 2.04 bar basınç altında tek bir hücreden yaklaşık 1.10 V açık devre voltajı üretebilir.

PAFC hücre bileşenleri CO₂ gazına karşı yüksek tolerans sergilemesi, hücrede oksitleyici gaz olarak direkt hava gazının kullanımına olanak sağlar. Öte yandan düşük ve yüksek sıcaklık çalışma bölgelerinde çalışabiliyor olması bu pil sınıfının kullanım yelpazesini genişletmektedir. Bununla birlikte SOFC ve MCFC ünitelerinde olduğu gibi hücre içi kinetik reaksiyonlar sonucu ürün olarak sunulan yüksek ısı enerjisi çeşitli amaçlar için kullanılabilir. Ayrıca 200 °C gibi düşük sıcaklıklarda sıvı elektrolitin buharlaşma probleminden sıyrılması yine bu pil sınıfın göze çarpan avantajları arasında gösterilebilir [14].

Bu pil sınıfının dezavantajları arasında korozyon problemleri, buharlaşmaya bağlı olarak sıvı elektrolitin zamanla azalması, ağır hücre yapısı, otomatik gaz düzenleyici içermemesi ve böylelikle hidrokarbon yakıt sınıflarını kullanamaması şeklinde sıralanabilir. Şekil 1.9'da PAFC hücre yapısı ve anot-katot reaksiyonları şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 1.9. PAFC hücre bileşenleri ve anot-katot reaksiyonları

1.3.5. Proton Değişimli Membran Yakıt Pili (PEM)

Bu yakıt pili hücresinde, tıpkı FAFC hücresinde olduğu gibi polimer elektrolit vasıtasıyla H⁺ iyonları anot bölgesinden katot bölgesine taşınır. Bu hücre sisteminde elektrolit malzeme olarak asitleştirilmiş teflon film katı polimer tabaka kullanılır. PEM hücresinin çalışma sıcaklığı 70 °C ile 90 °C arasında olup 2.06 bar basınç altında her bir hücre yaklaşık 1.10 V açık devre voltajı üretebilir.

PEM ünitesinin düşük çalışma sıcaklığı, kullanım alanı açısından bir takım avantajlar sunabilir. Örneğin, otomotiv sektöründe içten yanmalı motor aksamında yardımcı güç ünitesi şeklinde görev almaktadır. Yine bu pillerin CO₂ gazına gösterdiği yüksek tolerans, hızlı kapama-açma özelliği, minimal korozyon, yüksek güç ve açık devre gerilimi, düşük basınç altında çalışabilmesi, basit mekanik düzen, uzun süreli pil ömrü şeklinde sıralanan özellikleri bu pil sınıfının en önemli avantajları olarak verilebilir [15].

PEM sisteminin belirgin en büyük dezavantajı ise düşük çalışma sıcaklığı ortamında hücre içi kinetik reaksiyonların yavaşlamasıdır. Bu problemin üstesinden gelmek için kullanılan pahalı platin katalizörler pil maliyetine ekstra bir katkı sunmaktadır. Öte yandan iyon transferinin sağlandığı membran elektrolitlerin yüksek maliyeti yine PEM sistemlerinin aşması gereken bir engel gibi görülebilir. Şekil 1.10'da PEM yakıt pili hücresi ve hücre içi reaksiyonları şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 1.10. PEM hücre bileşenleri ve anot-katot reaksiyonları

1.3.6. Direkt Metanol Yakıt Pili (DMFC)

DMFC hücresi kullandıkları yakıt gazı haricinde PEM yakıt pili ile tamamen eşdeğer özellik sergilemektedir. DMCF sınıfında yakıt olarak, reaksiyon boyunca saf hidrojenden daha az enerji üreten metanol kullanılır. Bu sistem diğer yakıt pil hücrelerine kıyasla çok daha basit yakıt depolama süreci içermesi sebebiyle saf hidrojen üretme ihtiyacı duymadan sürekli bir şekilde çalışabilir. Hücrenin çalışma sıcaklığı 130 °C gibi düşük seviyede olması tıpkı PEM'de olduğu gibi daha geniş kullanım alanına ulaşmasını sağlamaktadır [16]. Şekil 1.11'de DMFC hücresi ve hücre içi reaksiyonları şematik olarak verilmiştir.



Şekil 1.11. DMFC hücresi ve anot-katot reaksiyonları

Yukarıda incelediğimiz yakıt pillerinde hücre bileşenleri aynı olmasına karşın kullandıkları elektrolit malzemenin türü ve yapısı birbirinden farklıdır. Bu durumun yakıt pillerinin çalışma sıcaklığı ve kullanım alanı hedefi doğrultusunda oluştuğu söylenebilir. Tek bir yakıt pili hücresinde açığa çıkan elektriksel güç oldukça düşük olmasına karşın pillerin seri bir şekilde stoklanması sonucu bu güç katlanabilir. Bu işlem için her bir pilin güç çıktısını toplayan ara bağlayıcılar (interconnects) kullanılır (Şekil 1.12).



Şekil 1.12. Çok sayıda yakıt pili hücrelerinden oluşan yakıt pili stoku ve ara bağlayıcı yapısı

1.4. Yakıt Pillerinin Kıyaslanması

Günümüzde faaliyet gösteren tüm yakıt pillerinin temel bileşenleri anot, katot ve elektrolit olmak üzere üç ana tabakadan oluşmaktadır. Ancak yakıt pilleri, çalışma sıcaklığı, elektriksel verim, kullandıkları yakıt, elektrot veya elektrolit malzemelerin çeşidine göre alt sınıflara ayrılmıştır. Tablo 1.1'de günümüzde en yaygın kullanılan yakıt pillerinin farklı çalışma parametrelerine göre kıyaslanmıştır.

	SOFC	DMFC	FAFC	PEM	AFC	MCFC
Çalışma Sıcaklığı	500 °C- 1000 °C	130 °C	150 °C- 200 °C	120 °C	100 °C	600 °C- 700 °C
Elektrolit	Stabilize YSZ, Bi ₂ O ₃ ve CeO ₂	Polimer	Fosforik asit matriks	Polimer film	Eriyik alkalin	Lityum ve potasyum karbonat
Elektrolit Tipi	Katı	Sıvı	Sıvı	Katı	Sıvı	Katı
İletim İyonu	O ⁻²	H^{+}	H^{+}	H^{+}	20H ⁻	CO3 ⁻²
Anot Tipi	Seramik	Platinyum	Platinyum	Platinyum	Platinyum ya da Karbon	Çelik - Nikel
Yakıt Türü	Doğal gaz Metanol Ethanol Biogaz Kömür gaz	Hidrojen	Hidrojen Methanol	Hidrojen	Hidrojen Amonyak	Doğal gaz Metanol Ethanol Biogaz Kömür gaz
Elektriksel Verim	%60 %80	%60	%40	%40	%60	%50
Uygulama Alanları	Yardımcı güç ünitesi, elektrik kullanımı	Otomotiv, cep telefonları, ulaşım	Enerji Dağıtım Sistemleri	Otomotiv, cep telefonları, ulaşım	Uzay araştırmaları, ulaşım	Elektrik kullanımı, Enerji Dağıtım Sistemleri
Açma Kapama Süresi (dk)	60	1	1	1	1	10
Güç	0.01-2000W	0.12-5 kW	100-400 kW	0.12-5 kW	0.5-200 kW	10-100 MW
Avantajları	Yüksek verim Yakıt çeşitliliği Katı elektrolit Gaz türbin dönüşümü	Düşük korozyon Düşük sıcaklık Hızlı açma- kapama	Yüksek yakıt toleransı	Düşük korozyon Düşük sıcaklık Hızlı açma- kapama	Maliyeti düşük Düşük sıcaklık Hızlı açma- kapama	Yüksek verim Yakıt esnekliği Gaz türbin barındırması
Dezavantajları	Korozyon etkileri Kısa pil ömrü Uzun açma- kapama süresi	Pahalı katalizörler Sülfür duyarlılığı	Pahalı katalizörler Uzun açma- kapama süresi Sülfür duyarlılığı	Pahalı katalizörler Sülfür duyarlılığı	CO ₂ duyarlılığı Elektrolit yönetimi Düşük Elektrolit iletkenliği	Korozyon problemleri Uzun açma- kapama süresi Düşük güç yoğunluğu

Tablo 1.1. Yakit pili siniflarinin calisma ozelliklerine gore karsilasi

1.5. Bi₂O₃ Katı Elektrolit Sistemi

Bi₂O₃ seramik tozları birçok farklı kullanım alanına sahip olmasından dolayı endüstriyel ve ticari olarak çok önemli bir malzeme sınıfı olarak görülmektedir. Bizmut elementi doğal olarak üretilmesinin yanı sıra bakır ve kurşun özlerinin döküm işlemi sonucunda yan ürün olarak da oluşturulabilir. Daha sonra saf su ile uygun sıcaklık ve koşullarda reaksiyona girerek Bi₂O₃ bileşiğine dönüşebilir.

$$2Bi + 3H_2O \to Bi_2O_3 + 3H_2 \tag{1.1}$$

Saf Bi₂O₃ seramik tozları ısıtma ve soğutma işlemi sırasında oluşan altı farklı faz modifikasyonuna sahiptir. Bu fazlar monoklinik α -fazı, tetragonal β -fazı, cisim merkezli kübik (bcc) γ -fazı, yüzey merkezli kübik (fcc) δ -fazı, ortorombik ε -fazı ve triklinik ω - fazı şeklinde verilir [17]. Bu fazların oluşma sıcaklığı ve fazların birbirine dönüşme döngüsü Şekil 1.13'de şematik olarak verilmiştir.



Şekil 1.13. Saf Bi₂O₃ fazları ve fazların sıcaklık geçişleri

Her bir fazın sahip olduğu birim hücre yapısı birbirinden farklı olmakla birlikte sergiledikleri elektriksel iletkenlik türü ve mertebesi de farklılık gösterebilir. Bir malzemenin yük taşıyıcısı elektron veya holler ise elektronik iletkenlik, iyonlar ise iyonik iletkenlik karakteriyle nitelendirilir. Bu açıdan bakıldığında SOFC ünitelerinde katı elektrolit tabakanın yalnızca iyonik iletkenliğe sahip olması gerekmektedir. Aksi halde hücre bütünüyle kısa devre durumuna düşerek pil sistemi deformasyona uğrayabilir. Dolayısıyla söz konusu fazların sahip olduğu iletkenlik türü ve mertebesi bu malzemelerin elektrolit malzeme adayı olması açısından oldukça önemlidir. Bu durumda üretilen her bir katı elektrolit tabakanın elektriksel iletkenlik karakterizasyonu hassas bir şekilde yapılmalıdır.

Saf Bi_2O_3 normal atmosfer koşullarında ve oda sıcaklığında sahip olduğu kristal faz α fazıdır. Bu fazın elektriksel iletkenliği üzerine yapılan çalışmaların sonucunda, oda sıcaklığında p-tipi iletkenlik sergilediği ve sıcaklık 550 °C'yi aştığında ise n-tipi iletkenliğe geçiş yaptığı görülmüştür. Dolayısıyla α -Bi₂O₃ fazı neredeyse tamamen elektronik iletkenlik sergilemekte ve iletkenlik mertebesi ~ 10⁻⁵ (Ω .cm)⁻¹ şeklindedir. Dolayısıyla bu faz yapısında bulunan malzeme katı elektrolit olarak nitelendirilemez. Öte yandan yapılan elektriksel ölçüm deneylerinde δ -fazı, γ -fazı ve β -fazının iyonik iletkenlik sergilediği gösterilmiştir [18,19]. Tablo 1.2'de Saf Bi₂O₃ fazları bazı elektriksel ve yapısal özelliklerine göre karşılaştırılmıştır.

	a-Bi ₂ O ₃	β- Bi ₂ O ₃	γ- Bi ₂ O ₃	δ- Bi ₂ O ₃
Kristal Yapısı	Monoklinik	Tetragonal	bcc	fcc
Kararlılık Bölgesi	25 - 729 °C	650 - 303 °C	639 - 500 °C	729 - 824 °C
İletkenlik Türü	Elektronik	İyonik	İyonik	İyonik
İletkenlik mertebesi (Ω.cm) ⁻¹	~10 ⁻⁵	~10 ⁻³	~10 ⁻³	~10-1

Tablo 1.2. Saf Bi₂O₃ kristal fazları

Bununla birlikte bu fazlar arasında δ-fazının sergilediği oksijen iyon iletkenliği aynı sıcaklıktaki YSZ elektrolitine kıyasla ~100 kat daha fazla olduğu bilinmektedir. Bu fazın sergilediği yüksek iyon iletkenliğinin kaynağı üzerine farklı araştırmalar yapılmakta ve sonuç olarak en etkili açıklama oksijen alt örgüsünde kendiliğinden oluşan oksijen anyon boşluklarına sahip olması yönündedir. Bu varsayıma göre birim hücrenin oksijen alt örgüsünde boşluklarının %25 oranında oluştuğu düşünülmektedir. Buna ek olarak bizmut katyonu oksijen iyonları ile zayıf iyonik bağı oluşturur. Oksijen iyonları, sıcaklık artışıyla birlikte yüksek mobiliteye ulaşır ve boş iyon merkezlerini kullanarak örgü içinde serbestçe dolaşabilir [20].

1.6. Saf Bi₂O₃ Faz Modifikasyonları

Bi₂O₃ fazları ve bunların ilişkili oldukları kristal yapıların elektriksel davranışları katı elektrolit sentezi açısından iyi bir şekilde analiz edilmelidir. Bununla birlikte, sentezlenen katı elektrolitin faz geçişine bağlı olarak dönüşen kristal yapısı ile elektriksel davranışı arasında korelasyon kurulması sentezleme işlemi açısından oldukça önemlidir. Bu başlık altında saf Bi₂O₃ kristal yapısı üzerine literatürde yer alan çalışmalar ışığında genel bir değerlendirme yapılacaktır.

1.6.1. Monoklinik α-Bi₂O₃

Monoklinik α -fazının kristal yapısı üzerine ilk detaylı araştırma Sillen (1937) tarafından yapılmıştır. Sillen, saf Bi₂O₃ seramik tozunun kristal yapısı üzerine Patterson yaklaşımını kullanarak örgüdeki Bi⁺³ katyonlarının pozisyonlarını belirlemeye çalıştı. Daha sonra uzay geometrisi gereğince oksijen atomlarının olması gereken yerleri saptadı. Sillen tarafından yapılan bu yerleşime göre α -fazının uzay grubu P2₁/c olmalıydı. Aynı yıllarda benzer çalışmalar yürüten Malmros, x-ışını difraksiyonunu kullanarak örgüdeki oksijen atomlarının yerlerini araştırdı. Öne sürülen bu yerleşim modeline göre oksijen atomlarının pozisyonu, Sillen tarafından kayda geçen sonuçlarla çelişiyordu. Malmros'a göre α -fazının kristal birim hücre parametreleri a=5,8486 Å, b=8,166 Å, c=7,5097 Å ve β =113,97° şeklinde olmalıydı. Yine bu alanda çalışmalar yürüten Harwig, yüksek sıcaklık toz x-ışını difraksiyonu ve nötron toz difraksiyon tekniğini kullanarak uzay grubunu, Sillen ve Malmros ile aynı bulmuştur. Harwig, bu fazın birim hücre parametrelerini çok küçük sapmalarla Malmros'dan farklı bularak a=5,8486 Å, b=8,1648 Å, c=7,5101 Å ve β =112,977° şeklinde elde etmiştir [21, 22].

Diğer taraftan kristal örgüde atom yerleşimi ve dizilimi hakkında en yaygın görüş, bizmut atomları (100) kristal düzlemine paralel olarak dizilmeli ve oksijen atomları da bizmut tabakaları arasında %25 anyon boşluğu içerecek bir biçimde yerleşmelidir. Bu kristal örgü düzeni literatürde bozuk trigonal bipiramidal yapı olarak adlandırılır. Bu modellemeye göre elektronlar tek zinciri, yatay pozisyonda iki kısa Bi-O bağları ile düşey pozisyonda iki adet uzun Bi-O bağları ile paylaşır (Şekil 1.14).



Şekil 1.14. Harwig'e göre monoklinik α-fazının birim hücre modellemesi

1.6.2. Tetragonal β-Bi₂O₃

Saf Bi₂O₃ seramik tozunun yüksek sıcaklıktan itibaren soğutulmasıyla yaklaşık 650 °C 'de δ -fazından β -fazına bir geçiş yaşanır. Soğutma işlemine devam edildiğinde yaklaşık 303 °C 'de bu fazın elektronik iletkenlik sergileyen α -fazına geçiş yaptığı gözlenmiştir. Belirli bir sıcaklık bölgesinde (303 °C – 650 °C) kararlı olması sebebiyle β -fazı, yarı kararlı faz olarak nitelendirilir. Sillen β -Bi₂O₃ fazının kristal yapısı üzerine araştırmalar yapmıştır. Yaptığı çalışmada saf sıvı bizmut metali üzerine oksijen buharı göndermiş ve daha sonra bu sisteme süper soğutma işlemi uygulamıştır. Bu deney sonucunda yarı kararlı tetragonal β -fazının 648 °C'de oluştuğunu gözledi. Ayrıca kristal uzay konfirigasyonunu, Bi ve O atomlarının örgüdeki pozisyonlarına göre belirlemeye çalıştı. Sillen, elde ettiği verilere göre β -Bi₂O₃ fazının uzay grubunu $P\overline{4}b2$ olarak açıklamıştır [23, 24].

Aurivillius ve Malmros, β -fazının kristal yapısı hakkında daha fazla bilgiye ulaşmak amacıyla tek kristal toz x-ışını difraksiyon metodunu kullandılar. Yaptıkları bir dizi deneyler sonucunda daha önce Sillen tarafından açıklanan uzay grubunun hatalı olduğunu belirterek, gerçek uzay grubunun $P\overline{4}2_1$ c olması gerektiğini öne sürdüler. Yine bu faz üzerine araştırmalar gerçekleştiren Harwig ve Gerards ise yüksek sıcaklık x-ışını difraksiyonunu kullanarak, yaklaşık 643 °C'de β -fazının oluştuğunu gözlediler. Daha sonra bu fazın kırınım deseni üzerinde yaptıkları hesaplamalarla birim hücre parametrelerini a=7.738 Å, c=5.731 Å şeklinde elde ettiler. Öte yandan Harwig, oksijen alt örgü yapısı üzerine yaptığı çalışma ile örgüdeki boş iyon merkezlerinin [001] doğrultusunda olabileceğini açıkladı [25].

Blower ve Greaves nötron toz difraksiyon ve x-ışını toz difraksiyon yöntemini kullanarak Aurivillius ve Malmros tarafından elde edilen sonuçları doğruladı. Onlar yeni birim hücre parametrelerini a=7.741 Å, c=5.634 Å şeklinde sundular [26]. Ayrıca β -fazının kristal örgü yapısını pseudo trigonal bipiramidal yapı olarak açıkladılar (Şekil 1.15).



Şekil 1.15. Blower ve Greaves'e göre Tetragonal β-fazının birim hücre modellemesi

1.6.3. Yüzey Merkezli Kübik (fcc) δ-Bi₂O₃

Oda sıcaklığından itibaren saf Bi₂O₃ seramik tozu ısıtıldığında, yaklaşık 729 °C'de α fazından kübik δ -fazına geçiş yapmaktadır. Eğer ısıtma işlemine devam edilirse kübik δ fazı erime noktası olan 824 °C'ye kadar kararlılığını korumaktadır. Saf Bi₂O₃ 'in elektriksel iletkenliği üzerine yapılan çalışmalarda açığa çıkan ortak sonuca göre, bütün faz modifikasyonları arasında δ -fazının oksijen iyon iletkenliği en yüksektir. Bu fazın yüksek oksijen iyon iletkenliği, oksijen alt örgü yapısının anyon kusurlu bozuk florit yapı ile benzerlik göstermesine bağlanmaktadır. Bozuk florit yapıda anyon alt örgü noktalarının %25 oranında anyon boşluğuna sahiptir [27]. Bu yapıya benzerlik gösteren kübik δ -fazı, oksijen alt örgüsünde %75 doluluk oranına sahip olması gerekir (Şekil 1.16). Artan sıcaklık ile birlikte kinetik enerji kazanan oksijen iyonları belirli bir mobiliteye ulaşır. Hareketli oksijen anyonları örgüdeki boş iyon merkezlerini izleyerek iyonik iletkenliğin oluşmasını sağlar. Bununla birlikte oksijen alt örgüsünde boş iyon merkezlerinin yerleşimi konusunda görüş ayrılıkları oluşmuştur. Oksijen alt örgü yapısı ve iyonik iletkenlik mekanizması arasında bir korelasyon kurmak amacıyla farklı simülasyon deneyleri ve teoriler geliştirildi.



Şekil 1.16. Oksijen alt örgüsünün %75 doluluk oranı ile tasvirlenmiş birim hücre modeli

Sillen kübik δ -fazına ait kristal yapıyı araştırmak amacıyla saf Bi₂O₃ tozuna yüksek sıcaklıkta tavlama işlemi uyguladı. Kübik fazı kararlı hale getirmeyi başaran Sillen, bu faza ilişkin uzay grubunu $Pn\overline{3}m$ olarak açıkladı. Ayrıca oksijen alt örgüsü hakkında da yaptığı değerlendirmesinde, oksijen anyon boşluklarının [111] doğrultusunda yerleşmesi gerektiğini öne sürdü [28]. Bu yerleşime göre her bir Bi⁺³ katyonu küpün sekiz köşesine (4a bölgesi) yerleşip altı oksijen atomu tarafından kuşatılmalıdır. Bu kuşatma konfigürasyonunda oksijen alt örgüsünde işgal edilmesi gereken sekiz iyon merkezinin ikisi boş olmalıdır. Sillen tarafından öne sürülen bu görüş bozuk florit yapı ile benzerlik gösteren bir yaklaşımdır [29].

Gattow ve Schröder, yüksek sıcaklık toz x-ışını difraksiyonunu kullanarak, δ -fazının birim hücre yapısını yüzey merkezli kübik yapı olarak açıkladılar. Bu tanımlamaya göre, Sillen tarafından öne sürülen oksijen anyon boşluklarının [111] doğrultusunda olacağı fikrine karşı çıkıp bunun yerine kristal yapının CaF₂ kübik yapısı ile eşdeğer olduğunu öne sürdüler [30] (Şekil 1.17).



Şekil 1.17. Gattow ve Schröder'e göre kübik δ -fazının CaF₂ eşdeğer kristal yapı modellemesi

Bu teoriye göre tıpkı Ca⁺² atomlarının yerleşimi gibi Bi⁺³ katyonları birim hücrenin 4a bölgesine ve oksijen atomları ise flor anyonlarına benzer bir biçimde %75 doluluk oranı ile 8c bölgesine yerleşmelidir. Ayrıca bu fazın gösterdiği yüksek oksijen iyon iletkenliğini, oksijen alt örgü merkezlerinin %75 doluluk oranına sahip olmasına bağladılar [31].

Willis, kübik δ-fazının oksijen alt örgüsü üzerine farklı bir model geliştirmeye çalıştı. Bu modele göre ise alt örgüde bulunan altı oksijen atomu düzenli olarak yerleştiği tetrahedral bölgelerinden Fm3m uzay grubunun 32f diye adlandırılan bölgelerine gelişigüzel bir biçimde hareket ederler [32]. Oksijen atomlarının bu dağılımını ise birim hücrenin mümkün olan dört farklı [111] doğrultusunda olacağını ileri sürdü (Şekil 1.18).



Şekil 1.18. Willis modeline göre kübik δ-fazının birim hücre yapısı

Kübik δ-fazının kristal yapısı üzerine geliştirilen modellerin hiçbiri tam manasıyla bu fazın sergilediği yüksek oksijen iyon iletkenliğinin kaynağını açıklayamamıştır [33]. Battle ise kübik fazın iyon iletkenliği üzerine en ideal yaklaşımın Willis ve Gattow'un yaptığı çalışmaların bir kombinasyonu olduğunu vurgulamıştır (Şekil 1.19).



Şekil 1.19. Battle tarafından öne sürülen kübik δ-fazının birleştirilmiş birim hücre modeli

Ayrıca Battle, oksijen anyon boşluklarının anyon kusurlu florit yapılardaki flor iyonlarına benzer biçimde [111] doğrultusu boyunca oluşabileceğini bildirdi. Bununla birlikte, kübik δ -fazının kırınım deseni üzerinden hesapladığı birim hücre parametresini a=5.648 Å olarak açıklamış ve uzay grubunu ise $Fm\overline{3}m$ şeklinde olacığını belirtmiştir [34].

1.6.4 Cisim Merkezli Kübik (bcc) y-Bi₂O₃

Tıpkı yarı kararlı β -fazı gibi γ -fazı da yüksek sıcaklık δ -fazının soğutma işlemi ile yaklaşık 639 °C'de gerçekleşen faz geçişi ile oluşur. Isıtma işlemine devam edildiğinde γ -fazı yaklaşık olarak 500 °C'de α -fazına dönüşmektedir. Schumb ve Rittner saf γ fazının ilişkili olduğu kristal yapı üzerine araştırma gerçekleştiren ilk bilim adamlarıdır. Daha sonra Levin ve Roth bcc γ -fazı üzerine gerçekleştirdiği çalışmalarda soğutma işlemi sırasında 639 °C 'de bu fazın oluştuğunu gözlediler. Onlar kırınım deseni sonuçlarını yorumlayarak γ -fazının birim hücre parametresinin fcc δ -fazına kıyasla daha büyük olduğunu keşfettiler [35].

Harwig ve arkadaşları, γ -fazının yapısal karakterizasyonu üzerine yaptıkları çalışmasında, oda sıcaklığında ilkel birim hücresini bcc kübik yapı olarak tanımladılar. Bu sonuca göre γ -fazının oda sıcaklığında birim hücre parametresini a=10.268 Å olarak sundular (Şekil 1.20).



Şekil 1.20. Harwig 'e göre (100) düzlemi açısından γ-fazı birim hücresi

Bu sonuç Levin ve Roth tarafından belirlenen birim hücre parametresi ile hemen hemen aynı değerdedir. Öte yandan literatürde bu fazın kristal yapısı üzerine gerçekleştirilen araştırmalara göre, Bi₁₂GeO₂₀ kristali ile eşdeğer yapıda olduğu vurgulanmıştır. Bu eşdeğer yapı modellemesine göre γ -Bi₂O₃ fazının uzay grubu I₂₃ şeklinde olmalıdır. Birim hücre modeline göre, (0, 0, 0) ve (½, ½, ½) noktalarında bizmut katyonu dört oksijen atomuyla ve diğer bölgelerde ise üç oksijen atomuyla kuşatıldığı görülür [36].

1.7. Fazların İletkenlik Yapısı

Saf Bi₂O₃'in sahip olduğu kristal fazları arasında α -fazı, ω -fazı ve ε -fazının elektronik iletkenlik, diğer taraftan γ -fazı, β -fazı ve δ -fazının ise iyonik iletkenlik sergilediği

gösterilmiştir. Bununla birlikte, iyon iletkenliği sergileyen fazlar arasında, oksijen iyon iletkenliği en yüksek olan fazın fcc δ -fazı olduğu bilinmektedir [37]. Kübik δ -Bi₂O₃ fazı, 729 °C'de α -fazının faz geçişi yapmasıyla oluşur. Tam bu sıcaklık değerinde, elektriksel iletkenliğin ani bir yükselişe geçtiği de gözlenmiştir. Literatürde yapılan araştırmalara göre δ -fazının iletkenliği α -fazından 1000 daha fazla olduğu bildirilmiştir. Diğer taraftan yüksek sıcaklıktan itibaren soğutma işlemi sırasında oluşan yarıkararlı β ve γ fazlarının iyonik iletkenlikleri de δ fazına kıyasla daha düşüktür [38, 39]. Şekil 1.21'de fazların iyonik iletkenlik ilişkileri gösterilmiştir.



Şekil 1.21. Saf Bi₂O₃ fazları ve geçişleri

Katı oksit yakıt pili hücresinde katı elektrolit malzemenin sergilediği iyonik iletkenlik mertebesi pilin elektriksel verimi üzerinde önemli bir role sahiptir. Buna ilaveten elektrolitlerin elektronik iletkenliğinin çok düşük olması hayati önem taşımaktadır. Aksi halde anot-elektrolit ve katot-elektrolit ara yüzeyinde üçlü faz sınırı olarak adlandırılan bölgede serbest halde bulunan iletim elektronları elektrolit içerisine doğru sızıntı akımları oluşturabilir. Bu açıdan bakıldığında, elektronik iletkenlik sergileyen α , ω ve ε fazlarına sahip katı elektrolitlerin SOFC sisteminde kullanımı düşünülemez. Öte yandan iyonik iletkenlik sergileyen γ , β ve δ fazları yarı-kararlı yapıda olduklarından yine katı elektrolit karakterini tam olarak taşıyamazlar. Dolayısıyla bu üç fazın, oda sıcaklığına uzanan bir sıcaklık aralığında kararlı hale getirilmesine yönelik yapılan çalışmalar oldukça yaygındır.

Kübik δ -fazının yüksek oksijen iyon iletkenliği onun katı elektrolit malzeme adayı olmasına olanak sağlamaktadır. Ancak bu fazın çok dar bir sıcaklık bölgesinde kararlı oluşu onun SOFC ünitelerinde katı elektrolit olarak kullanımını zorlaştırmaktadır. Bununla birlikte bu fazın kararlı hale getirme hedefi doğrultusunda yapılan çalışmalar umut verici olmuştur. Bu tekniklerden bir tanesi saf Bi₂O₃ toz seramikleri içerisine nadir dünya elementlerinin oksit bileşiklerini katkılamaktır. Bu sayede hem yüksek oksijen iyon iletkenliği sergileyen δ -fazının kararlı hale getirmek hem de oksijen alt örgüsünde anyon boşluk konsantrasyonunu arttırmak mümkün olabilir [40].

1.8. Kübik δ-Bi₂O₃ Fazını Kararlı Hale Getirme Çalışmaları

Literatürde kübik δ -Bi₂O₃ fazının tüm sıcaklık bölgelerinde kararlı hale getirme çalışmaları yoğun bir biçimde devam etmektedir. Bu yöntemlerin en yaygın olanı ise nadir dünya elementleri olarak adlandırılan lantanitlerin oksit bileşiklerini saf Bi₂O₃ tozu içerisine katkılamaktır. Yapılan çalışmalarda açığa çıkan sonuçlara göre ancak belirli bir stokiyometrik orana göre katkılama yapıldığında kübik fazın kararlı hale geldiği gösterilmiştir. Bununla birlikte kübik δ -Bi₂O₃ fazının kristal yapısını sürdürmesi amacıyla karışımlara tavlama işlemi uygulanır. Tavlama işlemi, kristal örgüdeki istenmeyen safsızlıkların giderilmesi, tanecikli yapıda kristalleşme ve fazın kararlı hale getirme amaçları doğrultusunda yapılmaktadır. Tavlama sıcaklığının α-fazından δ fazına geçiş sıcaklığı olan 729 °C'nin üzerinde seçilmesi kübik fazın kristal yapısını koruması açısından önemli görülmektedir [41,42].

Katkılama işleminin diğer bir amacı, oksijen alt örgüsündeki iyon boşluk sayısının artmasını sağlamaktır. Bu sayede mobil oksijen anyonları örgü içerisinde daha kolay iletim yolları keşfedebilir. Bununla birlikte, kübik δ-fazının kristal örgüsünde Bi⁺³ katyonu yüksek kutuplanabilirlik (polarisability) özelliği taşımaktadır. Bu durum δ-fazının yüksek iyon iletkenliği sergilemesinin arkasında yatan sebeplerden biri olabilir. Katkılama işlemi sonucunda belirli sayıda Bi⁺³ katyonu ile Ln⁺³ katyonu birbirleriyle pozisyon değiştirir. Ancak Bi⁺³ katyonunun kutuplanabilirliği lanatanit katyonundan büyük olması katkılma ile birlikte kutuplanabilirliğin azalmasına ve buna bağlı olarak

iyonik iletkenliğin de düşmesine yol açtığı vurgulanmaktadır. Öte yandan katkılı Bi₂O₃ katı elektrolitlerin sıcaklığa bağlı iletkenlik grafiklerinde yaklaşık 600 °C'de düzenli yapıdan düzensiz yapıya geçiş (order-disorder transtition) olarak tanımlanan bir durum ortaya çıkmaktadır. Bu ise faz geçişi olarak yorumlanmayıp sadece örgünün elektriksel açıdan dengeye gelmesi için yeniden şekillenme süreci olarak tanımlanabilir [43].

Katkılama işlemi amacı doğrultusunda lantanitlerin türü, konsantrasyonu ve yarıçapı gibi faktörler göz önünde tutulmalıdır. Bu parametrelerin iyon iletkenliği ve faz kararlılığı üzerindeki etkilerini araştıran birçok çalışma yapılmıştır. Ayrıca faz kararlılığı ve iyon iletkenliği üzerinde ikili, üçlü ve daha fazla bileşenden oluşan karışımlar denenmektedir. Bundan sonraki kısımda literatürde yapılan kararlılık çalışmalarının kısa bir özeti sunulacaktır.

1.8.1. (Bi₂O₃)_{1-x} (Ln₂O₃)_x İkili Sistemleri

SOFC hücresinde yaygın olarak kullanılan yitra stabilize zirkonya (YSZ) elektrolitin iyon iletkenliği aynı sıcaklık bölgesinde δ -Bi₂O₃ elektrolitine kıyasla yaklaşık 100 kat daha düşüktür. Bu fazın sergilediği yüksek iyon iletkenliği, oksijen alt örgüsünün %25 anyon boşluğuna sahip olmasından kaynaklanabilir. Saf δ -Bi₂O₃ fazının elektriksel davranışları üzerine ilk araştırmaları yürüten Takahashi ve arkadaşları, kübik δ -Bi₂O₃ fazının 750 °C 'de yaklaşık 1 Ω ⁻¹.cm⁻¹ mertebesinde iletkenliğe sahip olduğunu gösterdiler. Bu değer aynı sıcaklıktaki YSZ elektroliti ile karşılaştırıldığında, 100 kat daha büyük olduğu söylenebilir. Ancak bu mükemmel oksijen iyon iletkenliği onun SOFC ünitelerinde katı elektrolit olarak kullanımı için yeterli değildir. Çünkü bu fazın kararlı olduğu sıcaklık aralığının oldukça dar olması şimdilik aşılması gereken en büyük engel gibi duruyor. Son yılllarda yapılan çalışmalar, bu fazın geniş bir sıcaklık aralığında kararlı hale getirilebileceğini gösterdi [44].

Iwahara ve arkadaşları kübik fazı kararlı hale getirmek için yaptıkları çalışmada, lantanit oksitleri saf Bi₂O₃ içerisine katkıladılar. Onlar katkı iyonu yarıçap büyüklüğünün kararlılık çalışmaları açısından oldukça önemli olduğunu gösterdiler. Buna göre katkı iyonu yarıçapı Bi⁺³ katyon yarıçapına kıyasla daha küçük seçildiğinde, kübik fazın daha kolay kararlı hale geldiğini açıkladılar. Bununla birlikte onlar, iyon yarıçapını daha büyük seçtiklerinde, rhombohedral kristal örgünün kararlı hale geldiğini gösterdiler [45]. Şekil 1.22'de $(Bi_2O_3)_{1-x}$ $(Ln_2O_3)_x$ ikili çalışmalarında kullanılan lantanitlerin iyon yarıçapları ve kararlı hale getirilen kristal yapı arasındaki ilişki gösterilmiştir.



Şekil 1.22. (Bi₂O₃)_{1-x} (Ln₂O₃)_x ikili sisteminde iyonik yarıçapın faz dengesi üzerindeki etkisi

Yashima ve arkadaşları bir dizi hesaplamalı simülasyon deneyleri ile Bi₂O₃ kristali üzerine farklı modellemeler araştırdılar. Onlar kristalin oksijen alt örgüsünün tamamen bozuk yapıda olduğunu ileri sürdüler. Bu bozuk yapı nitelemesinde, oksijen iyonlarının izleyebileceği difüzyon yolunun [111] doğrultusunda oluşacağını ve mobil oksijen iyonları örgüdeki yerleşik bölgesinden (8c) ayrılarak küp merkezindeki oktahedral boş iyon merkezlerine doğru hareket etmesi gerektiğini açıkladılar [46]. Ancak bu iletim yolu iyonların transferi açısından minimum enerji gerektirmesi sebebiyle oksijen iyonlarının oktahedral merkezlerden ziyade komşusundaki boş anyon merkezlerine doğru hareket etmesi gerekmektedir. Bu tanımlamaya göre, oksijen anyonları [111] doğrultusu boyunca dizilmiş boş iyon merkezlerini izleyerek iyonik iletkenlik mekanizmasını oluştururlar. Bu örgü tasviri ile birlikte oksijen anyonları boş oktahedral bölgelere hareket ederek örgü yük dengesi açısından daha uygun enerjiye sahip iletim yolunu kullanmış olacaktır. Öte yandan bu kristal örgü tasviri üzerine çalışmalar yürüten Koto ve arkadaşları, söz konusu iletim yolu mekanizması β -PbF₂ kristal yapısı ile benzerlik gösterebileceğini öne sürdüler (Şekil 1.23).



Şekil 1.23. δ-Bi₂O₃ birim hücresinde [111] doğrultusu boyunca oluşan anyon boşluklarının dizilimi

Jacobs ve Mac Donaill δ -Bi₂O₃ fazının iletim mekanizması ve iyon difüzyonu üzerine yaptıkları çalışmada, boş anyon merkezlerinin [111] doğrultusunda sıralanacağını ve oksijen alt örgü yapısının hassas bir şekilde açıklanamayacığını ifade ettiler. Fakat yine de anyon boşluklarının [111] doğrultusu boyunca dizilmesini, δ -Bi₂O₃ kristalinin realistik bir örgü tanımlaması olacağını vurguladılar [47].

δ-Bi₂O₃ katı elektrolit sistemleri YSZ elektrolitlerden daha fazla iyon iletkenliği sergilediği halde SOFC ünitelerinde katı elektrolit olarak tercih edilmemesinin sebebi bu fazın kararlı olduğu sıcaklık bölgesinin çok dar olmasına bağlanmıştı. Aşılması gereken bu problem için nadir dünya elementlerinin iyonları katkı atomu olarak kullanılmaktadır. Öte yandan katkılama işleminin kararlılık çalışmalarının yanı sıra oksijen iyon iletkenliği üzerindeki etkileri de araştırılmaktadır. Katkılama işlemi belli bir stokiyometrik orana göre katı hal reaksiyonları ile yapılmaktadır. Bu alanda yürütülen deneysel çalışmaların çoğunda ilk tercih olarak Bi⁺³ katyonuna eşdeğer değerlikte lantanit katyonların kullanılması olmuştur [48]. Tüm bu katkılama

işlemlerinin neticesinde katkılanan safsızlık atomunun yarıçap büyüklüğü, kübik δ -fazı veya rhombohedral fazı kararlı hale getirmede göz önünde tutulmalıdır. Tablo 1.3'de literatürde kübik δ fazını kararlı hale getirmek için hazırlanan ikili çalışmalarda ulaşılan elektriksel iletkenlik değerleri ile oluşan fazın türü hakkında bilgiler sunulmuştur [48].

Elektrolit	İletkenlik (Ω ⁻¹ .cm ⁻¹)	Birim hücre yapısı
(Bi ₂ O ₃) _{0.8} (SrO) _{0.2}	6.0 x 10 ⁻³	Rhombohedral
(Bi ₂ O ₃) _{0.8} (BaO) _{0.2}	1.1 x 10 ⁻²	Rhombohedral
(Bi ₂ O ₃) _{0.75} (YO ₃) _{0.25}	1.3 x 10 ⁻²	fcc
$(Bi_2O_3)_{0.65}(Gd_2O_3)_{0.35}$	3.5 x 10 ⁻³	fcc
$(Bi_2O_3)_{0.85}(Nb_2O_3)_{0.15}$	1.1 x 10 ⁻²	fcc
$(Bi_2O_3)_{0.78}(Ta_2O_5)_{0.22}$	5.0 x 10 ⁻³	fcc
(Bi ₂ O ₃) _{0.78} (MoO ₃) _{0.22}	2.6 x 10 ⁻³	Tetragonal
(Bi ₂ O ₃) _{0.78} (WO ₃) _{0.22}	1.0 x 10 ⁻²	fcc

Tablo 1.3. (Bi₂O₃)_{1-x-y}(Ln₂O₃)_x ikili çalışmalardan birkaçının 500 °C'de iyon iletkenliklerinin karşılaştırılması

 δ -Bi₂O₃ tabanlı katı elektrolit malzeme sentezlemek için yürütülen kararlılık çalışmalarında katkı türü, oranı ve katyon yarıçapı gibi parametrelerin önemli olduğu vurgulanmıştı. Iwahara, katkı oranı artışıyla birlikte kübik fazın iletkenliğinin belirli oranda düsüse geçtiğini vurguladı. Bu düsüsün altında yatan sebep olarak daha önceki çalışmalarda da vurgulanan kutuplanabilirlik derecesinin azalmasını gösterdi [49]. Katkılanan safsızlık katyonunun Bi⁺³ katyonuna kıyasla küçük yarıçapa sahip olması iyon iletkenliğin azalmasına yol açmış olabilir. Ayrıca diğer bir gözlem olarak safsızlık atomlarının katkı oranı arttıkça, bu katyonların civarında küçük düzenli atom yığılmalarının yaşandığı ve böylece bozuk yapıdan düzenli kristal yapıya geçilmesi iletkenliğin azalmasına yol açmış olabilir. Eric D. Wachsman, iyonik kutuplanabilirliğin oksijen difüzyonu üzerindeki etkisini araştırdı [50]. Katyon kutuplanabilirliğin azalışı oksijen difüzyon mekanizmasının kesilmesine yol açabilir. Bu durumda oksijen boşlukları <110> ve <111> yöneliminde düzenli yapıda dizilmeye zorlanmaktadır. Simülasyonların sonucunda minimal katyon kutuplanabilirliği düzenli boşluk yapısının oluşumunu engellediği düşünüldü. Şekil 1.24'de bazı lanatanitlerin ve Bi⁺³ katyonu kutuplanabilirlik derecelerinin katyon yarıçapına bağlı değişimi gösterilmiştir.



Şekil 1.24. Katyon yarıçapına bağlı olarak değişen kutuplanabilirlik dereceleri

Şekilden de görüldüğü gibi katyon iyon yarıçapı ile kutuplanabilirliğin doğrusal bir ilişkisi görülebilir. Kübik δ -Bi₂O₃ fazının iyon iletkenliği üzerine yapılan bir araştırmaya göre, elektrolitin iyon iletkenliğinin zaman geçtikçe kendiliğinden azaldığı gözlenmiştir. Bu durum, yüksek iyon iletkeni kübik fazın kristal simetrisi daha düşük olan bir yapıya dönüşümünden kaynaklanabilir. İyonik iletkenlik mekanizması, 8c bölgesinde yerleşik bulunan oksijen iyonlarının mobilite kazanarak 32f bölgesine rastgele bir dağılım ile hareket etmesiyle oluşur. Oksijen iyonlarının bu transferi ile örgüdeki oksijen boşlukları [111] doğrultusu boyunca dizilmeye eğilimli olacaktır. Oksijen alt örgüsünde boşlukların düzenli yapıya kavuşması iyonik iletkenliğin azalmasında anahtar rol oynayabilir [51].

Datta ve Meehan, Bi_2O_3 - Y_2O_3 ikili sisteminin yapısal ve elektriksel davranışları üzerine bir dizi deneyler gerçekleştirdiler. Yaptıkları bu çalışmada, uygun tavlama sıcaklığı ile hazırlanan karışımlarda kübik δ -Bi₂O₃ fazını kararlı hale getirmeyi başarmıştır [52]. Bu çalışma literatürde δ -fazının kararlılık çalışmalarına bir mihenk taşı olarak gösterilebilir Şekil 1.25'de Datta ve Meehan tarafından sentezlenen (Bi₂O₃)_{1-x}(Y₂O₃)_x ikili karışımların faz diyagram eğrileri verilmiştir.



Şekil 1.25. Bi₂O₃-Y₂O₃ ikili sisteminin sıcaklığa bağlı faz diyagramı

Yapılan ikili elektrolit sentezleme çalışmalarında açığa çıkan sonuçlardan biri, safsızlık katyon yarıçapının artmasıyla belli bir değere kadar iyonik iletkenliğin arttığı ve katkı oranı artışıyla da azaldığı gözlenmiştir. Literatürde çalışılan tüm $(Bi_2O_3)_{1-x}$ $(Ln_2O_3)_x$ ikili sistemler arasında $(Bi_2O_3)_{1-x}$ $(Er_2O_3)_x$ karışımı en yüksek oksijen iyon iletkenliği sergileyen sistem olarak açıklandı. Verkerk ve Keizer, $(Bi_2O_3)_{1-x}(Er_2O_3)_x$ ikili sisteminin elektriksel karakterizasyonu üzerine çalışmalar yapmıştır. Bu çalışmalarında, yüksek iyon iletkeni kübik δ -fazının, katkılama oranı %17.5 ve %45.5 aralığında seçildiğinde kararlı hale geldiği gözlenmiştir. Bu sınırların dışına çıkıldığında ise karışık faz yapısının ortaya çıktığı vurgulanmıştır. Şekil 1.26'da katkı elementi olarak kullanılan birtakım lantanit katyonlarının iki farklı sıcaklık değerinde sergilediği iletkenlik değerleri kıyaslanmıştır [53].



Şekil 1.26. İki farklı sıcaklık değerinde elektriksel iletkenliğin katkı iyon yarıçapına bağlı değişimi

Jurado ve arkadaşları, $(Bi_2O_3)_{1-x}(Er_2O_3)_x$ ikili karışımlarının elektriksel özelliklerini açığa çıkarmak için yaptıkları çalışmada, ikili sistemler içerisinde en yüksek iyon iletkenliğinin $(Bi_2O_3)_{0.80}$ $(Er_2O_3)_{0.20}$ karışımına ait olduğunu açıkladılar. Şekil 1.27'de $(Bi_2O_3)_{1-x}(Ln_2O_3)_x$ ikili sistemlerinde katkılanan bazı lantanit katyonlarının kübik fazı kararlı hale getirmede uygulanacak katkı oranı gösterilmiştir [54].



Şekil 1.27. (Bi₂O₃)_{1-x}(Ln₂O₃)_x ikili sistemlerinde katkı iyon yarıçapının bir fonksiyonu olarak minimum katkı oranı

Diğer taraftan Bouwmeester, oksijen geçirgenlik testlerinde kullandıkları ve kübik fazın kararlı hale geldiği (Bi₂O₃)_{1-x}(Er₂O₃)_x ikili sistemlerinin belli deneysel koşullar altında oksijen iyon transfer sayısının diğer sistemlere göre daha yüksek olduğunu gösterdi. Diğer taraftan Verkerk (Bi₂O₃)_{1-x}(Er₂O₃)_x ikili sisteminin elektrolit özellikleri açısından değerlendirmesinde, bu sistemin platin elektrot kullanan yakıt pili hücrelerinde zirkonya elektrolitlerden daha fazla oksijen iyon difüzyon oranına sahip olduğunu göstermiştir. Kübik fazın kararlı hale getirmenin yanında oksijen iyon iletkenliğindeki düşüşü telafi etmek amacıyla, ikili çalışmaların yanında (Bi₂O₃)_{1-x-y}(Ln₂O₃)_x (Ln₂O₃)_y üçlü çalışmaları da denenmektedir [55].

Bundan sonraki kısımda literatürde çalışılan üçlü ve daha fazla bileşenden oluşan heterojen karışımların yapısal ve elektriksel değerlendirmeleri mercek altına alıncaktır. Öte yandan, Tablo 1.4'de literatürde çalışılan bazı $(Bi_2O_3)_{1-x}(Ln_2O_3)_x$ ikili sistemlerinin farklı sıcaklık değerlerinde sahip oldukları kristal faz ve elektriksel iletkenlik değerleri kıyaslanmıştır [55, 56].

(Bi ₂ O ₃) _{1-x} (Ln ₂ O ₃) _x	Sıcaklık (°C)	Kristal yapı	İletkenlik (Ω ⁻¹ .cm ⁻¹)
Saf Bi ₂ O ₃	800	fcc	2.30
Bi _{0.75} Y _{0.25} O _{1.5}	600	fcc	4.38 x 10 ⁻²
$Bi_{0.65}Y_{0.20}O_{1.5}$	600	fcc	2.50 x 10 ⁻²
$Bi_{0.65}Gd_{0.35}O_{1.5}$	650	fcc	5.60 x 10 ⁻²
$Bi_{0.80}Tb_{0.20}O_{1.5}$	650	fcc	0.28
$Bi_{0.71}5Dy_{0.285}O_{1.5}$	700	fcc	0.14
Bi _{0.75} Ho _{0.25} O _{1.5}	650	fcc	0.17
Bi _{0.80} Er _{0.20} O _{1.5}	600	fcc	0.23
Bi _{0.80} Er _{0.20} O _{1.5}	700	fcc	0.37
Bi _{0.75} Tm _{0.25} O _{1.5}	650	fcc	8.0 x 10 ⁻²
$Bi_{0.65}Yb_{0.35}O_{1.5}$	700	fcc	6.3 x 10 ⁻²
$Bi_{0.70}Gd_{0.30}O_{1.5}$	700	fcc	1.0 x 10 ⁻²
$Bi_{0.65}Lu_{0.35}O_{1.5}$	650	fcc	3.7 x 10 ⁻²

Tablo 1.4. (Bi₂O₃)_{1-x-y}(Ln₂O₃)_x ikili çalışmaların belirli sıcaklıklarda sergiledikleri iyon iletkenlik değerleri verilmiştir.

1.8.2. Üçlü (Bi2O3)1-x-y (Ln2O3)x (Ln'2O3)y Karışımlarının İncelenmesi

Küçük iyon yarıçapına sahip lantanitlerin katkılanması, (Bi₂O₃)_{1-x} (Ln₂O₃)_x ikili sistemlerin kararlı hale getirmede etkili olduğu gösterilmişti. Bununla birlikte, katkılama ile birlikte kristal örgüdeki katyon değişimine bağlı olarak azalan kutuplanabilirlik iyon iletkenlik mekanizması üzerinde olumsuz etkilere yol açtığı vurgulanmıştı. Wachsman, tek katkılı sistemlerin yanında alternatif olarak üçlü (Bi₂O₃)_{1-x-y} (Dy₂O₃)_x (W₂O₃)_y karışımların yapısal ve elektriksel özellikleri üzerine bir araştırma gerçekleştirdi. Bu çalışmasında, tek katkılı sistemlerin aksine %8 Dy ve %4 W düşük katkılama oranı ile hazırladığı üçlü karışımda kübik fazın kararlı hale geldiğini açıkladı. Öte yandan hazırladığı karışımlar arasında 700 °C'de elektriksel iletkenliğinin en yüksek değerini 0.57 S.cm⁻¹ olarak belirledi. Bu sonuç ikili katkılama stratejisinin tekli katkılama sistemine kıyasla daha avantajlı bir seçenek olabileceğini gösterdi [56].

Jung ve arkadaşları $(Bi_2O_3)_{1-x-y}$ $(Dy_2O_3)_x$ $(Gd_2O_3)_y$ üçlü karışımının elektriksel ve kristalografik özelliklerini araştırmaya çalıştılar. Wachsman'ın çalışmalarında açığa çıkan sonuçlara paralel şekilde, karışımdaki toplam katkı oranı %12'ye sabitlendiğinde

δ-fazını kararlı hale gelebileceğini gösterdi. Ancak bu üçlü çalışmasında, düşük sıcaklık bölgelerinin altına geçildiğinde (<500 °C) oksijen alt örgüsünün tekrar düzenli yapıya kavuşması ve kübik yapıdan rhombohedral yapıya bir faz geçişinin gerçekleştiğini gözlediler. Ayrıca bu faz geçişi ile birlikte oksijen iyon iletkenliğinin belirgin bir düzeyde düşüş yaşadığını açıkladılar [57].

Bandyopadhyay, S., $(Bi_2O_3)_{1-x-y}$ $(Dy_2O_3)_x$ $(Ho_2O_3)_y$ üçlü heterojen katı karışımların faz yapısı üzerine çalışmalar yürüttü. Farklı katkılama oranı ile hazırlanan örneklerin XRD sonuçlarını karşılaştırdığında, karışımdaki safsızlıkların toplam katkı oranı %12'ye sabitlendiğinde kübik fazın kararlı hale getirileceğini gösterdi [58].

Ermiş ve arkadaşları (Bi₂O₃)_{1-x-y} (Tb₄O₇)_x (Gd₂O₃)_y üçlü elektrolit sisteminin yapısal, elektriksel ve termal özelliklerini açığa çıkarmaya çalıştı. Çalışmalarında, safsızlık oranını %15 ile %30 arasında değiştirerek hazırlanan karışımların XRD desenleri birlikte değerlendirdi. Sonuçta üçlü katkılama yönteminin kübik fazı kararlı hale getirmede ikili sistemlere göre daha başarılı olduğunu gösterdiler [59]. Ayrıca onlar, sentezledikleri kübik fazın birim hücre parametresini, literatürle uyumlu olacak şekilde 5.50 Å olarak elde ettiler. Diğer taraftan 700 °C'de elektriksel iletkenlik karşılaştırması sonucunda, en yüksek iyon iletkenliğinin 4.62 x 10⁻² S.cm⁻¹ ile (Bi₂O₃)_{0.80} (Tb₄O₇)_{0.10} (Gd₂O₃)_{0.10} karışımına ait olduğunu açıkladılar. Ermiş, İ., ayrıca üçlü çalışmada terbiyum yerine evropiyum oksit kullanarak malzemenin yapısal, elektriksel ve termal değişimlerini gözlemeye çalıştı. Karışımdaki toplam katkı oranı %20 ve üzerinde olduğunda kübik fazın kararlı hale geldiğini, daha düşük oranlarda ise monoklinik αfazı ve kübik δ-fazını içeren heterojen karışımın oluştuğunu açıkladı. Bu üçlü karışımların 850 °C'de elektriksel iletkenlik kıyaslamaları yapıldığında kübik δ-fazında kararlı hale getirilen (Bi2O3)0.75 (Tb4O7)0.15 (Gd2O3)0.10 üçlü karışımının iletkenliğini 9.56 x 10⁻² S.cm⁻¹ şeklinde ölçtüler.

1.8.3. Dörtlü (Bi₂O₃)_{1-x-y-z} (Ln₂O₃)_x (Ln²₂O₃)_y (Ln²₂O₃)_z Karışımların İncelenmesi

Yukarıda $(Bi_2O_3)_{1-x}$ $(Ln_2O_3)_x$ ikili ve $(Bi_2O_3)_{1-x-y}$ $(Ln_2O_3)_x$ $(Ln'_2O_3)_y$ üçlü karışımların kübik fazın kararlı hale getirmede başarılı sonuçlar verdiği özetlenmişti. Tüm bu çalışmaların odak noktasında, iyon iletkenliğinde yaşanan belirgin düşüşü azaltmak olmuştur. Bu açıdan bakıldığında, dörtlü veya daha fazla katkı atomu kullanan sistemler henüz yaygın bir çalışma olmamakla birlikte bu sistemlerin sergileyeceği iyon iletkenlik mertebeleri katı elektrolit sentezi bakımından merak konusu olmuştur.

Yunus Emre, dörtlü $(Bi_2O_3)_{(0.8-x)}(Tb_4O_7)_{0.1}(Ho_2O_3)_{0.1}(Dy_2O_3)_x$ karışımların elektriksel ve yapısal davranışlarını belirlemeye çalıştı. Bu çalışmasında, karışımdaki toplam katkı oranı %25, %30, %35 ve %40 olarak ayarlandığında, kübik fazın kararlı hale getirilebileceğini gösterdiler. Bu karışımlara ait XRD kırınım desenleri ile saf δ -Bi₂O₃ kırınım deseni çakıştırıldığında, kübik fazın kararlı hale geldiği ve birim hücre parametresinin de 5.48 Å olduğunu belirttiler [60].

Bu tez çalışmasında ise $(Bi_2O_3)_{(1-x-y-t-t)}$ $(Er_2O_3)_x$ $(Eu_2O_3)_y$ $(Gd_2O_3)_z$ $(Ho_2O_3)_t$ beşli katı heterojen karışımların yapısal, elektriksel, termal ve yüzey karakterizasyonları yapılacaktır.

2. BÖLÜM

YÖNTEM VE MATERYAL

2.1. X-Işını Difraksiyon Yöntemi (XRD)

X-ışınları veya diğer adıyla röntgen ışınları, 1895 yılında Alman bilim adamı Wilhelm Conard Röntgen (1845-1923) tarafından keşfedildi. Wilhelm, karanlık bir odada katot ışını tüpü deneylerini sürdürürken fotoğrafik film üzerinde beyaz noktaların oluştuğunu gözledi. Daha sonra eşinin elini fotoğrafik film ile katot ışını tüpü arasına yerleştirerek ekranda oluşan şeklin eşinin parmak kemikleri olduğunu gördü. Bu durumun parmak kemiklerinden saçılan x-ışınlarından kaynaklandığını düşündü (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. Mrs Röntgen'in el kemikleri ve evlilik yüzüğü

Bu buluş Wilhelm Röntgen'e nobel ödülünü getirirken bilim dünyasına da yeni bir araştırma alanı açmıştır. X-ışınları üzerine detaylı ve kapsamlı araştırmalar serisi, 1912 yılında Röntgen, Von Laue, Ewald, Sommerfeld ve Brentano tarafından gerçekleştirildi. Bragg ve oğlu, 1914 yılında farklı kristal düzlemleri üzerine x-ışınlarının etkileşimini izleyerek "Bragg kanunu" olarak da bilinen kırınım denklemini keşfettiler. Bu çalışmadan yaklaşık iki yıl sonra alman fizikçiler Debye ve Scherrer, x-ışını toz difraksiyon yönteminin prensiplerini açıklayan bir çalışma gerçekleştirdi. Bununla birlikte, kristal malzemelerin örgü yapısı ve türleri üzerine ilk araştırma 1918 yılında Sherrer tarafından boyut-gerilme analizi (Size-strain analysis) tekniği ile yapıldı [61].

Toz x-ışını kırınım cihazı ticari olarak 1947 yılında bir Amerikan şirketi "Philips" tarafından üretildi. Diğer taraftan 1930'ların sonundan 1950'nin başlarına kadar "Dow Chemical" şirketi, toz difraksiyon dosyası (PDF) kullandılar. Günümüzde ise bu sistem uluslararası kırınım veri merkezi (ICDD) olarak adlandırılmakta ve x-ışını toz difraksiyonu açısından çok önemli bir veri tabanı olarak görülmektedir. İlerleyen yıllarda gelişen çeşitli hesaplama teknikleri ve çok yönlü bilgisayar programları sayesinde tek kristal ve toz difraksiyon tekniği bilim dünyasında yaygın hale gelmiştir. Bu gelişmelerin ışığında 1990'lı yıllara gelindiğinde x-ışını cihazı sistemine, paralel ışın kolimatörleri, çoklu kristal monokromatörleri, derecelendirilmiş aynalar ve çok ince tabakalı lensler gibi yeni x-ışını optik sistemleri eklendi.

X-ışınları tekniği bilim, teknoloji, sağlık ve benzeri sektörlerde kullanım alanı bulmaktadır. Bu alanlar arasında, çizgi profil analizi, kristal kalite analizi, ilaç sektörü, uçak motor analizi, tekstil sektörü, ince film teknolojisi, mikroteknoloji ve epitaksiyel film teknolojisi yer almaktadır [62].

2.1.1. X-Işını Özellikleri

X-ışınları elektromanyetik dalga spektrumu göz önüne alındığında kızılötesi ışınlar diye adlandırılan bölgede yer alır. Bu ışınların dalga boyu 1 Å ile 10 Å aralığında yer almakta ve dalga boyunun atomik mesafelere yakın olması madde ile etkileşmesine sebep olmaktadır. Bu ışınlar doğada kendiliğinden oluşabilmesinin yanı sıra laboratuvar ortamında yüksek gerilim kaynağıyla hızlandırılmış elektronların hedef materyal üzerine bombardıman edilmesiyle de oluşabilir. Burada hedef materyalin atomu ile etkileşen hızlandırılmış elektronlar atomun orbitallerinde dolanan elektronlardan birine enerji aktarabilir. Bu şekilde enerji kazanan elektron bulunduğu yörüngeden ayrılarak daha üst yörüngelere geçiş yapar. Boşalan bu elektronun yörüngesini çok kısa bir zaman zarfında başka bir elektron doldurur. Bu durumda yörüngeler arası geçiş sırasında açığa çıkan enerji x-ışını dalgası şeklinde yayılır. Oluşan x-ışını karakteri elektron sökülen yörüngenin veya kabuğun ismiyle nitelendirilir. Örneğin sökülen elektron K kabuğundan L kabuğuna geçiş yaptığında atomdan yayılan x-ışını K_a diye adlandırılır. Atomik kabuklar arası geçiş sırasında yayılan x-ışınları farklı dalga boylarına sahip olduğundan bu tür ışınlar karakteristik x-ışını diye bilinir. Diğer taraftan, hedef materyal yüksek kinetik enerjiye sahip yüklü bir parçacık tarafından bombardıman edilirse de atom yörüngeleri ile etkileşebilir. Bu etkileşim ile birlikte yüklü parçacık ivme kazanırken enerjisinin büyük bir kısmı ısıya dönüşür ve kalan enerjisi de x-ışını dalgası olarak yayılır. Bu yolla üretilen x-ışınları ise sürekli spektrum x-ışını diye adlandırılır. Şekil 2.2'de karakteristik x-ışını spektrumu ile sürekli x-ışını spektrumu verilmiştir [63].



Şekil 2.2. a) Sürekli x-ışını spektrumu, b) Karakteristik x-şını spektrumu

Karakteristik x-ışını üretimi için hedef metal üzerine gönderilen hızlandırılmış elektronlar elektron tabancası ile üretilir. Elektron tabancası içerisindeki katot-anot plakaları arasına yüksek gerilim uygulandığında, katot üzerinden serbest halde bulunan elektronlar hızlanarak anot hedefine doğru hareket eder. Yüksek ivme ile anot metali üzerine çarpan elektron demeti yüzey atomları ile etkileşir. Dolayısıyla atomun yörüngelerinde bulunan elektronlardan birini veya birkaçını uyararak atomun iyon haline dönüşmesini sağlar. Kararsız yapıda bulunan atomun kısa bir süre zarfında tekrar kararlı duruma geçmesi için boşalan elektron yörüngesi, üst yörüngelerden başka bir elektron ile doldurulur. Yörüngeler arası bu geçiş sırasında açığa çıkan enerji x-ışını olarak salınır. Atomdan salınan x-ışınının karakteri kabuklar arası geçiş yapan

elektronun niteliğine göre belirlenir [64, 65]. Şekil 2.3'de atomik yörüngelerde geçiş yapan elektronların ürettiği x-ışını karakterleri gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Bir atomun yörüngelerinde karakteristik x-ışınlarının oluşumu

2.1.2. X-Işını Difraksiyonu ve Bragg Kanunu

Bir atom, periyodik olarak titreşen elektromanyetik bir dalga ortamına konulduğunda, rezonans durumuna geçerek ortamla aynı frekans değeri ile salınım yapmaya başlar. Benzer bir durum, elektromanyetik dalga olarak madde üzerine gönderilen x-ışını ile madde atomları arasında yaşanır. Bu rezonans durumu maddenin tüm atomlarına yayıldığında, belirli bir genliğe sahip salınım hareketine dönüşür. Genliğin büyüklüğü veya şiddeti, rezonans durumunda salınım yapan atom sayısına ve titreşim fazına bağlı olarak hesaplanabilir. Monokromatik bir x-ışını demeti, malzemenin belirli bir kristal düzlemine gönderildiğinde, düzlem atomları ile etkileşerek saçılmaya uğrar. Bu saçılma olayı, sadece özel bir geliş ve saçılma açısında belirgin bir genlik değeri sunabilir. Bu olayı ilk araştıran ve yasa haline getiren Bragg, sadece belirli yönlerde saçılmaya uğrayan x-ışınlarının yapıcı girişime katkı sağladığını gözlemledi. Bragg yasası olarak da bilinen bu saçılma kanunu, iki temel postulat üzerine kuruludur. Bunlardan ilki, aynı kristal düzlemden yansıyan x-ışınları aynı fazda olmalıdır. İkincisi ise, farklı kristal düzlemlerden saçılan ışınlar da aynı faz yapısında olmalıdırlar. Bu koşullar altında Bragg yasası, komşu iki kristal düzleme gönderilen paralel x-ışınlarının aynı açı ile

saçılmasını öngörmektedir. Ancak saçılan x-ışınları arasında belli bir yol farkı oluşmaktadır. Eğer bu yol farkı x-ışını dalga boyunun tam katına eşit ise ancak Bragg yasasına göre yapıcı girişim meydana gelir [66, 67]. Şekil 2.4'de komşu iki düzlem tabaka üzerine gönderilen x-ışınlarının saçılma durumları gösterilmiştir.



Şekil 2.4. Komşu iki kristal düzlemden saçılan x-ışınları

Şekil 2.4'de alt düzlem tabakaya gönderilen x-ışını, |AB + BC| yol farkı kadar gecikmeye uğramaktadır. Bu yol farkı dalga boyunun tam katına eşit olduğunda Bragg yasası geçerlilik kazanır. Buna göre, x-ışının dalga boyu λ , örgü düzlemleri arası mesafe d, gelen x-ışınlarının düzlem normali ile yaptığı açı θ ve kırınım mertebesi n olmak üzere Bragg yasası;

$$2dsin\theta = n\lambda \tag{2.1}$$

eşitliği ile verilir. Bu eşitliğe göre, kristal örgüde yalnızca Bragg koşuluna uyan saçılmalar yapıcı girişim oluşturur [68].

2.1.3. Teta-İki Teta (θ-2θ) Taraması

X-ışını difraksiyon sistemi, dış çevreden izole bir kabin ortamında analiz işlemini gerçekleştirir. Analiz sürecinde görev alan kısımlar kabaca, x-ışını kaynağı, analiz edilecek numune, saçılan x-ışınlarını toplayan bir dedektör ve verilerin işlendiği kontrollü bilgisayar sisteminden oluşur. Analiz sırasında tarama geometrisine bağlı optik düzenlemeler ve dedektör pozisyonu elektronik çip sistemi ile bilgisayar tarafından kontrol edilebilir. Karakterizasyon sonrasında oluşan kırınım deseninin yorumlaması ve pik indislemesi XRD software programları ile yapılır. Şekil 2.5'de x-ışını gonyometresi şematik olarak verilmiştir.



Şekil 2.5. Teta-iki teta (θ -2 θ) tarama tekniği saçılma optiği

Şekilde görüldüğü gibi x-ışını kaynağından çıkan monokrize x-ışını demeti ile numune düzleminin yaptığı açı Bragg kırınım açısı olarak adlandırılır. Öte yandan gelen x-ışını demeti ile saçılan x-ışını doğrultusu arasında kalan açı 2θ olduğunda bu tarama tekniği uygulanmış olacaktır. Bu tarama yönteminde, kaynak sabit tutulup dedektör sabit hızla döndürülerek farklı açılarda tüm kristal düzlemlerin taranması sağlanır [69].

2.1.4. X-Işını Difraksiyon Sisteminde Kullanılan Materyaller

Yüksek gerilim altında katot tarafında hızlandırılan elektronlar yüksek kinetik enerji ile anot metalini bombardıman ederek x-ışınlarının oluşmasını sağlamaktadır. Hızlandırma gerilimi hedef anot metalinin özelliğine bağlı kalınarak istenildiği şekilde değiştirilebilir. Örneğin molibden anot hedef yaklaşık 50 kV gerilim altında elektronlarla bombardıman edilirse, K kabuğundaki elektronların sökülmesini sağlayabilir. Böylece elde edilen kırınım deseninde K_a ve K_β olarak nitelendirilen karakteristik x-ışını pikleri oluşabilir. Çok yaygın bir biçimde anot hedef olarak kullanılan bakır (Cu) için hızlandırma gerilimi 40 kV ve akım 30 mA eşik değerine sahiptir. Üretilen x-ışının karakteri, analizi yapılan kristal malzemenin örgü yapısı tarafından belirlenir. X-ışını kaynağından aynı dalga boyuna sahip olarak çıkan ışınlar, olası tüm doğrultuları kapsayacak biçimde dağınık şekilde hareket ederler. Daha sonra uygun monokramatörler ve slitler kullanılarak, paralel x-ışını demeti formuna sokulabilir. Öte yandan numune üzerine gönderilen x-ışınlarının paralel olması ve numune tarafından absorbe edilmemesi Bragg yasasının geçerli olması için önemli kriterlerdir. Bununla birlikte gönderilen x-ışını enerjisi ile iyonlaşma enerjisi arasındaki fark floresan etkisi yapabilir. Örneğin 8.04 eV enerjili Cu-K_a x-ışınları, atom numarası 26 olan demir (Fe) metalinin üzerine gönderildiğinde, iyonlaşma enerjisi 7 eV olan K kabuğundaki bir elektronu sökebilir. Ancak x-ışınları ile iyonlaşma enerjisi arasındaki 1.04 eV enerji farkı floresan etkisi yapabilir. Bundan dolayı Fe elementini analiz etmek için 5.41 eV enerjili Cr-K_a x-ışınlarının kullanılması daha uygun olacaktır.

Öte yandan çoğu x- ışını kırınım sistemlerinde, daha şiddetli piklerin oluşması için Cu-K_a x-ışınları tercih edilir. Bu ışınların dalga boyu analiz boyunca sabit değerde tutulması ölçüm hassasiyeti açısından önemli görülmektedir. Birçok kristal yapı analizinde, kullanılan Cu-K_a x-ışınlarının dalga boyu λ =1.54 Å olarak seçilir. Öte yandan XRD tekniğinde toz kristal sistemlerin analizi de yapılabilmektedir. Analiz için toz formdaki malzeme, numune tutucu üzerine yavaşça yayılır ve ince tabaka görünümüne kavuşturulur. Ayrıca toz malzemenin kütle miktarı birkaç miligram (mg) mertebesinde olması, daha anlaşılabilir kırınım deseni oluşumu için önemli görülebilir [69, 70]. Şekil 2.6'da kaynaktan çıkan ve numune düzleminden saçılan x-ışınlarına uygulanan işlemler şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.6. X-ışını difraktometresinde kullanılan slit (yarık) sistemleri

2.1.5. Kırınım Deseni Analizi

X-ışını difraksiyon yönteminde, kristal numune üzerine gönderilen x-ışınları belirli açılarda saçılmaya uğradıktan sonra bir dedektör vasıtasıyla toplanarak bilgisayar sistemine aktarılır. Kırınıma uğramış bu ışınların şiddet değerleri, birtakım parametrelerin fonksiyonu olarak hesaplanır. Bu parametreler arasında, yapı faktörü, polarizasyon faktörü, çarpım faktörü, lorentz faktörü, absorpsiyon faktörü ve sıcaklık faktörü yer alır. Bir atom üzerine düşürülen x-ışını demetinin saçılma mekanizması Thomson varsayımına göre yorumlanabilir. Bu varsayıma göre, atomdan saçılan xışınlarının şiddeti ve doğrultusu söz konusu atomun sahip olduğu elektronların sayısı ile ilişkilidir. Şekil 2.7'de herhangi bir atomdan saçılan x-ışınlarının izlediği yollar şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.7. Tek bir atomdan saçılan x-ışını şematiği

Şekilden de görüldüğü gibi, gelen ve saçılan x-ışını arasındaki yol farkı CB - AD olarak verilebilir. Burada A ve B noktalarındaki elektronlardan saçılan x-ışınları arasındaki YY' mesafesi dalga boyundan daha küçük olmalıdır [70, 71].

Eğer x-ışınları atomlardan oluşan bir düzlemden veya birim hücreden saçılıyorsa, saçılan ışınların şiddet değeri, yalnızca yapıcı girişim şartını sağlayan saçılmalar dikkate alınarak hesaplanır. Dolayısıyla yapıcı girişimin oluştuğu kristal düzlemlerden gelen katkıları hesaplayan saçılma veya yapı faktörü (F), şiddet denklemine ilave edilmelidir. N tane atomdan oluşan bir kristal sistemin yapı faktörü miller indisleri ve kesirsel koordinatlar cinsinden;
$$F_{hkl} = \sum_{1}^{N} f_n e^{2\pi i (hu_n + kv_n + lw_n)}$$
(2.2)

Şeklinde ifade edilir. Bununla birlikte, Bragg yasasına uyan saçılmaların şiddet fonksiyonu, yapı faktörünün karesiyle orantılı olduğu gözlenmiştir. Saçılma faktörünün yanında şiddet değerini etkileyen sıcaklık faktörü, polarizasyon faktörü, çarpım faktörü, lorentz faktörü ve apsorbsiyon faktörü de göz önüne alındığında, saçılan x-ışınlarının şiddeti;

$$I = |F^2| P\left(\frac{1+\cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}\right) e^{-2M}$$
(2.3)

denklemi ile verilir. Burada F saçılma faktörü, θ Bragg kırınım açısı, P polarizasyon faktörü ve e^{-2M} sıcaklık faktörüdür. Öte yandan Lorentz faktörü, apsorbsiyon faktörü ve çarpım faktörü parantez içinde verilen trigonometrik bağıntı ile eşitliğe dâhil edilmiştir. Dolayısıyla kristal sistemin belirli bir örgü düzleminden saçılan x-ışınlarının şiddeti bu eşitliğe göre hesaplanabilir. Diğer taraftan, tarama açısı belirli bir aralıkta değiştirilerek farklı kristal düzlemlere ait saçılma şiddetleri bir desen üzerine aktarılır. Bu desenler literatürde kırınım deseni olarak tanımlanır ve her bir düzleme ait kırınım piki ve Bragg açısı bu desen üzerinde belirtilir [71, 72, 75]. Şekil 2.8'de özel bir teknik olan θ -2 θ taraması sonucu belirli bir kristal düzlemden saçılan x-ışınlarının şiddet eğrisi ve kırınım deseni verilmiştir.



Şekil 2.8. Belirli bir Bragg açısında oluşan kırınım piki

X-ışını difraksiyon yönteminde, kristal boyutu, yarı maksimum pik genişliği (FWHM) ve birim hücre parametresi gibi yapısal özellikler Scherrer formülü ile hesaplanabilir. Şekildeki gibi bir kırınım pikinde, pikin başlangıç ve bitiş açıları üzerinden FWHM değeri;

$$B^2 = B_s^2 + B_m^2 \tag{2.4}$$

İle hesaplanır. Burada B_s^2 zemin yansımalarından gelen katkıyı, B_m^2 ise düzeltilmiş yarı genişlik olarak tanımlanır. Yine pikin başlangıç açısı θ_1 ve bitiş açısı θ_2 üzerinden Bragg yasası tekrar yazılırsa;

$$2dsin\theta_1 = (m+1)\lambda \tag{2.5}$$

$$2dsin\theta_2 = (m-1)\lambda \tag{2.6}$$

Eşitlikleri elde edilir. Eşitlik 2.5'den 2.6 çıkarılır ve trigonometrik dönüşüm formülü kullanırsa;

$$d(\sin\theta_1 - \sin\theta_2) = \lambda \tag{2.7}$$

$$2dsin(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2})\cos(\frac{\theta_1 + \theta_2}{2}) = \lambda$$
(2.8)

Denklemine ulaşılır. Burada Bragg açısı $\theta_B = \frac{\theta_1 + \theta_2}{2}, \quad B = \theta_1 - \theta_2$ olarak tanımlandığında ve sin $(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}) \approx \frac{\theta_1 - \theta_2}{2}$ küçük açı yaklaşıklığı kullanılırsa;

$$d = \frac{0.9\lambda}{B\cos\theta_B} \text{ (Scherrer-Warren Formülü)}$$
(2.9)

Scherrer-Warren formülü elde edilir. Burada λ kullanılan x-ışını dalga boyu, θ_B Bragg açısı ve d oratalama kristal boyutu olarak verilir. Bu formül çok küçük toz kristallerin kırınım pik genişliğini ölçerek onların kristal boyutunu belirlemek için kullanılır. Formülde kullanılan 0.9 sabiti kristalin şekli, kalınlığı ve türü gibi fiziksel parametrelere bağlı olarak değişebilir [76, 77].

Diğer taraftan incelenen kristalin komşu iki düzlem arası mesafe, miller indisleri ve örgü sabitini içeren bir ifade ile hesaplanır. Miller indisleri *hkl* ve örgü sabitleri a, b ve c olmak üzere kübik ve tetragonal kristal sistemleri için örgü düzlemleri arası mesafe;

$$\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2)}{a^2}$$
 (Kübik sistem) (2.10)

$$\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2 + k^2)}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$
 (Tetragonal sistem) (2.11)

Eşitlikleri ile bulunabilir. Örneğin kübik sistem için Scherrer formülünden ortalama kristal boyutu hesaplanıp (2.10) eşitliğinde yerine yazılırsa, kübik fazın birim hücre parametresi bulunabilir. X-ışını difraksiyon yöntemiyle oluşturulan kırınım deseni üzerindeki pikler kristal yapının parmak izleri olarak nitelendirilebilir. Kristal yapıdaki element, molekül veya bileşiklerin saf kırınım desenleri, uluslararası kırınım veri merkezi (ICDD) sistemine kayıtlı bir kart numarasına sahiptir. Dolayısıyla analiz edilen kristal malzemelerin yapısal karakterizasyonu ve faz yapısı ICDD veri sistemi referans alınarak gerçekleştirilir [77, 78, 79]. Örneğin Şekil 2.9'da saf kübik δ-Bi₂O₃ fazının ICDD veri tabanına göre olması gereken kırınım deseni verilmiştir.



Şekil 2.9. Kübik δ-Bi₂O₃ fazının ICDD veri dosyasına göre kırınım deseni

Bu çalışmada, hazırlanan $(Bi_2O_3)_{1-x-y-z-t}$ $(Er_2O_3)_x$ $(Eu_2O_3)_y$ $(Gd_2O_3)_z$ $(Ho_2O_3)_t$ beşli heterojen karışımların yapısal karakterizasyonu Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde bulunan Bruker AXS D8 Advance Model x-ışını difraksiyon cihazı ile gerçekleştirildi. Bu cihaz sisteminde x-ışını kaynağı olarak bakır, molibden veya krom tüpler kullanılabilmektedir. X-ışını kaynağından çıkan Cu-K α xışını dalga boyu yaklaşık 1.54 Å olarak seçildi. Bu dalga boyunda elde edilen kırınım deseni piklerinin, diğer dalga boylarına göre daha yüksek şiddette pik oluşturduğu bilinmektedir. Dolayısıyla bu çalışmada hazırlanan toz kristallerin XRD analizleri bu dalga boyunda üretilen x-ışınları ile yapıldı. Tüm analizler θ-2θ tarama tekniği ile 0.002°/s tarama hızı seçilerek oda sıcaklığında gerçekleştirildi. Numune taraması yüzeye paralel konumdan başlayarak yüzeye dik konuma gelinceye kadar sürdürüldü. Sistemde difrakte olmuş ışınlar, sadyum iyonür (NaI) tipi sintilasyon dedektörü vasıtasıyla toplanmakta ve bir ara yüz kartı üzerinden veri bilgisayarına aktarılmaktadır. Dedektör tarafından yakalanan sinyaller şiddet eğrilerine dönüştürülerek kristalin kırınım deseni elde edilir. Birim hücre tipi, birim hücre parametresi, ortalama kristal boyutu, pik indislemesi gibi kristal yapı parametreleri Win-Index, X-powder gibi programlar ile saptanabilir [80]. Şekil 2.10'da Bruker AXS D8 Advance Model x-ışını tüpü ve gonyometresi verilmiştir.



Şekil 2.10. Bruker AXS D8 Advance model x-ışını tüpü ve gonyometresi

Tüm ölçümler x-ışınlarının zararlı etkilerinden korunmak adına kapalı bir kabin içerisinde gerçekleştirildi.

2.2. Diferansiyel Termal Analiz (DTA) Yöntemi

DTA sistemi, soy metal bir numune yuvası içerisine yerleştirilen katı formdaki malzemenin ısıtılması veya soğutulması sırasında göstereceği termal davranışların ortaya çıkarılması için kullanılan termo-analitik bir yöntemdir. Bu analiz tekniğinde, termal işlem boyunca referans sistem ile numune sıcaklığı arasındaki fark kaydedilir. Daha sonra bu termal işlem sonunda termogram diye de adlandırılan sıcaklığa bağlı

DTA eğrileri elde edilir. DTA eğrileri üzerinde oluşabilecek ani yükseliş veya azalışı simgeleyen pikler, malzeme içeresinde oluşabilecek her türlü reaksiyonların habercisi olabilir. Bu pikler literatürde tepkimelerin türüne göre, ekzotermik veya endotermik pik şeklinde adlandırılır. Malzeme içinde meydana gelen bu reaksiyonlar, olası bir faz geçişi veya kristal deformasyon, süblimleşme, buharlaşma, erime, kristalleşme gibi olaylara bağlı olarak oluşabilir. Şekil 2.11'de sıcaklığa bağlı DTA eğrileri üzerinde ani sıcaklık değişimine bağlı olarak ortaya çıkan ekzotermik ve endotermik piklerin oluşumu gösterilmiştir.



Şekil 2.11. Sıcaklığa bağlı DTA eğrileri üzerinde endotermik ve ekzotermik piklerin oluşumu

DTA analizi ile kristal malzemelerin örgü düzeni değişikliği olarak bilinen faz geçişi olayı ve faz geçişi sıcaklığı belirlenebilir. Analizin gerçekleştiği kabin içerisinde, çift taraflı ısıtma rezistansı kullanan bir fırın bulunmaktadır. Bu fırın sisteminin merkezine numune ile referans materyal belirli bir simetriye göre yerleştirilir. Numune, yuvasına yerleştirildikten sonra, biri referans sistemine diğeri de numuneye bağlanan iki adet termal çift (thermocouple) vasıtasıyla sıcaklık ölçümleri yapılır. DTA analizlerinde, yüksek sıcaklığa dayanıklı platinyum-rodyum alaşımı termal çiftler çok yaygın biçimde tercih edilmektedir. Termal çiftlerin seçimi, analizi yapılan numunenin maksimum analiz sıcaklık değerine göre belirlenir. Bununla birlikte, soy metalden yapılan termal çiftlerin bilinen en büyük avantajı, yüksek sıcaklığa dayanıklı olmasıdır. Ayrıca soy metallerin bilinen bir özelliği farklı malzeme grupları ile kimyasal reaksiyon vermemesidir. Bu durum numune sıcaklığının ölçümünde dikkate alınması gereken en önemli kriterlerden biridir [81, 82]. Şekil 2.12'de DTA analizi yapılan kabin sisteminde bulunan materyallerin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.12. DTA sistemi çalışma mekanizması

Analiz mekanizmasında yer alan diğer bir bileşen, numune tutucu sistemidir. Numune tutucu olarak nikel veya paslanmaz çelik çok yaygın olarak tercih edilmektedir. Bu malzemelerin tercih edilme sebebi, numune ile hiçbir şeklide reaksiyon vermemesi ve yüksek sıcaklık ortamından etkilenmemesi gösterilebilir. Ancak metal tutucuların yüksek termal iletkenliği ölçülen sıcaklık farkında küçük sapmalara sebep olabilir. Bundan dolayı numune tutucu olarak, nikel ve paslanmaz çelik sistemlerinin görevini üstlenen ve erime noktası oldukça yüksek alümina soy metal kullanılır.

DTA analizinin nicel değerlendirmesi, numune ve referans sistemi arasındaki sıcaklık farkı ile iç enerjideki azalışı veya artışı ifade eden entalpi değişiminden yola çıkarak yapılır. Eğer entalpi değişimi negatif ise malzemede ekzotermik bir tepkimenin, pozitif ise endotermik tepkimenin oluştuğu anlaşılır. Numunenin sıcaklığında gerçekleşen küçük dalgalanmalar enerji değeri açısından μ V mertebesinde ifade edilir. DTA analizlerinde uyulması gereken diğer bir husus ise, ısıtma hassasiyetinin analiz amaçlarına göre ayarlanmasıdır. Örneğin dakikada 0.5 °C gibi sıcaklık artış yavaş ısıtma olarak nitelendirilir. Böyle bir ısıtma işleminde, referans sistemi ile numune sıcaklığı arasındaki fark azalır. Dolayısıyla oluşabilecek endotermik veya ekzotermik piklerin keskinliği azalarak daha yayvan hale gelir. Öte yandan hızlı ısıtma oranında ise pik şiddeti daha keskin olacak ve yorumlanması gereken detaylar kaybolacaktır. Tüm bu gözlemler sonucunda, DTA analizlerinde tercih edilen ısıtma oranı dakikada 8 °C ile 15 °C aralığında olacak biçimde ayarlanmalıdır. Bu çalışmada sıcaklığa bağlı DTA analizlerinde uygulanacak ısıtma hızı 10 °C/dk olacak biçimde ayarlanacaktır [83, 84].

DTA eğrileri üzerinde parçacık boyutunun etkisi de birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir. Bu çalışmaların sonucunda daha ince parçacık boyutundaki örneklerin yüksek pik şiddetine sahip olduğu gösterilmiştir. Öte yandan DTA analizinin yapıldığı kabin atmosferi de ölçüm hassasiyeti açısından önemli görülebilir. Bu konu üzerine yapılan araştırmalardan biri fırın atmosferinin vakum ortamına dönüştürülmesidir. Ancak vakum ortamında yapılan ölçümlerde faz geçişlerinden kaynaklanan endotermik piklerin kaybolduğu veya çok az bir şiddet içerdiği görülmüştür. Bu nedenle incelenen materyalin farklı özelliklerini açığa çıkarmak için farklı atmosfer koşulları uygulanması gerektiği sonucuna varılabilir. Diğer bir sistem elemanı olan ısıtma fırınları, seramik elyaf malzemelerle yalıtılmıştır. Bu fırınlar yatay veya dikey ısıtma pozisyonuna göre ısıtma işlemini gerçekleştirebilir. Bu ısıtma işlemi için, yüksek termal iletkenliğe sahip nikel-krom veya platinyum malzemeler tercih edilmektedir. Diğer bir dikkat edilmesi gereken nokta ise numune ve referans sistemine monte edilen sıcaklık sensörünün indüklenme sorunudur. Bu sorunu azaltmak için, elektriksel açıdan nötralize edilmiş altı adet bobin sistemi simetrik olarak sisteme yerleştirilmektedir [84, 85].

Bu çalışmada nano-(Bi₂O₃)_{1-x-y-z-t} (Er₂O₃)_x (Eu₂O₃)_y (Gd₂O₃)_z (Ho₂O₃)_t beşli heterojen karışımların DTA analizleri, oda sıcaklığından 1000 °C değerine kadar 10 °C/dk sıcaklık artış oranı ile yapıldı. Oluşturulan DTA eğrileri üzerinde endotermik veya ekzotermik piklerin varlığı ve bunların olası bir faz geçişi ile ilişkisi araştırıldı.

2.3. Termogravimetrik Analiz (TGA) Yöntemi

TGA analiz yöntemi, kontrollü bir ısıtma sisteminde sıcaklığa bağlı olarak malzemenin kütle değişimini incelemektedir. Isıtılan veya soğutulan bir malzemenin ağırlığında meydana gelebilecek değişimler birçok sebepten kaynaklanabilir. Örneğin malzemede ısıtmaya bağlı olarak, buharlaşma, süblimleşme, oksitlenme gibi fiziksel ve kimyasal değişimler malzemenin kütle kaybına sebep olabilir. TGA analizleri DTA sistemi içerisine yerleştirilen mekanik bir sistem vasıtasıyla aynı sıcaklık artış oranında eş zamanlı olarak yapılır.

Tıpkı DTA sistemi gibi analiz edilecek malzeme numune yuvası içerisine yerleştirilir. Bu numune yuvasının hemen altına yerleştirilen hassas bir terazi yardımıyla numunenin sıcaklığa bağlı ağırlık değişimleri hassas biçimde ölçülür. İsitma ve soğutma işlemi boyunca bir monitöre bağlanan bu hassas terazi her bir sıcaklık adımında kütle artışı veya azalışını ölçer. TGA analizi yapılacak numunenin yüzeyi ölçüm hassasiyeti açısından her türlü kirletici unsurdan arındırılmalıdır. Yüzey temizleme işlemi için, kimyasal olarak reaktif olmayan soy gazlar kullanılabilir. TGA eğrileri, malzemenin termal kararlılığı ve numune içerisinde meydana gelebilecek kimyasal reaksiyonların kinetiği hakkında bilgi verebilir. Genellikle bir numunede sıcaklık artışıyla birlikte kütle veya ağırlık azalışının sebepleri arasında, kimyasal bağların kırılmasına bağlı olarak dekompozisyon, uçucu elementlerin veya moleküllerin buharlaşması gösterilebilir. Bununla birlikte, ölçüm sistemindeki atmosfer gazıyla numune arasındaki kimyasal reaksiyonlara bağlı kütle kayıpları da yaşanabilir. Diğer taraftan bazı TGA analizlerinde numunenin ağırlığında artış olduğu görülmüştür. Bunun sebebi olarak ölçüm atmosferindeki gazın numune yüzeyinde oksidasyon tepkimesine yol açması gösterilir [86, 87]. Şekil 2.13'de DTA sistemine verleştirilen TGA analiz sisteminin çalışma mekaniği şematik olarak verilmiştir.



Şekil 2.13. TGA sisteminin çalışma mekanizması

TGA analizinde kullanılan ağırlık denge kontrol sistemi, iki fotodiyot içeren bir mekanizma üzerine kurulmuştur. Bu fotodiyot sistemi ise sıfır denge noktası prensibine göre çalışır. Bir ağırlık kaybı veya azalışı sırasında fotodiyotların birinde parlayan ışığın şiddeti diğerine göre azalır veya artabilir. Bu şiddet farkını sıfırlamak veya tekrar sıfır noktasına ulaşmak için kontrollü akım verilir. Bu akım değeri kütle kaybının ölçüsü ile orantılı olacak şekilde monitöre aktarılır ve TGA eğrileri oluşturulur [88].

Bu çalışmada hazırlanan $(Bi_2O_3)_{1-x-y-z-t}$ $(Er_2O_3)_x$ $(Eu_2O_3)_y$ $(Gd_2O_3)_z$ $(Ho_2O_3)_t$ beşli heterojen karışımların sıcaklığa bağlı TGA ve DTA analizleri, Erciyes Üniversitesi Teknoloji ve Araştırma Merkezi'nde bulunan Perkin Elmer Diamond model DTA/TGA analiz cihazı ile gerçekleştirildi. Analiz sonucunda elde edilen TGA eğrilerinde, kütle kayıpları µg mertebesinde yüzdelik değişim oranı şeklinde sunulacaktır [89]. Şekil 2.14'de TGA analizi için kullanılan cihaz sistemi verilmiştir.



Şekil 2.14. Perkin Elmer Diamond marka DTA/TGA ölçüm sistemi

2.4. Dört Nokta Elektriksel İletkenlik Ölçüm Tekniği (4-PPT)

2.4.1. İletkenlik Türleri

Doğada bulunan maddeler elektriksel iletkenlik davranışlarına göre iletken, yarı iletken ve yalıtkan olmak üzere üç sınıfa ayrılır. Bununla birlikte, atom çekirdeği ile etkileşimde bulunan elektronlar valans bandını, serbest hale geçen elektronlar ise iletim bandını oluşturur. Valans bandında yer alan bir elektronun iletim bandına geçmesi için aşması gereken enerji bariyeri, aktivasyon enerjisi olarak adlandırılır. Aktivasyon

enerjisi, iletim bandı ile valans bandı arasındaki enerji farkını simgeleyen bant aralığı olarak da nitelenebilir. Şekil 2.15'de doğada bulunan maddelerin bant yapısına göre sınıflara ayrılması gösterilmiştir.



Şekil 2.15. Malzemelerin bant yapısına göre sınıflandırılması

İletken malzemeler, belirli bir potansiyel fark altında elektrik akımı oluştururlar. Bununla birlikte iletken bir malzemeye ait atomun en dış orbitalini işgal eden elektronlar çok zayıf bağlanma enerjisine sahiptirler. En küçük dış bir etki ile atomdaki bu zayıf bağlı elektronlar kazandıkları enerji ile iletim bandına geçerler. İletim bandına geçen elektronlar dış bir elektrik alan varlığında, elektrik alana zıt yönde bir yol izleyerek malzeme içinde hareket edecektir. Bu hareketi esnasında yolu üzerindeki atom gruplarıyla etkileşime girerek saçılmalara uğrayabilir. Malzeme içinde olası tüm çarpışmalar elektronun madde içinde alması gereken yolu uzatabilir. Örgü içinde elektron hareketini zorlaştırıcı tüm etkileşimler malzemenin iç direnci olarak tanımlanır ve ρ ile gösterilir. İç direnç, mutlak sıcaklıkta yalnızca örgü kusurlarının bir sonucu olarak oluşsa da, sıcaklık artışıyla birlikte örgü titreşimlerinin de katkısını içerir [90, 91, 92].

Diğer taraftan elektrik akımı, iletkenin kesitinden birim zamanda geçen yük sayısı olarak nitelendirilir. Çoğu iletken malzemelerde, uygulanan gerilim ile akım arasında doğrusal bir ilişkinin olduğu bilinmektedir. Ohm yasası olarak bilinen bu ilişkiye göre, sabit sıcaklıkta ölçülen gerilim değerinin akıma oranı malzemenin direncini verir. Şekil 2.16'da bir iletkenin kesitinden geçen akım, akım yoğunluğu ve iletken içerisinde oluşan elektrik alanın yönelimleri gösterilmiştir.



Şekil 2.16. Bir iletken boyunca elektrik alanda elektronların hareketi ve akım yoğunluğu

Bir iletkenden geçen elektrik akımı, o iletkenin kesit alanından birim zamanda geçen yüklerin sayısıyla orantılı olduğu bilinmektedir. Kesit alanı A olan bir iletkenin Δt süresi boyunca gittiği yol Δx ve iletken içerisindeki yük yoğunluğu $n = \frac{N}{V}$ olmak üzere, iletkenin kesitinden geçen yüklerin sayısı;

$$N = nV = nA\Delta x \tag{2.12}$$

ile verilir. İletken kesitinden birim zamanda geçen yük akımı vereceğinden;

$$I = \frac{Ne}{\Delta t} = \frac{nA\Delta xe}{\Delta t} = nevA \qquad (v = \frac{\Delta x}{\Delta t})$$
(2.13)

ifadesine ulaşılabilir. Buradan akım yoğunluğu (J) için bir bağıntı yazılabilir.

$$\vec{J} = \frac{I}{A} = \frac{ne\vec{v}A}{A} = ne\vec{v}$$
(2.14)

Akım yoğunluğu her zaman elektrik alan vektörü ile aynı yönde olmaya zorlanır. Bununla birlikte elektronlar dış bir alan varlığında hissedeceği kuvvet eşitliği, Newton'un ikinci hareket kanuna göre yazılabilir.

$$\vec{F} = m\vec{a} = e\vec{E} \tag{2.15}$$

Burada elektronun örgü içinde kazanacağı anlık ivmenin diferanasiyel eşitlik formunda yazarak, sürüklenme hızı için bir bağıntı türetilebilir.

$$m\frac{d\vec{v}}{dt} = e\vec{E}$$
(2.16)

$$\overrightarrow{v_s} = \frac{e\vec{E}}{m} \int_0^\tau dt = \frac{e\vec{E}\tau}{m}$$
(2.17)

Bu eşitlikte τ , elektronlar örgü içinde çarpışmadan gittikleri zaman olarak tanımlanır. Sürüklenme hızı eşitlik 2.14'de yerine yazıldığında;

$$\vec{J} = \frac{ne^2\tau}{m}\vec{E} = \frac{1}{\rho}\vec{E} = \sigma\vec{E}$$
(2.18)

bağıntısı elde edilir. Burada σ , malzemenin elektriksel iletkenliği ve ρ ise malzemenin özdirenci olarak tanımlanır. Eşitlik (2.18), Ohm yasasının mikroskobik ölçekte yazılmış özel bir hali olarak bilinir. Bu eşitlik bize, iletken içerisinde oluşan elektrik alanı ile akım yoğunluğu arasında doğrusal bir ilişkinin olduğunu anlatır. Şimdi, iletken uçları arasındaki potansiyel fark $\Delta V = E \cdot l$ ve iletkenin akım yoğunluğu J = I/A eşitlik (2.18)'de yerine yazalım.

$$\frac{l}{A} = \rho^{-1} \frac{V}{l} \tag{2.19}$$

$$\Delta V = IR \qquad (R = \rho \frac{l}{A}) \tag{2.20}$$

Eşitlik (2.20) bize, iletken üzerinde dolaşan akım (I) ve iletken uçları arasındaki potansiyel fark (ΔV) arasında doğrusal bir ilişkinin olduğunu söyler. Bu ise Ohm yasasının makroskobik ölçekte tanımlanmış biçimidir. Ohm yasasına göre V-I grafiklerinin eğimi malzemenin saf direncini verir. Malzemenin direnci eşitlik (2.19)'de verilen parametrelere bağlı olarak hesaplanabilir. Ayrıca bir malzemenin özdirenç hesaplamaları yapılırken ortamın sıcaklığı, malzemenin geometrik şekli, kalınlığı, ölçüm yöntemi gibi değişkenler dikkate alınmalıdır [93].

Elektriksel iletkenlik, iletimi gerçekleştiren yük taşıyıcısının türüne göre iki sınıfta incelenebilir. Eğer malzeme, elektriksel iletim elektron veya holler (delik) ile sağlanıyorsa elektronik iletkenlik, iyonlar ile sağlanıyorsa iyonik iletkenlik karakterinde olduğu söylenebilir. Çoğu alkali metallerde yük taşıyıcıları elektronlar iken bazı yarı iletken malzeme sınıfında ise yük taşıyıcıları deşiklerdir. Elektronlar dış elektrik alan varlığında elektrik alana zıt yönde hareket ederken deşikler elektrik alan yönünde hareket ederler. Deşikler valans bandından iletim bandına geçen bir elektronun bıraktığı

pozitif yüklü boşluklar olarak tanımlanır. Örneğin yarı iletkenler, yük taşıyıcısı elektronlar olduğunda n-tipi, deşikler olduğunda ise p-tipi şeklinde iki farklı sınıfa ayrılabilir. Yarı iletkenlerin bu özelliği sebebiyle çoğu mikro yapı elektronik sistemlerde p-n eklemi yapısında kullanımı yaygındır. Özellikle bu teknolojinin yaygınlaşmasında öncülük eden transistörlerin yapısında vazgeçilmez bir parça olduğu söylenebilir [94, 95].

Diğer taraftan, elektronik iletkenlik sergileyen malzemelerin iletkenliklerinin sıcaklık değişiminden etkilendiği bilinmektedir. Metallerin direnci sıcaklık artışıyla birlikte arttığı, yarıiletkenlerin ise metallerin aksine azaldığı gözlenmiştir. Buna en güzel örnek tüm yarı iletkenlerin oda sıcaklığında yalıtkan karakteri sergilemesi gösterilebilir.

2.4.2. Katılarda İyonik İletkenlik

Kristal bir malzemede örgü noktalarında bulunan katyon veya anyonlar sıcaklık gibi dış bir etki ile kinetik enerji kazanırlar. Bu enerji onları belirli bir eşik enerjisinin üstüne çıkardığında elektriksel açıdan dengeye ulaşmak için kendisine en yakın komşu boş iyon merkezlerine zıplayarak iletim başlatırlar. Diğer bir deyişle mobil yük taşıyıcısı olan anyonlar veya katyonlar, örgü uzayında bulundukları konumları terk ederek boş iyon merkezlerine doğru difüzyon gerçekleştirir. Söz konusu bu difüzyon yolları ise kristal kusuru olarak tasvirlenen boş iyon merkezlerinin sayısı ile yakından ilişkilidir. İdeal bir kristal en az seviyede kusur yoğunluğuna sahip sistemler olarak tanımlanır. Bu kristallerin kusur yoğunluğunun çok az olması iyonik iletkenliği olumsuz yönde etkilediği düşünülür. Bu açıdan bakıldığında, kristal bir malzemenin iyon iletkenlik ve difüzyon mekanizması üzerinde önemli bir etkiye sahip olan örgü kusurlarının niteliği ve niceliği iyi bir şekilde analiz edilmelidir [96].

Literatürde en yaygın olarak bilinen örgü kusurları, nokta kusurlar olarak da bilinen Frenkel ve Schottky kusurlarıdır. Frenkel kusuru barındıran kristal örgüde, toplam anyon veya katyon sayısında bir değişim olmadığı, dolayısıyla kristal malzemenin elektriksel olarak nötr kalmaktadır. Katyon atomlarının elektron sayısı anyon atomlarından daha az olması sebebiyle bu tür atom grupları ara bölgelerde çiftler şeklinde bulunabilir. Bu çiftlenim mekanizmasına göre örgü sisteminde yerini kaybeden bir katyon ara bölgelere geçtiği için örgüde hem bir katyon boşluğu hem de ara bölge kusuru oluşur.

Diğer bir kristal örgü kusuru olan Schottky kusurunda ise örgü sisteminde oluşabilecek herhangi bir anyon boşluğuna karşılık katyon boşluğu meydana gelir. Tıpkı Frenkel kusurunda olduğu gibi Schottky kusur tipinde de kristal örgü elektriksel açıdan nötr kalmaktadır. Şekil 2.17'de Frenkel ve Schottky kusurları iki boyutlu kristal örgü sisteminde şematik olarak gösterilmiştir. Diğer kristal örgü kusurları arasında ise çizgi kusurları (dislokasyon), düzlem kusurları, vida kusurları, safsızlık kusurları yer alır.



Şekil 2.17. Frenkel ve Schottky nokta kusurlarının oluşumu

Örgü kusuru barındıran kristallerde iyon difüzyon mekanizması boş iyon merkezlerinin yerleşimi ve konsantrasyonu tarafından belirlenir. Jacobs ve Mac Donaill çok iyi bir iyon iletkeni olan kübik δ -Bi₂O₃ kristalinin oksijen iyon difüzyon mekanizması üzerine araştırmalar yaptılar. Onlar örgüdeki atomlar arasındaki uzaklığın bir fonksiyonu olarak bir potansiyel bağıntısı türettiler.

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} + A. e^{\left(-\frac{r}{\rho}\right)} + B. e^{\left(-\frac{r}{\sigma}\right)} - \frac{C}{r^6}$$
(2.21)

Burada ilk terim örgüdeki iki iyon arasındaki Coulomb etkileşimini hesaba katmak için eklendi. Diğer terimler ise kısa ölçekli etkileşimlerin örgü potansiyeline katkısını içerir. Burada A ve B katsayıları iyonlar arasındaki kısa mesafede oluşan itici kuvvetlerin

oluşturduğu etkileşimlerin bir ölçüsü olarak verilir. İtici etkileşimleri karakterize etmek için ρ ve σ sabitleri potansiyel denklemine eklenmiştir. Öte yandan denklemdeki son terim ise örgüde oluşan dipollerin çekici etkileşimlerini hesaba katmak için eklenmiştir [97, 98].

Diğer taraftan örgüdeki katyon kutuplanabilirliğinin iyon difüzyon mekanizması üzerinde etkisi olduğu düşünülmektedir. İyon kutuplanabilirliği Dick, B.G. ve Overhauser, A.W. Tarafından öne sürülen kabuk modeli ile hesaplanmaktadır. Kabuk modelinde merkezde bir çekirdek ve çekirdek etrafında harmonik salınıcı frekansı ile birbirine bağlı belli sayıdaki elektronların yerleştiği yörüngeler bulunur. Kübik δ -Bi₂O₃ birim hücresinde dört adet Bi atomu ve altı adet oksijen atomu bulunur. Hâlbuki fcc birim hücresinde sekiz oksijen atomu olması gerekir. Dolayısıyla oksijen alt örgüsünde iki adet oksijen iyon merkezinin boş olduğu sonucuna varılabilir. Bu açıdan düşünüldüğünde oksijen iyon difüzyonunun boş iyon merkezleri doğrultusunda şekilleneceği söylenebilir. Öte yandan oksijen iyon difüzyonu, mobil iyonların ortalama bir zamanda yaptıkları yer değiştirme sayısının kare ortalaması olarak yazılabilir. Başlangıçta belirli bir noktaya göre r_0 konumunda bulunan N tane oksijen iyonu, belirli bir zaman geçtikten sonra konumu r_t ile verilir. Dolayısıyla yerdeğiştirmenin kare ortalaması (MSD) aşağıdaki eşitikle verilebilir.

$$MSD = \frac{\sum (r_t - r_0)^2}{N}$$
 (2.22)

Difüzyon katsayısı ise eşitlik (2.22)'de verilen MSD değerinin birim hücredeki altı oksijen atomu için geçen süreye oranlanması ile elde edilir.

$$D = \frac{\sum (r_t - r_0)^2}{N.6t}$$
(2.23)

Eğer lantanitler katkı olarak kullanılırsa, örgü farklı karakterlere sahip kutuplanma biçimlerini barındıracaktır. Dolayısıyla bu durum oksijen difüzyon mekanizması yeniden şekillendirerek malzemenin iyon iletkenliğini etkileyecektir. Bununla birlikte sıcaklık artışının oksijen iyon difüzyon mekanizması ve malzemenin iyon iletkenliği üzerindeki etkileri Arrhenius eşitliği ile verilir [98, 99].

2.4.3. Arrhenius Eşitliği

Arrhenius eşitliği, fizik ve kimyada reaksiyon oranının sıcaklığa bağlılığını gösteren bir formül olarak Alman fizikçi Svante Arrhenius tarafından 1889'da öne sürülmüştür. Ayrıca bu denklem kimyasal reaksiyonların hızını saptamasının yanı sıra malzemenin iletkenlik aktivasyon enerjisini hesaplamak için de kullanılır. Aktivasyon enerjisi malzeme içerisindeki bir iyonun komşu iyon merkezlerine hareket etmesi için aşması gereken bir enerji bariyeri olarak tanımlanabilir. Bu enerji bariyerinin niceliği malzemenin kristal örgü tipi, boş iyon merkezlerinin konsantrasyonu, iyon difüzyon karakteri ve diğer yapısal değişkenler tarafından belirlenir. Ayrıca kristal örgü simetrisinin değişmemesi koşulu ile birim hücrede meydana gelebilecek düzendüzensizlik geçişleri aktivasyon enerji karakterinin değişmesine yol açabilir. Bununla birlikte ısıtma işlemi uygulanan bir malzemede, sıcaklığın mertebesine göre aktivasyon enerjisini aşan parçacıkların sayısı değişebilir. Bu durum sıcaklık artışıyla belirli bir kinetik enerji kazanan iyonların sahip oldukları enerji değeri aktivasyon enerjisini geçmesiyle yaşanabilir (Şekil 2.18) [100].



Şekil 2.18. Yüksek ve düşük sıcaklıkta aktivasyon enerji engelini aşan iyonların sayısal dağılımının şematik gösterimi

Şekilde görülen ΔE terimi termodinamik bir nicelik olup tepkime öncesi ve sonrası net enerji farkı olarak bilinir. Sağdaki şekilde görüldüğü üzere, düşük sıcaklıkta aktivasyon enerjisini aşan parçacıkların sayısı yüksek sıcaklığa göre düşüktür. Bununla birlikte örgü içinde birim zamanda gerçekleşen çarpışma sayısı, çarpışmaların doğru yönelime sahip olmasını ifade eden çarpışma kesri ve aktivasyon enerjisine eşit veya daha fazla enerjiye sahip olan moleküllerin yaptıkları çarpışmalar dikkate alındığında Arrhenius eşitliği;

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$
(2.24)

ile verilir. Burada "k" reaksiyon oranını," A" sabit değer, " E_a " aktivasyon enerjisi ve "R" Rydberg sabiti olarak verilir. Eşitlikten de görülebildiği gibi sıcaklık artışı ile birlikte k değerinin arttığı söylenebilir.

Öte yandan bu eşsiz deneysel denklem, iyon difüzyon katsayısının sıcaklığa bağlılığını saptamada, kristal örgüdeki iyon boşluk konsantrasyonunu belirlemede ve termal olarak indüklenmiş diğer sistemlerin incelenmesinde de kullanılır. Arrhenius eşitliği katı elektrolit sistemlerin sahip olduğu iyon difüzyon mekanizması ve sıcaklığa bağlı iyon iletkenliğinin gözlenmesinin yanında aktivasyon enerji hesaplamalarında da kullanılır. Burada eşitlik (2.25)'e benzer şekilde elektriksel iletkenliğin sıcaklığa bağlı değişimi yazılabilir.

$$\sigma_i = \sigma_0 e^{-\frac{E_a}{kT}} \tag{2.25}$$

Burada " σ_i " herhangi bir sıcaklık değerindeki iletkenlik, "k" Boltzmann sabiti, " E_a " aktivasyon enerjisi ve " σ_0 " mutlak sıcaklıktaki iletkenlik değeridir. Bu eşitliğin sağ ve sol taraflarına logaritma fonksiyonu uygulandığında;

$$ln\sigma_i = ln\sigma_0 - \frac{E_a}{kT}$$
(2.26)

ifadesi elde edilir. Bu eşitliğe de logaritmanın bilinen kurallarından fark işlemi uygulandığında eşitlik;

$$\ln\left(\frac{\sigma_i}{\sigma_0}\right) = -\frac{E_a}{kT} \tag{2.27}$$

ifadesine dönüşmektedir. Bu eşitlikten yola çıkarak, sıcaklığa karşı iletkenliğin logaritma grafikleri oluşturulduğunda, iletkenliğin doğrusal (lineer) şekilde değiştiği gözlenmiştir (Şekil 2.19).



Şekil 2.19. Arrhenius eşitliğine göre elektriksel iletkenliğin sıcaklığa bağlı değişimi

Bu eşitliğe göre sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenliğin logaritmik değişim grafiği doğrusal olmalıdır. Bu grafik üzerinde, sıcaklığı kelvin cinsinden alıp eğim hesabı yaptığımızda malzemenin aktivasyon enerjisini eV olarak elde etmiş oluruz [101]. Aktivasyon enerjisi, ısıtılan kristal bir malzemenin örgü uzayını oluşturan dolu iyon merkezlerindeki herhangi bir anyon veya katyonun, örgüdeki boş iyon merkezlerine doğru zıplaması için gerekli en küçük enerji miktarı olarak tanımlanmıştı. Bu enerji değerinden daha yüksek enerjiye sahip iyonlar, mobil yük taşıyıcıları olarak boş iyon merkezlerine difüzyon olayını gerçekleştirir. Aktivasyon enerjisini hesaplamak için yukarıda bahsedilen eğim alma işlemi ile yapılır. Bununla birlikte grafik üzerindeki iki farklı sıcaklık değeri için Arrhenius eşitliğinin her iki tarafına logaritma işlemi uygulandığında;

$$\ln(\sigma_1) = -\frac{E_a}{kT_1} \tag{2.28}$$

$$\ln(\sigma_2) = -\frac{E_a}{kT_2} \tag{2.29}$$

Eşitlikleri elde edilir. Bu iki denklem taraf tarafa çıkarılır ve düzenlenirse;

$$\ln\left(\frac{\sigma_2}{\sigma_1}\right) = -\frac{E_a}{k} \left(\frac{1000}{T_1} - \frac{1000}{T_2}\right)$$
(2.30)

$$E_a = -k \frac{\ln\left(\frac{\sigma_2}{\sigma_1}\right)}{\left(\frac{1000}{T_1} - \frac{1000}{T_2}\right)}$$
(2.31)

ifadesine ulaşılır. Burada $k = 8.167 \times 10^{-5} eV. K^{-1}$ ve sıcaklık kelvin cinsinden alındığında aktivasyon enerjisi eV olarak elde edilebilir. Bu hesaplama işlemi sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik grafiklerinden yapılacak eğim hesabıyla eşdeğerdir. Bu çalışmada aktivasyon enerji hesaplamaları iletkenlik grafikleri üzerinden eğim hesabıyla yapılacaktır.

2.4.4. Özdirenç Hesaplaması

Özdirenç bir maddenin karakteristik bir özelliği olup maddenin içyapısı, sıcaklığı ve geometrik şekline fonksiyonel olarak bağlıdır. Madde içerisinde serbest dolanan elektronlar veya yük taşıyıcı iyonlar kristal örgü içeresinde hareket ederken yolları üzerinde bulunan atom gruplarından saçılmalara uğrar. Elastik veya elastik olmayan bu saçılmaların her biri yük taşıyıcıların örgü içerisinde katetmesi gereken yolun uzamasına yol açar. Atomik ölçekte meydana gelen bu saçılmaların sayısı ve şiddeti, sıcaklık veya basınç gibi dış etkenlere bağlı olarak değişebilir. Örneğin metal malzemelerin özdirenci sıcaklıkla birlikte artarken yarı iletkenlerde ise durum tam tersi seyretmektedir. Bir malzemenin öz direnci, elektrik alan ve akım yoğunluğu cinsinden;

$$\rho = \frac{E}{J} \tag{2.32}$$

Şeklinde ifade edilebilir. Özdirenç hesaplaması yapılırken malzemenin geometrik yapısı (kalınlığı, şekli, uzunluğu vb.) ve elektriksel iletkenlik ölçüm tekniği göz önünde bulundurulmalıdır. Bununla birlikte, geometrik özdirenç düzeltme faktörü özdirenç hesaplamasında dikkate alınması gereken diğer bir parametredir. Dolayısıyla bu parametre, elektriksel iletkenlik ölçümlerinden önce hesaplanıp özdirenç denklemine ilave edilmelidir. Öte yandan bu düzeltme faktörü ayrıca ölçüm için kullanılan tellerin numune yüzeyi üzerindeki pozisyonuna da bağlıdır [102]. Özdirenç hesaplama teknikleri arasında en yaygın olanı dört nokta elektriksel iletkenlik ölçüm tekniğidir. Bu ölçüm tekniğinde, numune yüzeyine eşit aralıklarla dört iletken tel temas ettirilir. Bu tellerden ikisi numuneye gerilim uygularken diğer ikisi uygulanan gerilim altında numune üzerinde oluşan elektrik akımını ölçer (Şekil 2.20).

Akım ve gerilim ölçümleri farklı kanallar üzerinden yapılması özdirencin hassas şekilde hesaplanmasında oldukça önemlidir. Örneğin iki nokta elektriksel ölçüm tekniğinde

akım ve gerilim aynı kanal üzerinden ölçüldüğü için numunenin gerçek özdirenci yüksek hassasiyetle ölçülememektedir. Ancak dört nokta iletkenlik ölçüm tekniğinde ölçülen öz direnç sadece numuneye ait olup ölçüm sisteminden kaynaklı ek dirençleri içermemektedir (Şekil 2.20).



Şekil 2.20. 4-Nokta elektriksel iletkenlik ölçüm tekniği

Akım ve gerilim farklı kanallar üzerinden ölçüldüğünde ve numune fiziksel yapısına bağlı geometrik özdirenç düzeltme faktörü (G) hesaplandığında, malzemenin direnci;

$$\mathbf{R} = \frac{V}{I}G\tag{2.33}$$

şekline dönüşür. Literatürde yapılan araştırmalara göre geometrik özdirenç düzeltme faktörü, numunenin "t" kalınlığına, ölçüm tellerinin uçları arasındaki "s" mesafesine bağlı olarak değişebilir. Eğer bu iki değişken arasında " $t \gg 5.s$ " bağıntısı varsa kalın, " $t < \frac{s}{10}$ " ise numune ince olarak nitelendirilir. Numune kalınlığı ve uçlar arasındaki mesafenin yanı sıra, eğer numunenin şekli dairesel olduğunda numune yarıçapı da dikkate alınmalıdır. Numune çapı "d > 40.s" koşuluna uyuyorsa numune yüzeyi sonsuz geniş kabul edilir. İnce dairesel bir numunenin geometrik özdirenç düzeltme faktörü için istenen koşul " $\frac{t}{s} \ll 1$ " şeklindedir. Bu koşullanma altında numune yüzeyi sonlu genişliğe sahip ve "G" faktörü kalınlık, çap ve uçlar arası mesafenin fonksiyonu olarak;

$$\rho = \frac{V}{I}G = \frac{V}{I}\frac{\pi}{\ln 2} \cdot t \cdot F(\frac{d}{s})$$
(2.34)

şeklinde ifade edilebilir. Burada "F" fonksiyonu numune çapı ile uçlar arası mesafenin oransal değişimi ifade eden bir fonksiyondur. Bu fonksiyonun açık hali;

$$F\left(\frac{d}{s}\right) = \frac{1}{1+\eta} = \frac{ln2}{ln2+ln\left[\frac{\left(\frac{d}{s}\right)^2+3}{\left(\frac{d}{s}\right)^2-3}\right]}$$
(2.35)

ile verilir. Bu eşitlikte, numune çapı çok büyük değerde seçildiğinde fonksiyon limitinin 1'e yaklaştığı görülebilir. Bu hesaplamalar özdirenç denkleminde yerine konulduğunda numunenin özdirenci;

$$\rho = \frac{V}{I} \cdot \frac{\pi}{\ln 2} \frac{\ln 2}{\ln 2 + \ln \left[\frac{\left(\frac{d}{s}\right)^2 + 3}{\left(\frac{d}{s}\right)^2 - 3}\right]} = \frac{V}{I} \cdot \frac{\pi}{\ln 2 + \ln \left[\frac{\left(\frac{d}{s}\right)^2 + 3}{\left(\frac{d}{s}\right)^2 - 3}\right]}$$
(2.36)

şekline alır [103].

2.4.5. Elektriksel iletkenlik Ölçüm Mekanizması

Elektriksel iletkenlik ölçümleri için dairesel şekilde oluşturulan paletlerin her biri Erciyes Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü Elektriksel İletkenlik Ölçüm Laboratuvarı'nda bulunan 4-nokta elektriksel iletkenlik ölçüm sistemi ile yapılacaktır. Bütün ölçümler Nabertherm marka yüksek sıcaklık kül fırın içerisine yerleştirilmiş alümina kit düzeneğinde gerçekleştirilecektir (Şekil 2.21). Bu kit sistemi yüksek erime sıcaklığına (~ 2300 °C) sahip alümina malzemeden yapılmış mekanik bir sistemdir. Elektriksel iletkenlik ölçümü için hazırlanan dairesel formdaki palet numuneler 13 mm çapa ve 0.5 mm kalınlığa sahiptir. Kit sistemine yerleştirilen dairesel şekilli numunelerin yüzeyine temas ettirilen iletken teller arasındaki mesafe 0.2 cm olacak biçimde ayarlanır. Kit sistemi saat yönü veya tersinde döndürülerek düşey pozisyonda yukarı veya aşağı yönde hareket edebilmektedir. Bu ölçüm tekniği ile ölçümlerden kaynaklı ek dirençlerin hiçbiri hesaba katılmadan numunenin gerçek öz direnci elde edilebilir



Şekil 2.21. Elektriksel iletkenlik ölçümleri için kullanılan alümina kit sistemi

Öte yandan ölçüm için kullanılan teller sıcaklığa dayanıklı, yüksek saflık ve elektronik iletkenliğe sahip olmalıdır. Bu şartlara uygun olarak bu sistemlerde ölçüm için yüksek saflıkta platin tellerin kullanımı oldukça yaygındır. Bu çalışmada kullandığımız kit sisteminde akım ve gerilim ölçmek üzere kullanılan yüksek saflıktaki platin tellerin yarıçapı 0.5 mm şeklindedir [104].

Ölçümler için kullanacağımız fırınların dijital ekranı sayesinde istenilen sıcaklık noktasına belirli bir hız artış oranı ile ulaşılabilir. Bununla birlikte bu çalışmadaki kül fırın, sıcaklık artış hızı 10 °C/dk olacak biçimde ayarlandı. Öte yandan ölçümlerin yapıldığı fırınların içyapısı, yüksek sıcaklık ortamından etkilenmeyen elyaf malzeme ile kaplanmıştır (Şekil 2.22). Kül fırın içerisine karşılıklı biçimde yerleştirilen iki rezistans, ısıtma işlemi için kullanıldı. Diğer taraftan ölçüm boyunca numune sıcaklığını çok hassas biçimde belirleyebilmek için numuneye yakın bir konuma nikel-krom-alumel alaşımdan oluşan ve K-tipi diye adlandırılan termal çift (thermocouple) yerleştirilir. Ölçümler oda sıcaklığında başlayarak her 10 °C'de bir iletkenlik ölçümü yapılırken, termal çift vasıtasıyla da sıcaklık değeri eş zamanlı olarak ölçülür.



Şekil 2.22. Yüksek sıcaklık kül fırını ve alümina kit sistemi

Ölçüm için Keithley 2400 model DC güç kaynağı ve Keithley 2700 model multimetre kullanılır. Her bir cihazın ön panelinde bulunan dijital ekran sayesinde ölçüm değerlerine ilişkin bilgiler takip edilebilir. Numune yüzeyine gerilim uygulandıktan sonra elde edilen ölçüm verileri Keithley 7700 model tarayıcı kart vasıtasıyla bilgisayar sistemine aktarılır. Bu ölçüm sisteminde tüm verilerin kazanımı, toplanması ve aktarılması uzaktan veri kazanım (Data Acquisition) kontrol sistemi ile sağlanmaktadır. Bu kontrol sisteminde verilerin işlenmesi ve aktarılması Keithley 488.2 model arayüz kartı ve IEEE-488.2 kablo sistemi ile yapılmaktadır. Sistemde yer alan tüm elektronik cihazlar GPIB (General Purpose İnterface Bus) protokolüne uyacak şekilde tasarlanmıştır. Tarayıcı kart üzerinden veri akışının sağlanması için "Keithley Integra Up&Running" yazılımı kullanılmaktadır. Her bir ölçüm işleminde numuneye 10 kez 5.00 V gerilim uygulanır ve her bir uygulamada numune üzerinden geçen akımlar ölçülür. Ölçülen bu değerlerin aritmetik ortalaması alınarak bilgisayar sistemine veri olarak aktarılır [104, 105, 106]. Şekil 2.23'de dört nokta sisteminde veri kazanımı ve aktarımı için kullanılan elektronik aparatlar gösterilmiştir.



Şekil 2.23. Dört nokta iletkenlik ölçümü sisteminde kullanılan elektronik cihazlar

Ölçülen akım ve gerilim verileri ara yüzey kart vasıtasıyla bilgisayar kontrol sistemine aktarılır. Her bir sıcaklık değerine karşılık elektriksel iletkenlik ölçüm verileri özdirenç denkleminde yerine yazılır ve böylece numunenin o sıcaklıktaki özdirenci belirlenir. Daha sonra özdirenç değerinden numunenin iletkenliği bulunarak logaritması alınır. Elektriksel iletkenliğin sıcaklığa bağlı logaritmik değişimi Arrhenius eşitliğine uyacak biçimde doğrusal olacağı bilinmektedir. Bu grafikler üzerinde numunenin faz yapısı ve iletkenliği üzerine değerlendirme yapılabilir.

Bu çalışmada nano tanecik yapısına sahip seramik tozları atmosferik koşullarda katıhal reaksiyonları ile dairesel şekilli palet numunelere dönüştürülecektir. Daha sonra bu numunelerin dört nokta elektriksel iletkenlik ölçümleri yapılacaktır. Ayrıca sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik grafikleri üzerinden eğim hesabıyla her bir numunenin aktivasyon enerjileri belirlenecektir [107].

2.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

SEM analiz yönteminde, bir elektron tabancasıyla ivmelendirilmiş elektron demeti belirli bir kinetik enerji ile numune yüzeyine gönderilir. Elektron demeti yüzeye yakın bölgede bulunan atomlardan farklı yönelimde saçılmalara uğrayacaktır. Belirli açılarda saçılan bu elektronlar bir dedektör vasıtasıyla yakalanarak sinyal dönüştürücü bir bilgisayar sistemine aktarılır. Bu sinyaller toplanarak numune yüzeyinin bir haritası oluşturulabilir. Yüzey haritaları bize yüzey atom gruplarının dizilimi, taneciklerin birbirine bağlanma biçimi, tanecik sınır yapısı ve şekli, tanecik boyutu ile ilgili bilgiler sunabilir. Bununla birlikte atomlarla etkileşen elektron demetinin gönderdiği sinyaller

yüzeye yakın bölgede yerleşen atom gruplarının haritası ve türü hakkında bilgi verebilir. Elektronlar alan etkili tabanca (FEG) sisteminden yaklaşık 200 eV kinetik enerji ile ateşlenerek numune yüzeyine gönderilir. Yüksek hıza sahip bu elektronların numune yüzeyi üzerinde istenilen bölgeye odaklanması için elektromanyetik yoğunlaştırıcı mercek (condensed lens) ve objektif mercekler kullanılır. Daha sonra elektromanyetik bobinler sayesinde elektron demeti istenilen yön ve doğrultuda saptırılarak belirli bir bölge üzerinde tarama yapabilir.

Tarama olayı, odaklanan elektron demetinin yüzey atomları ile gerçekleştirdiği elastik veya elastik olmayan saçılmaların tümünü kapsayan bir süreçtir. Bunlardan en yaygın olanı inelastik çarpışmada, gelen elektron enerjisini etkileştiği yüzey atomunun elektronuna transfer eder. Böylece kinetik enerji kazanan elektron atomdan ayrılarak ikincil elektronların oluşması sağlanır. Söz konusu bu elektronlar, yüzeyin 10 nm derinliğinde bulunan atomlara ait olup koparıldıktan sonra yaklaşık 50 eV enerji ile saçılırlar. Bu saçılan ikincil elektronlar foto çoğaltıcı tüp yardımıyla toplanıp sinyaller elde edilir. Sinyaller ikincil elektronların harekete başladığı konum hakkında bilgi verdiğinden numunenin yüzey haritası elde edilmiş olur. Şekil 2.24'de SEM sisteminin çalışma prensibi şematik olarak gösterilmiştir [108].



Şekil 2.24. SEM analiz tekniğinde farklı yüzey tabakalarından saçılan elektronlar

Diğer bir saçılma türünde ise, elektron demeti yüzeye yakın bölgede bulunan atom gruplarıyla etkileştikten sonra geri saçılmaya uğramaktadır. Bu saçılma türü yüzeyin 300 nm derinliğinde bulunan atom gruplarıyla olur ve saçılan elektronların yüksek kinetik enerji taşıması sebebiyle foto çoğaltıcı tüp ile tespit edilmesi zorlaşır. Bundan dolayı bu saçılma türünde saçılan elektronların sinyallerini yakalamak için katıhal dedektörleri kullanılır. Bu detektörlerin temel çalışma prensibi saçılan elektronların indüklemiş olduğu elektrik akımını ölçerek veri toplamaktır. Daha sonra bu veriler ölçülen elektrik akımının şiddet dağılımına göre düzenlenmesiyle yüzey haritası oluşturulur. Ayrıca bu saçılma türünde yüksek atom numarasından saçılan elektronun enerjisi düşük atom numarasından saçılana göre daha yüksektir [109]. Şekil 2.25'de SEM cihazının çalışma mekanizması şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.25. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) çalışma mekanizması şematiği

Başka bir saçılma türünde ise, ivmelendirilmiş elektron demetinin malzeme yüzeyinin 1000 nm derinliğindeki atomları bombardıman etmesiyle karakteristik veya sürekli xışını spektrumunun oluşmasına yol açar. Karakteristik x-ışını, elektron bombardımanı sonucu hedef atomun yörüngelerinde dolanan bir elektronun kopması ve üst yörüngelerden bir elektronun boşalan yörüngeye geçiş yapmasıyla oluşur. Bu üretilen xışınlarının enerjisi keV mertebesindedir. Bu ışınlar Si (Li) dedektör vasıtasıyla toplanarak sinyal yükselticiye ve oradan da analizör yardımıyla kontrollü bilgisayar sistemine veri olarak aktarılır.

Hazırlanan numunelerin yüzey karakterizasyonu Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkez'inde bulunan Leo 440 model SEM cihazı ile yapılacaktır. Bu sistemde, elektron kaynağı olarak kullanılan elektron tabancasında tungsten filament kullanılır. Numune yüzeyi üzerine gönderilen elektron demetinin farklı mercek sistemleri aracılığıyla odaklanması sağlanır. Böylece istenilen bölgeye odaklanan elektron demeti yüzey atomları ile etkileşip ikincil elektron saçılması veya geri saçılma durumlarının oluşması sağlanır. Saçılan elektronların toplanması için özel elektron dedektörleri kullanılır. Ölçüm mekanizması beş eksenli motorize kartezyen sistemi ile çalışır. Bu yöntemle numunenin yüzey mikro yapısı, kristal tanecik boyutu, bağlanma şekli, tanecik boyutu ve farklı kristaloğrafik fazları görüntülenebilir [110].

2.6. Enerji Dağılımlı X-ışını Spektrometresi (EDX)

Öte yandan SEM sistemi içindeki geniş numune çemberi, Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopi (EDX) sistemini de içermektedir. EDX bir malzemenin kimyasal karakterizasyonu veya elemental analizini yapmak için kullanılan analitik bir yöntem olarak adlandırılır. Bu yöntemde numune üzerine x-ışınları gönderilerek malzeme içerisindeki her bir elementin analizi yapılabilmektedir. Her bir elementin atom grupları x-ışınlarıyla etkileştikten sonra elektromanyetik yayılım spektrumu üzerinde karakteristik pik oluşturur. X-ışını malzeme içerisindeki bir elementin atomları ile etkileştiğinde yörüngelerden birindeki elektronu uyarıp onu koparabilir. Daha sonra kararsız hale dönüşen atomun tekrar kararlı hale gelme sürecinde, daha üst yörüngeler arası bu geçiş sonucunda atomdan yayılan enerji x-ışınları şeklinde yayılabilir. Saçılan x-ışınları EDX dedektörleri vasıtasıyla toplanarak sinyallerinin tümü analitik olarak hesaplandıktan sonra elektromanyetik yayılım spektrumu üzerine pik verecek şekilde grafiklendirilir. Şekil 2.26'da EDX analizi sonucunda oluşturulmuş elektromanyetik yayılım spektrumu verilmiştir.



Şekil 2.26. EDX analizi ve elektromanyetik yayılım spektrumu

EDX analizi ile Berilyum (Be) ve Uranyum (U) arasında yer alan elementler için nitel (kalitatif) analiz yapılmaktadır. Bu analizler neticesinde taneciklerin sınır yapıları ve birbirine bağlanma biçimleri gözlenebilir. SEM ve EDX analizleri için numune hazırlama işleminde minitom (kesme) cihazı kullanılır. Bu cihaz ile birlikte numune istenilen ölçüye ve şekle sokulduktan sonra yaklaşık 1 mm kalınlıkta parlatma işlemi uygulanır. Bu işlemden sonra numune artık analiz edilmek üzere ölçüm sistemine monte edilir [111].

SEM analiz yöntemi ile katı formdaki her çeşit metal ve alaşımları, yarı iletken veya yalıtkan malzemelerin analizi yapılabilir. İletken olmayan numunelerin analizlerin yapılması için numune yüzeyi çok ince altın (Au) tabaka ile kaplanır. Diğer taraftan analizlerin hassas bir şekilde yürütülmesi için ölçümler vakum ortamında yapılır. Numunenin yapısal özellikleri vakum süresini etkileyebilmekte ve ortalama vakum işlemi yaklaşık 30 dk sürmektedir. Ölçüme hazırlık basamaklarından geçen numune analiz edilmeye hazır hale getirilmiş olur. Normal koşullarda bir numunenin elemental analizini yapmak yaklaşık 3 dakika sürmekle beraber numunenin yapısı bu süreyi uzatabilir. Şekil 2.27'de yüzeye farklı uzaklıklardan çekilen SEM resimleri örnek olarak verilmiştir.



Şekil 2.27. Farklı çalışma uzaklıklarından çekilen SEM resimleri

2.7. Karışımların Hazırlanması

Nano tanecik boyutuna sahip Bi₂O₃, Er₂O₃, Eu₂O₃, Gd₂O₃ ve Ho₂O₃ seramik tozları sentezlenecek beşli karışım için kullanılacak kimyasallardır. Her bir kimyasalın sahip olduğu fiziksel ve kimyasal özellikler sentezlenecek karışımın analizi açısından iyi bilinmelidir. Tablo 2.1'de bu çalışmada kullanılan kimyasal tozların bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri listelenmiştir.

Bileşik adı	Erime sıcaklığı (°C)	Yoğunluk (g/cm ³)	Molar kütlesi (g/mol)	Görünüşü	Kristal yapısı	Tanecik boyutu (nm)	Saflık derecesi %
(Bi ₂ O ₃)	824	8.90	465.96	Açık sarı	Monoklinik	<35	99.99
(Er ₂ O ₃)	2344	8.64	382.56	Pembe	Kübik	<50	99.95
(Eu ₂ O ₃)	2350	7.42	351.92	Mat beyaz	Monoklinik Kübik	<50	99.97
(Gd ₂ O ₃)	2420	7.41	362.52	Beyaz	Monoklinik Kübik	<50	99.94
(Ho ₂ O ₃)	2415	8.41	377.85	Soluk sarı	Kübik	<50	99.95

Tablo 2.1. Deneyde kullanılan nano seramik tozların kimyasal ve fiziksel özellikleri

Bu çalışmada saf nano-Bi₂O₃ içerisine nano-lantanit oksitler (Ln₂O₃) katkılanacak ve elde edilen heterojen karışımların sentezi ve karakterizasyonu yapılacaktır. Hazırlanacak beşli heterojen katı karışımın bileşik formülü (Bi₂O₃)_{1-x-y-z-t} (Er₂O₃)_x (Eu₂O₃)_y (Gd₂O₃)_z (Ho₂O₃)_t ile verilir. Bununla birlikte karışımdaki her bir bileşenin mol oranı belli bir stokiyometriye göre belirlenerek on altı adet toz karışım hazırlandı. Her bir karışım oda sıcaklığında atmosferik koşullar altında katı hal reaksiyonları ile gerçekleştirildi. Tablo 2.2'de hazırlanan nano-(Bi₂O₃)_{1-x-y-z-t} (Er₂O₃)_x (Eu₂O₃)_y (Gd₂O₃)_z (Ho₂O₃)_t toz örneklerin mol oranları ve kütle değerlerini göstermektedir.

Numune Adı	% mol (1-x-y-z-t)	Bi_2O_3	% mol	Er_2O_3	% mol	Eu_2O_3	% mol	Gd_2O_3	% mol	Ho_2O_3	Toplam kütle (g)
A1	80	3.727656	5	0.191259	5	0.175959	5	0.180899	5	0.188929	4.464700
A2	65	3.028721	10	0.382517	10	0.351917	10	0.361797	5	0.188929	4.313880
A3	50	2.329785	15	0.573776	15	0.527876	15	0.542696	5	0.188929	4.163060
A4	35	1.630850	20	0.765034	20	0.703834	20	0.723594	5	0.188929	4.012240
A5	75	3.494678	5	0.191259	5	0.175959	5	0.180899	10	0.377857	4.420650
A6	60	2.795742	10	0.382517	10	0.351917	10	0.361797	10	0.377857	4.269830
A7	45	2.096807	15	0.573776	15	0.527876	15	0.542696	10	0.377857	4.119010
A8	30	1.397871	20	0.765034	20	0.703834	20	0.723594	10	0.377857	3.968190
B1	70	3.261699	5	0.191259	5	0.175959	5	0.180899	15	0.566786	4.376600
B2	55	2.562764	10	0.382517	10	0.351917	10	0.361797	15	0.566786	4.225780
B3	40	1.863828	15	0.573776	15	0.527876	15	0.542696	15	0.566786	4.074960
B4	25	1.164893	20	0.765034	20	0.703834	20	0.723594	15	0.566786	3.924140
B5	65	3.028721	5	0.191259	5	0.175959	5	0.180899	20	0.755714	4.332550
B6	50	2.329785	10	0.382517	10	0.351917	10	0.361797	20	0.755714	4.181730
B7	35	1.630850	15	0.573776	15	0.527876	15	0.542696	20	0.755714	4.030910
B8	20	0.931914	20	0.765034	20	0.703834	20	0.723594	20	0.755714	3.880090

 $Tablo \ 2.2. \ (Bi_2O_3)_{1-x-y-z-t} (Er_2O_3)_x (Eu_2O_3)_y (Gd_2O_3)_z (Ho_2O_3)_t \ beşli \ heterojen \ karışımların mol katkı oranı ve karşılık gelen kütle değerleri beşli heterojen karışımların mol katkı oranı ve karşılık gelen kütle değerleri beşli heterojen karışımların mol katkı oranı ve karşılık gelen kütle değerleri beşli heterojen karışımların mol katkı oranı ve karşılık gelen kütle değerleri beşli heterojen karışımların mol katkı oranı ve karşılık gelen kütle değerleri beşli heterojen karışımların mol katkı oranı ve karşılık gelen kütle değerleri beşli heterojen karışımların mol katkı oranı ve karşılık gelen kütle değerleri beşli heterojen karışımların mol katkı oranı ve karşılık gelen kütle değerleri beşli heterojen karışımların mol katkı oranı ve karşılık gelen kütle değerleri beşli heterojen karışımların mol katkı oranı ve karşılık gelen kütle değerleri beşli heterojen karışımların mol katkı oranı ve karşılık gelen kütle değerleri beşli heterojen karışımların mol katkı oranı ve karşılık gelen kütle değerleri beşli heterojen karışımların mol katkı oranı ve karşılık gelen kütle değerleri beşli heterojen karışımların mol katkı oranı ve karşılık gelen kütle değerleri beşli heterojen karışımların mol katkı oranı ve karşılık gelen kütle değerleri beşli heterojen karışımların mol katkı oranı ve karşılık gelen kütle değerleri beşli heterojen karışımların mol katkı oranı ve karşılık gelen kütle değerleri beşli heterojen karışımların mol katkı oranı ve karşılık gelen kütle değerleri beşli heterojen karışımların mol katkı oranı ve karşılık gelen kütle değerleri beşli heterojen karışımların mol katkı oranı ve karşılık gelen kütle değerleri beşli heterojen karşımların mol katkı oranı ve karşılık gelen kütle değerleri beşli heterojen karşımların mol katkı oranı ve karşımların mol katkı beşli heterojen karşımların mol katkı oranı ve karşımların mol katkı beşli heterojen karşımların mol katkı oranı ve karşımların mol katkı beşli heterojen karşımları beşli heterojen karşımların mol katkı beşli heterojen karşıml$

Hazırlanan karışımlardaki her bir bileşenin kütle miktarı, önceden belirlenen mol yüzdelerine göre hesaplandı. Daha sonra bu kütle değerleri hassas dijital terazi sisteminde ölçülerek agat havan içerisine konuldu. Agat havan toz seramiklerin birbiriyle karışmasını sağlamak ve tanecikli yapıda karışım elde etmek amacıyla kullanıldı. Havan içerisinde tokmak yardımıyla tozların öğütme işlemi yapılarak, farklı karışım ve kütle oranlarına sahip heterojen karışımlar oluşturuldu. Öğütme süresi önceki çalışmalar referans alınarak 25 dakika olarak belirlendi. Şekil 2.28'de katı hal reaksiyonları için kullanılan kimyasal tozlar ve diğer deneysel aparatlar gösterilmiştir.



Şekil 2.28. Katı hal reaksiyonlarında kullanılan kimyasallar ve katı hal reaksiyonlarında kullanılan deneysel araçlar

Öğütme işlemi tamamlandıktan sonra toz karışımların yaklaşık 1150 mg kütlesi dairesel şekilli palet numuneler üretmek için kullanıldı. Bu işlem için düşey eksen boyunca 10 kPa basınç uygulayabilen mekanik presleme makinesi kullanıldı. Pres makinesine yerleştirilen tozlar 20 dakika presleme işleminden sonra 13 mm çapa ve 0.5 mm kalınlığa sahip disk şeklinde paletler haline getirildi.

Katı hal reaksiyonlarından sonra palet ve toz numuneler, sıcaklık ile etkileşmeyen alümina kayık krozeler içerisine konularak ısıl işlem için hazırlandı. Isıl işlem süresi 100 saat ve ısıl işlem sıcaklığı 750 °C olarak belirlendi. Bu sıcaklık değerinin monoklinik α -fazından kübik δ -fazına geçiş sıcaklığı olan 729 °C'den yüksek seçilmesi

kübik fazın kararlı hale getirme açısından önemlidir. Bu işlem için kullanılan kül fırın, oda sıcaklığından itibaren başlayarak dakikada 10 °C/dk sıcaklık artış hızıyla ısıtılarak yaklaşık 90 dakikada 750 °C değerine ulaşması sağlandı. Şekil 2.29'da presleme makinesi, alümina krozeler ve ısıl işlem için kullanılan kül fırın sistemi verilmiştir.



Şekil 2.29. Numune hazırlama sürecinde kullanılan deneysel materyaller ve kül fırın sistemi

Isil işlem yöntemi, toz karışımın tanecikli yapıda kristalleşmesi, katkı atomlarının kristal örgü içine difüzyonu, kübik fazın kararlılığı ve karışımdaki istenmeyen safsızlıkların uzaklaştırılması gibi amaçlar doğrultusunda yapıldı. Isil işlem sonunda kül fırın sistemi manuel olarak soğumaya bırakılarak oda sıcaklığına kadar düşmesi beklendi. Fırın içerisinde kayıklarda bulunan toz ve palet formdaki numuneler çıkartılarak küçük şişe kaplara konuldu ve numune bilgileri etiketlendi. Bu şişeler, numunenin kirlenmesini önlemek için aseton ile iç kısımları temizlenerek hazır hale getirildi. Isıl işlem gören bu numunelerin tavlama sebebiyle renk değişimine uğradığı gözlendi. Isıl işlemden önce açık sarı renkte olan numunelerin koyu kahverengi tonlarına doğru değiştiği görüldü. Bu durum, yüksek sıcaklık ile birlikte toz ve palet formdaki numunelerin kristal örgü yapılarının değişmesinden kaynaklanıyor olabilir. Tüm bu işlemlerden sonra toz ve palet numuneler XRD, DTA/TGA, SEM ve EDX analizleri için Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkez'ine yollandı.

3. BÖLÜM

BULGULAR

3.1. X-Işını Analiz Sonuçları

Katıhal reaksiyonları ile hazırlanan toz ve palet numunelerin yapısal karakterizasyonu Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde bulunan Bruker AXS D8 Advance model XRD cihazı ile gerçekleştirildi. Tüm ölçümler oda sıcaklığında θ -2 θ tarama tekniği ile Bragg-Brentano geometrisine göre yapıldı. Her bir kırınım deseni için tarama adımı 0.002 °/s seçilerek 0° ile 90° aralığında taramalar yapıldı. Tarama için karakteristik x-ışını olan ve pik şiddeti diğer x-ışını türlerine göre daha şiddetli olduğu bilinen K_a ışınları, Cu hedef kullanılarak elde edildi. Üretilen bu karakteristik x-ışınlarının dalgaboyu yaklaşık λ =1.54 Å mertebesindedir. Ayrıca tüm ölçümler x-ışınlarının zararlı etkilerinden korunmak ve ölçümlerin daha hassas biçimde yürütülmesi açısından kapalı bir kabin içinde yapıldı [112].

Elde edilen kırınım desenleri bir veri değerlendirme programı olan Win Index ile analiz edilerek, birim hücre parametresi, düzlemlere ait miller indisleri, birim hücre yapısının tahmini, pik indisleme işlemi gibi kristal yapıya ait özellikler belirlenmeye çalışıldı. Ortalama kristal boyutu ise düzlemlere ait miller indislerini Sherrer formülünde kullanarak belirlendi. Bununla birlikte kristal yapının heterojen veya homojen faz yapısında olup olmadığı deneysel sonuçların fazların gerçek kırınım deseni ile karşılaştırılarak araştırıldı. Diğer taraftan mol katkı oranı artışının kristal yapı üzerindeki etkilerini gözlemlemek için karışımlara ait kırınım desenleri aynı grafik üzerinde çakıştırılarak incelendi.

Yüksek oksijen iyon iletkenlik fazı olarak bilinen kübik δ -fazının kararlı hale geldiği düşünülen karışımların saptanması için kırınım piklerine ait Bragg açıları saf kübik fazın kırınım verileri ile karşılaştırıldı. Saf kübik δ -fazına ait kırınım piklerinde açığa çıkan sonuçlar diğer analiz sonuçlarıyla karşılaştırılarak bu fazın kararlılığı tartışıldı. Öte yandan her bir toz ve palet numunelere ait XRD desenleri aynı grafik üzerinde verilerek piklerin pozisyonları birbiriyle kıyaslandı.





Şekil 3.2. c) $(Bi_2O_3)_{0.50}$ $(Er_2O_3)_{0.15}$ $(Eu_2O_3)_{0.15}$ $(Gd_2O_3)_{0.15}$ $(Ho_2O_3)_{0.05}$ karışımı için XRD kırınım deseni, d) $(Bi_2O_3)_{0.35}$ $(Er_2O_3)_{0.20}$ $(Eu_2O_3)_{0.20}$ $(Gd_2O_3)_{0.20}$ $(Ho_2O_3)_{0.05}$ karışımı için XRD kırınım deseni

Şekil 3.1 ve 3.2'de verilen kırınım desenleri birlikte incelendiğinde, A2 kodlu karışımın kırınım deseni, saf kübik δ -fazı ile benzerlik gösterdiği söylenebilir. Diğer kırınım desenlerinde δ -fazına ait kırınım piklerinin oluşmasına ek olarak monoklinik α -fazına ait piklerin de kırınım deseni üzerinde oluştuğu görülebilir. Bu durum karışımdaki toplam katkı oranı artışına bağlı olarak kristal yapının heterojen faz yapısında olmasıyla açıklanabilir. Diğer taraftan kübik δ -fazının kırınım piklerinin oluştuğu açılar ve düzlemler 28.0° (111), 32.6° (200), 46.7° (220), 55.4° (311), 17.0° (222), 70.0° (400), 75.0° (331), 77.0° (420), 86.9° (224) şeklinde verilebilir. Ayrıca katkı oranı artışıyla birlikte, kristal düzlemlerden saçılan x-ışınlarının oluşturduğu kırınım piklerinin şiddeti ve keskinliğinin giderek azaldığı gözlenmektedir. Tablo 3.1'de şekil 3.1 ve 3.2'de kırınım deseni verilen karışımların kristal yapılarına ait birtakım parametreler verilmiştir.

Numune	Mol Katkı Oranları (%)	FWHM (°)	Birim Hücre Parametresi (Å)	Faz Yapısı	Ortalama Kristal Boyutu (nm)
A1	x= %5, y= %5, z= %5, t= %5	0.960	Karışık faz	δ+α	61.8
A2	x= %10, y= %10, z= %10, t= %5	0.112	5.48	δ	55.8
A3	x= %15, y= %15, z= %15, t= %5	0.180	Karışık faz	δ+α	38.3
A4	x= %20, y= %20 z= %20, t= %5	0.243	Karışık faz	δ+α	24.8

Tablo 3.1. Şekil 3.1 ve 3.2 'de kırınım desenleri verilen karışımların kristal yapı parametreleri

Tablo 3.1'de verilen bilgilere göre, ortalama kristal boyutunun katkı oranı artışı ile birlikte azaldığı görülmektedir. Öte yandan her bir numunenin kırınım deseninde en şiddetli pik (111) düzleminden saçılan ışınlar tarafından oluşturulmuştur. Bu piklerin yarı maksimum pik genişliği (FWHM) "X-Powder" programı ile belirlendi. Tablo 3.1'e göre katkı oranı artışı ortalama kristal boyutunun aksine FWHM değerlerini yükselttiği söylenebilir. Bu durum pik genişliğinin artmasıyla ortalama kristal boyutunun küçülmesiyle ortaya çıktığı düşünülebilir.


Şekil 3.3. a) $(Bi_2O_3)_{0.75}$ $(Er_2O_3)_{0.05}$ $(Eu_2O_3)_{0.05}$ $(Gd_2O_3)_{0.05}$ $(Ho_2O_3)_{0.10}$ karışımı için XRD kırınım deseni, b) $(Bi_2O_3)_{0.60}$ $(Er_2O_3)_{0.10}$ $(Eu_2O_3)_{0.10}$ $(Gd_2O_3)_{0.10}$ $(Ho_2O_3)_{0.10}$ karışımı için XRD kırınım deseni



Şekil 3.4. c) $(Bi_2O_3)_{0.45}$ $(Er_2O_3)_{0.15}$ $(Eu_2O_3)_{0.15}$ $(Gd_2O_3)_{0.15}$ $(Ho_2O_3)_{0.10}$ karışımı için XRD kırınım deseni, d) $(Bi_2O_3)_{0.30}$ $(Er_2O_3)_{0.20}$ $(Eu_2O_3)_{0.20}$ $(Gd_2O_3)_{0.20}$ $(Ho_2O_3)_{0.10}$ karışımı için XRD kırınım deseni

Şekil 3.2 ve 3.3'de verilen kırınım desenleri birlikte değerlendirildiğinde, toplam katkı oranı %25 ve %40 olan karışımlarda kübik faza ait kırınım piklerinin oluştuğu söylenebilir. Diğer kırınım desenlerinde ise monoklinik α -fazına ait kırınım piklerinin varlığına rastlanmaktadır. Öte yandan katkı oranının yükselmesiyle birlikte kırınım pik eğri yapısının değiştiği ve pik yapısının daha yayvan tepe şekline dönüştüğü görülebilir. Bu durum kristal yapının katkı oranı artışına bağlı olarak deformasyona uğradığını işaret edebilir. Ayrıca çoklu katkılama işlemi düzensiz bir örgü yapısına sahip kristal yapının oluşmasına yol açmış olabilir. Kübik δ -fazının kararlı hale geldiği kırınım desenlerinde bu fazın kırınım piklerine ait miller indisleri ve Bragg açıları "X-Powder" programı ile karakterize edildi. Öte yandan kübik faz yapısına sahip numunelerin birim hücre sabiti ve tüm numunelerin ortalama kristal boyutu yine bu program ile tespit edildi. Ayrıca katkı oranı artışına bağlı olarak (111) düzlemine ait pikin FWHM değerinin değişimi gözlendi. Tablo 3.2'de şekil 3.2 ve şekil 3.3'de kırınım deseni verilen karışımların kristal yapı parametreleri verilmiştir.

Numune	Mol Katkı Oranları (%)	FWHM (°)	Birim Hücre Parametresi (Å)	Faz Yapısı	Ortalama Kristal Boyutu (nm)
A5	x= %5, y= %5, z= %5, t= %10	0.195	5.51	δ	42.3
A6	x = % 10, y = % 10, z = % 10, t = % 10	0.211	5.48	δ	65.6
A7	x= %15, y= %15, z= %15, t= %10	0.250	Karışık faz	δ+α	89.7
A8	x= %20, y= %20 z= %20, t= %10	0.522	Karışık faz	δ+α	28.3

Tablo 3.2. Şekil 3.3 ve 3.4'de kırınım desenleri verilen karışımların kristal yapı parametreleri

Tablo 3.2 incelendiğinde, katkı oranı artışıyla FWHM değerleri de artış göstermiştir. En yüksek FWHM değeri heterojen faz yapısına sahip olan A8 numunesine aittir. Bu durum kristal örgüde kusur yoğunluğu artışının habercisi olabilir. Öte yandan ortalama kristal boyutu değerlerinin düzensiz bir değişim gösterdiği söylenebilir.



Şekil 3.5. a) $(Bi_2O_3)_{0.70}$ $(Er_2O_3)_{0.05}$ $(Eu_2O_3)_{0.05}$ $(Gd_2O_3)_{0.05}$ $(Ho_2O_3)_{0.15}$ karışımı için XRD kırınım deseni, b) $(Bi_2O_3)_{0.55}$ $(Er_2O_3)_{0.10}$ $(Eu_2O_3)_{0.10}$ $(Gd_2O_3)_{0.10}$ $(Ho_2O_3)_{0.15}$ karışımı için XRD kırınım deseni



Şekil 3.6. c) $(Bi_2O_3)_{0.40}$ $(Er_2O_3)_{0.15}$ $(Eu_2O_3)_{0.15}$ $(Gd_2O_3)_{0.15}$ $(Ho_2O_3)_{0.15}$ karışımı için XRD kırınım deseni, d) $(Bi_2O_3)_{0.25}$ $(Er_2O_3)_{0.20}$ $(Eu_2O_3)_{0.20}$ $(Gd_2O_3)_{0.20}$ $(Ho_2O_3)_{0.15}$ karışımı için XRD kırınım deseni

Şekil 3.5 ve 3.6'da verilen kırınım desenlerine göre, karışımdaki toplam katkı oranı %30 olan numunede fcc kübik δ-fazının kararlı hale geldiği tahmin edilmektedir. Diğer karışımların kırınım desenleri birlikte değerlendirildiğinde ise heterojen faz yapısının oluştuğu görülmektedir. Kübik fazın oluştuğu düşünülen kırınım deseninde yer alan kırınım piklerinin pozisyonları ve Bragg açıları X-Powder programı aracılığıyla belirlendi. Katkı oranı artışı ile birlikte önceki karışımlarda gözlendiği gibi pik keskinliğinin azaldığı görülmektedir. Bu azalış katkı oranı artışıyla birlikte saf yapının örgü karakterini kaybetmeye başlaması olarak yorumlanabilir. Yine kırınım deseni üzerindeki her bir pik üzerinden yapılan hesaplamalarla karışımların ortalama kristal boyutu hesaplandı. Tablo 3.3'de farklı katkı oranı ile hazırlanmış heterojen karışımlara ait kristal yapı parametreleri ve oluşan faz yapısına ilişkin bilgiler sunulmaktadır.

Numune	Mol Katkı Oranları (%)	FWHM (°)	Birim Hücre Parametresi (Å)	Faz Yapısı	Ortalama Kristal Boyutu (nm)
B1	x= %5, y= %5, z= %5, t= %15	0.177	5.51	δ	41.3
B2	x = % 10, y = % 10, z = % 10, t = % 15	0.202	5.45	δ	25.5
B3	x= %15, y= %15, z= %15, t= %15	0.284	Karışık faz	δ+α	22.7
B4	x= %20, y= %20 z= %20, t= %15	0.383	Karışık faz	δ+α	16.5

Tablo 3.3. Şekil 3.5 ve 3.6'da kırınım desenleri verilen karışımların kristal yapı parametreleri

Tablo 3.3'de verilen bilgilere göre (111) düzlemine ait kırınım piki üzerinden yapılan FWHM değerleri, katkı oranı artışı ile arttığı gözlenmektedir. Bu durum katkı oranı artışının kristal örgü içinde dislokasyon kusur yoğunluğu artışına yol açtığını gösterebilir. Öte yandan yüksek katkı oranı ile hazırlanan karışımların ortalama kristal boyutu küçülmüştür. Bu ise FWHM değeri ile ortalama kristal boyutunun ters orantılı biçimde ilişkili olduğunu yansıtmaktadır.



Şekil 3.7. a) $(Bi_2O_3)_{0.65}$ $(Er_2O_3)_{0.05}$ $(Eu_2O_3)_{0.05}$ $(Gd_2O_3)_{0.05}$ $(Ho_2O_3)_{0.20}$ karışımı için XRD kırınım deseni, b) $(Bi_2O_3)_{0.50}$ $(Er_2O_3)_{0.10}$ $(Eu_2O_3)_{0.10}$ $(Gd_2O_3)_{0.10}$ $(Ho_2O_3)_{0.20}$ karışımı için XRD kırınım deseni



Şekil 3.8. c) $(Bi_2O_3)_{0.35}$ $(Er_2O_3)_{0.15}$ $(Eu_2O_3)_{0.15}$ $(Gd_2O_3)_{0.15}$ $(Ho_2O_3)_{0.20}$ karışımı için XRD kırınım deseni, d) $(Bi_2O_3)_{0.20}$ $(Er_2O_3)_{0.20}$ $(Eu_2O_3)_{0.20}$ $(Gd_2O_3)_{0.20}$ $(Ho_2O_3)_{0.20}$ karışımı için XRD kırınım deseni

Şekil 3.7 ve 3.8'de sunulan kırınım desenlerine göre, %35 katkı oranı ile katkılanmış B5 numunesinde kübik δ -fazının kararlı hale getirildiği düşünülebilir. Diğer numunelerin verilen kırınım desenlerinde ise monoklinik α -fazı ve kübik δ -fazının kırınım pikleri birlikte oluştuğundan heterojen faz yapısında olduğu söylenebilir. Katkı oranı artışı yukarıda verilen kırınım desenlerinde olduğu gibi belirli bir orandan itibaren kristal örgü yapısının bozulmasına yol açmaktadır. Bu durum yüksek katkı oranı ile birlikte kırınım desenindeki pik şiddetinin azalmasıyla ve pik genişliğinin artmasıyla anlaşılmaktadır. Tablo 3.4'de şekil 3.7 ve 3.8'de kırınım desenleri verilen numunelerin deneysel yolla hesaplanan kristal yapı parametreleri sunulmaktadır.

Numune	Mol Katkı Oranları (%)	FWHM (°)	Birim Hücre Parametresi (Å)	Faz Yapısı	Ortalama Kristal Boyutu (nm)
B5	x= %5, y= %5, z= %5, t= %20	0.153	5.47	δ	36.7
B6	x = % 10, y = % 10, z = % 10, t = % 20	0.261	Karışık faz	δ+α	26.6
B7	x= %15, y= %15, z= %15, t= %20	0.328	Karışık faz	δ+α	16.9
B8	x= %20, y= %20 z= %20, t= %20	0.487	Karışık faz	δ+α	14.6

Tablo 3.4. Şekil 3.7 ve 3.8'de kırınım desenleri verilen karışımların kristal yapı parametreleri

Tabloya göre, kristal yapı parametreleri dikkatlice incelendiğinde katkı oranı artışıyla birlikte önceki karışımlarda açığa çıkan etkilerin burada da görüldüğü söylenebilir. Bu durum katkı oranının yükselmesiyle kırınım desenlerinde oluşan kırınım piklerinin keskinliğini kaybedip daha yayvan hale dönüşmesiyle kendini göstermektedir. Dolayısıyla bu etki ile birlikte hesaplanan FWHM değerlerinin artışa geçtiği ve ortalama kristal boyutunun ise azaldığı görülmektedir. Öte yandan şekil 3.9'da kübik fazın kararlı hale geldiği tahmin edilen karışımların mol yüzde oranına bağlı olarak kristal yapı parametrelerinin değişim karakteri gösterilmiştir.



Şekil 3.9. (Bi₂O₃)_{1-x-y-z-t} (Er₂O₃)_x (Eu₂O₃)_y (Gd₂O₃)_z (Ho₂O₃)_t heterojen karışımları için kübik fazın kararlı hale geldiği numunelerin kırınım desenlerinin çakıştırılması ve kristal yapıya ilişkin parametrelerinin karşılaştırılması

Şekil 3.9(a)'da verilen çakıştırılmış kırınım deseni analiz edildiğinde, B2 ve B5 dışındaki numunelerin kırınım pikleri kübik faza ait olduğu söylenebilir. Bununla birlikte B2 ve B5 numunelerinde ise δ -fazı kırınım piklerinin oluşmasının yanı sıra monoklinik α -fazının piklerine de rastlanmaktadır. Ayrıca tüm karışımlar arasında saf kübik δ -fazının kırınım pikine en yakın kırınım deseni A5 numunesine ait olduğu belirlendi. Diğer taraftan yapılan gözlemlerin bir sonucu olarak, kübik fazın kararlı hale geldiği mol katkı oranı aralığı %25 ile %35 olduğu düşünülmektedir. Bu aralık dışına çıkıldığında pik genişliklerinin arttığı ve kırınım deseni üzerinde heterojen faz yapısını işaret eden piklerin oluştuğu saptandı.

Şekil 3.9(b)'de kübik fazın kararlı hale geldiği tahmin edilen numunelerin birim hücre parametrelerinin mol katkı oranı artışına göre değişimi gösterilmiştir. Bu şekle göre birim hücre parametre değerleri 5.47 Å ile 5.51 Å aralığında değişmektedir. Bu sonuçlar katkılama işi ile kararlı hale getirilen kübik fazın birim hücresinin küçülmesini yansıtmaktadır. Örgü sabitinin küçülmesi, katkı atomu katyon yarıçapının Bi⁺³ katyonundan küçük seçilmesiyle açığa çıkan bir sonuçtur. Şekil 3.9(d)'de ise karışımların (111) düzlemine ait kırınım pikleri üzerinden hesaplanan FWHM değerleri birlikte incelendiğinde, değerlerin 0.100° ile 0.200° aralığında değiştiği görülmektedir. FWHM değerlerinin artışa geçmesi pik genişlemesinin bir ölçüsü olarak tanımlanabilir. Ayrıca yüksek FWHM değeri kristal örgü düzeninde nokta kusurları gibi bir takım kristal kusur yoğunluğunun artmasını işaret edebilir.

Diğer taraftan Scherrer formüle ile hesaplanan ortalama kristal boyutu da mol katkı oranı artışına bağlı olarak değişimi Şekil 3.9(c)'de verilmiştir. Şekilden de görüleceği üzere yüksek mol katkı yüzdesine sahip karışımların hesaplanan ortalama kristal boyutu değerinin düşük mol katkı yüzdesiyle katkılanan karışımlara göre daha düşük değerde seyretmektedir. Bu durum karışımlara ait kırınım desenlerinde pik eğrisinin keskinliğinin azalmasıyla ve hesaplanan FWHM değerinin artmasıyla kendini göstermektedir. Önceki çalışmalarda da açığa çıkan bir sonuca göre, yüksek FWHM değeri düşük kristal boyutunu işaret ettiği savunulmuştur. Öte yandan karışımların ortalama kristal boyutu değerleri kıyaslandığında, saf kübik fazın birim hücre yapısına ait ortalama kristal boyutuna en yakın değerin yine A5 numunesi olduğu söylenebilir.

3.2. Termal Analizi Sonuçları

Hazırlanan heterojen karışımların termal analizleri Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde bulunan Perkin Elmer Diamond model DTA cihazı ile yapıldı. Ölçümler oda sıcaklığı ile 1000 °C aralığında, dakikada 10 °C'lik bir sıcaklık artışı olacak şekilde ayarlanarak gerçekleştirildi. Daha sonra ölçümlerden elde edilen verilere göre sıcaklığa bağlı DTA ve TGA eğrileri oluşturuldu. Her bir DTA eğrisi üzerinde olası bir faz geçişini işaret eden endotermik veya ekzotermik piklerin varlığı araştırıldı. Bu piklerin oluştuğu sıcaklık değerleri, literatürde yer alan farklı türdeki faz geçiş sıcaklıkları ile karşılaştırıldı. Öte yandan DTA eğrileri, ısıtılan numunenin kristal yapısında meydana gelen kimyasal tepkimelerin varlığı ve hızı ile ilgili ipucları verebilir. Sıcaklık artısı ile kristal örgüde oluşabilecek herhangi bir faz geçişi veya kimyasal tepkimeler sonucu numune sıcaklığında azalma veya artış yaşanabilir. Bu sıcaklık artışı veya azalışı malzemenin iç enerjisini etkileyerek entalpi değişimine sebep olabilir. Bu ilkeden yola çıkarak, DTA ölçüm sisteminde numune ile referans sistemin sıcaklık farkı hesaplanır ve bu değerler gerilim sensörü adı verilen cihazlar tarafından okutulur. Gerilim sensörleri sıcaklık artışı veya azalışı ile birlikte malzeme yapısında oluşabilecek küçük entalpi değişimlerini µV mertebesinde saptayabilir. Böylece hazırlanan katı karışımların ısıtılması sırasında malzemenin entalpi değişimi uV mertebesinde ölçülerek sıcaklığa bağlı DTA eğrileri oluşturulabilir. Öte yandan sıcaklığa bağlı TGA eğrileri de DTA sistemi içerisinde yerleşik bir mekanizma ile aynı sıcaklık ölçüm aralığında numunenin kütle değerinde bir kayıp yaşanıp yaşanmadığını saptamak için oluşturulur. Kütle kaybına sebep olabilecek buharlaşma, süblimleşme, oksidasyon gibi fiziksel ve kimyasal olayların varlığı TGA eğrileri ile tahmin edilebilir. Bu çalışmada TGA eğrileri DTA ölçüm sisteminde eş zamanlı olarak oluşturulup aynı grafik üzerinde verildi. Tüm karışımların TGA analizi sonucunda, ısıtma işlemi sırasında kütle kaybının ihmal edilebilir seviyelerde olduğu görülmüştür.

Diğer taraftan çoğu karışımların DTA eğrisi, belirli bir sıcaklık anında maksimum değere ulaştıktan sonra azalışa geçtiği gözlenmiştir. DTA eğrilerine ait bu tepe noktaları ve diğer termal analiz sonuçları tablo verilerinde gösterilmiştir.



Şekil 3.10. a) (Bi₂O₃)_{0.20} (Er₂O₃)_{0.05} (Eu₂O₃)_{0.05} (Gd₂O₃)_{0.05} (Ho₂O₃)_{0.05} karışımı için sıcaklığa bağlı DTA ve TGA eğrisi, b) (Bi₂O₃)_{0.65} (Er₂O₃)_{0.10} (Eu₂O₃)_{0.10} (Gd₂O₃)_{0.10} (Ho₂O₃)_{0.05} karışımı için sıcaklığa bağlı DTA ve TGA eğrisi.



Şekil 3.11. c) (Bi₂O₃)_{0.50} (Er₂O₃)_{0.15} (Eu₂O₃)_{0.15} (Gd₂O₃)_{0.15} (Ho₂O₃)_{0.05} karışımı için sıcaklığa bağlı DTA ve TGA eğrisi, d) (Bi₂O₃)_{0.35} (Er₂O₃)_{0.20} (Eu₂O₃)_{0.20} (Gd₂O₃)_{0.20} (Ho₂O₃)_{0.05} karışımı için sıcaklığa bağlı DTA ve TGA eğrisi.

Şekil 3.10(a)'da verilen DTA eğrisi incelendiğinde, yaklaşık 1002 K (~729 °C) sıcaklığında ekzotermik karaktere sahip bir pikin oluştuğu gözlenmektedir. Bu pik monoklinik α -fazından yüksek sıcaklık kübik δ -fazına olası bir faz geçişini işaret etmektedir. Eğri üzerinde belirtilen faz geçiş sıcaklığı ise saf Bi₂O₃ ile aynı olduğu

görülmektedir. Buradan yola çıkacak olursak bu karışım oda sıcaklığında monoklinik αfazında kristalleştiği söylenebilir. Öte yandan diğer karışımların DTA eğrileri analiz edildiğinde ise, bu ekzotermik pikin kaybolduğu gözlenmektedir. Ayrıca mol katkı oranı artışı ile birlikte DTA eğrileri maksimum değerine sahip bir tepe görünümüne kavuştuğu görülebilir. Bu durum kristal örgünün artan sıcaklığa bağlı olarak karışık bir faz yapısına doğru eğrildiğini işaret edebilir.

Yine şekil 3.10(d)'de verilen ve katkı oranı diğerlerine kıyasla yüksek olan numunenin DTA eğrisi dikkatlice irdelendiğinde, eğrinin tepe değerine ulaştıktan sonra azalışa geçtiği bölgede titreşim hareketine benzer görünümde seyrettiği görülmektedir. Bu ise yüksek sıcaklık bölgelerine gelindiğinde, kristal örgü düzeninin sürekli değişmesine bağlanabilir. Öte yandan şekil 3.10(b) ve 3.10(c)'de verilen DTA eğrilerinde ise, tepe veya pik oluşumuna rastlanılmamaktadır. Numunelerin kütle kaybı değerleri karşılaştırıldığında, mol katkı oranı değeri en düşük olan numunenin diğerlerine kıyasla daha az kütle kaybı yaşadığı görülmektedir. Tablo 3.5'de şekil 3.10 ve 3.10'da verilen DTA ve TGA eğrileri verilen karışımların termal analizlerine ilişkin bazı parametreleri verilmiştir.

Numune	Mol Katkı Oranları (%)	Kütle Kaybı (%TG)	Maksimum DTA (µV)	DTG (µg/dk)	Faz Yapısı
A1	x= %5, y= %5, z= %5, t= %5	0.2	77.2	0.65	δ+α
A2	x = % 10, y = % 10, z = % 10, t = % 5	3	80.9	1.23	δ
A3	x = %15, y = %15, z = %15, t = %5	2	67.1	1.28	δ+α
A4	x= %20, y= %20 z= %20, t= %5	1.5	66.0	1.13	δ+α

Tablo 3.5. Şekil 3.10 ve 3.11'de DTA ve TGA eğrileri verilen karışımların termal analiz sonuçlarına ilişkin parametreler



Şekil 3.12. a) $(Bi_2O_3)_{0.75}$ $(Er_2O_3)_{0.05}$ $(Eu_2O_3)_{0.05}$ $(Gd_2O_3)_{0.05}$ $(Ho_2O_3)_{0.10}$ karışımı için sıcaklığa bağlı DTA ve TGA eğrisi, b) $(Bi_2O_3)_{0.60}$ $(Er_2O_3)_{0.10}$ $(Eu_2O_3)_{0.10}$ $(Gd_2O_3)_{0.10}$ $(Ho_2O_3)_{0.10}$ karışımı için sıcaklığa bağlı DTA ve TGA eğrisi.



Şekil 3.13. c) $(Bi_2O_3)_{0.45}$ $(Er_2O_3)_{0.15}$ $(Eu_2O_3)_{0.15}$ $(Gd_2O_3)_{0.15}$ $(Ho_2O_3)_{0.10}$ karışımı için sıcaklığa bağlı DTA ve TGA eğrisi, d) $(Bi_2O_3)_{0.30}$ $(Er_2O_3)_{0.20}$ $(Eu_2O_3)_{0.20}$ $(Gd_2O_3)_{0.20}$ $(Ho_2O_3)_{0.10}$ karışımı için sıcaklığa bağlı DTA ve TGA eğrisi.

Sekil 3.12 ve 3.13'de verilen DTA eğrileri birlikte değerlendirildiğinde, eğrilerin yaklaşık olarak 800 K (~527 °C) sıcaklığında bir tepe değerine ulaştıktan sonra azalışa geçtiği gözlenmektedir. Tepe oluşumu göstermeyen karışımın ise doğrusal olmayan fakat sürekli artış gösteren bir DTA eğrisini sahip olduğu görülmektedir. Öte yandan tüm eğriler üzerinde faz geçişini işaret eden belirgin herhangi bir pik oluşumuna rastlanmamaktadır. Ancak tepe oluşumu gösteren A6 kodlu karışım DTA eğrisi üzerinde yaklaşık 800 K sıcaklığından itibaren küçük pik oluşumlarının yaşandığı görülmektedir. DTA eğrilerinde ekzotermik veya endotermik piklerinin oluşmamasının iki sebebi olabilir. Birincisi katkılama işlemi sonucunda heterojen karışımın homojen faz yapısında olduğu ve herhangi bir faz geçişinin yaşanmamasıdır. İkincisi katkılama miktarı ana malzemenin kristal yapısını bozarak heterojen faza sahip olmasını sağlaması ve böylelikle herhangi bir faza geçişin engellenmesi olabilir. Diğer bir açıdan bakıldığında ise ölçüm hassasiyeti, sıcaklık artışına bağlı olarak oluşabilecek küçük pik şiddetlerini saptayamayacak ölçekte olabilir. Bununla birlikte şekillerde verilen TGA eğrilerine bakıldığında, sıcaklık artışına bağlı olarak gerçekleşen kütle kayıplarının ihmal edilebilir seviyede olduğu söylenebilir. Bu sonuç TGA eğrilerinde dikkate değer bir dalgalanmanın yaşanmaması ile açıklanabilir. Tablo 3.6'da termal analiz sonuçlarına ilişkin bazı parametreler gösterilmiştir.

Numune	Mol Katkı Oranları (%)	Kütle Kaybı (%TG)	Maksimum DTA (µV)	DTG (µg/dk)	Faz Yapısı
A5	x= %5, y= %5, z= %5, t= %10	0.97	65.2	0.12	δ
A6	x = % 10, y = % 10, z = % 10, t = % 10	1.50	85.7	0.17	δ
A7	x= %15, y= %15, z= %15, t= %10	2	67.1	0.11	δ+α
A8	x = % 20, y = % 20 z = % 20, t = % 10	1.5	66.0	0.10	δ+α

Tablo 3.6. Şekil 3.12 ve 3.13'de DTA ve TGA eğrileri verilen karışımların termal analiz sonuçlarına ilişkin parametreler



Şekil 3.14. a) $(Bi_2O_3)_{0.70}$ $(Er_2O_3)_{0.05}$ $(Eu_2O_3)_{0.05}$ $(Gd_2O_3)_{0.05}$ $(Ho_2O_3)_{0.15}$ karışımı için sıcaklığa bağlı DTA ve TGA eğrisi, b) $(Bi_2O_3)_{0.55}$ $(Er_2O_3)_{0.10}$ $(Eu_2O_3)_{0.10}$ $(Gd_2O_3)_{0.10}$ $(Ho_2O_3)_{0.15}$ karışımı için sıcaklığa bağlı DTA ve TGA eğrisi.



Şekil 3.15. c) $(Bi_2O_3)_{0.40}$ $(Er_2O_3)_{0.15}$ $(Eu_2O_3)_{0.15}$ $(Gd_2O_3)_{0.15}$ $(Ho_2O_3)_{0.15}$ karışımı için sıcaklığa bağlı DTA ve TGA eğrisi, d) $(Bi_2O_3)_{0.25}$ $(Er_2O_3)_{0.20}$ $(Eu_2O_3)_{0.20}$ $(Gd_2O_3)_{0.20}$ $(Ho_2O_3)_{0.15}$ karışımı için sıcaklığa bağlı DTA ve TGA eğrisi.

Şekil 3.14 ve 3.15'de verilen DTA eğrileri dikkatlice incelendiğinde, birbirine benzer biçimde oldukları görülmektedir. Önceki numunelere ait DTA eğrileri ile karşılaştırıldığında ise tepe oluşumlarının benzer şekilde yaklaşık 800 K değerinde oluştuğu gözlenmektedir. Öte yandan DTA eğrileri üzerinde olası bir faz geçişini işaret eden ekzotermik veya endotermik pik oluşumuna rastlanmadı. Ancak önceki karışımlara ait DTA eğrilerinde olduğu gibi küçük dalgalanmaların yaşandığı görülebilir.

Karışımlara ait TGA eğrileri incelendiğinde ise dikkate değer bir dalgalanmanın yaşanmadığı dolayısıyla kütle kaybının ihmal edilebilir seviyede olduğu söylenebilir. Tablo 3.7'de yukarıdaki şekillerde DTA ve TGA eğrileri verilen karışımlara ait termal analiz sonuçları özetlenmiştir.

Tablo 3.7. Şekil 3.14 ve 3.15'de DTA ve TGA eğrileri verilen karışımların termal analiz sonuçlarına ilişkin parametreler

Numune	Mol Katkı Oranları (%)	Kütle Kaybı (%TG)	Maksimum DTA (µV)	DTG (µg/dk)	Faz Yapısı
B1	x = %5, y = %5, z = %5, t = %15	1.32	66.5	0.50	δ
B2	x = % 10, y = % 10, z = % 10, t = % 15	3.25	159.4	0.43	δ
B3	x= %15, y= %15, z= %15, t= %15	0.70	117.2	0.26	δ+α
B4	x= %20, y= %20 z= %20, t= %15	0.50	128.6	0.11	δ+α

Tablo 3.7'deki verilere göre en yüksek kütle kaybının olduğu karışımın entalpi değişimi diğerlerine kıyasla daha yüksek olduğu görülebilir. Bu durum yüksek sıcaklık değerlerine ulaşıldığında oksijen atomlarının buharlaşarak kristal örgüden uzaklaşmasına bağlanabilir.



Şekil 3.16. a) $(Bi_2O_3)_{0.65}$ $(Er_2O_3)_{0.05}$ $(Eu_2O_3)_{0.05}$ $(Gd_2O_3)_{0.05}$ $(Ho_2O_3)_{0.20}$ karışımı için sıcaklığa bağlı DTA ve TGA eğrisi, b) $(Bi_2O_3)_{0.50}$ $(Er_2O_3)_{0.10}$ $(Eu_2O_3)_{0.10}$ $(Gd_2O_3)_{0.10}$ $(Ho_2O_3)_{0.20}$ karışımı için sıcaklığa bağlı DTA ve TGA eğrisi.



Şekil 3.17. c) (Bi₂O₃)_{0.35} (Er₂O₃)_{0.15} (Eu₂O₃)_{0.15} (Gd₂O₃)_{0.15} (Ho₂O₃)_{0.20} karışımı için sıcaklığa bağlı DTA ve TGA eğrisi, d) (Bi₂O₃)_{0.20} (Er₂O₃)_{0.20} (Eu₂O₃)_{0.20} (Gd₂O₃)_{0.20} (Ho₂O₃)_{0.20} karışımı için sıcaklığa bağlı DTA ve TGA eğrisi.

Şekil 3.16 ve 3.17'de verilen DTA ve TGA eğrileri önceki sonuçlarla büyük oranda benzerlik göstermektedir. Burada tüm karışımlara ait DTA eğrisinde belirli bir sıcaklık değerine ulaşıldığında tepe değeri vermekte ve bundan sonra azalışa geçmektedir. Yine eğriler üzerinde faz geçişini yansıtan ekzotermik veya endotermik piklerin oluşumuna rastlanılmadı. Eğrilerin tepe yaptığı DTA değerleri yaklaşık 120 μ V civarında olduğu gözlendi ve bu değerden sonra azalışa geçtiği görüldü. Şekil 3.16 (a) ve Şekil 3.17 (b)'de verilen DTA eğrileri dikkatlice incelendiğinde tepe değerinden sonra eğri üzerinde küçük dalgalanmaların yaşandığı söylenebilir.

Öte yandan karışımlara ait sıcaklığa bağlı TGA eğrileri ise önemli bir kütle kaybının yaşanmadığını işaret eden bir görünümdedir. Tablo 3.8'de şekil 3.16 ve şekil 3.17'de DTA ve TGA eğrileri verilen karışımların termal analiz sonuçlarına ilişkin bazı parametreler verilmiştir.

Numune	Mol Katkı Oranları (%)	Kütle Kaybı (%TG)	Maksimum DTA (µV)	DTG (µg/dk)	Faz Yapısı
В5	x= %5, y= %5, z= %5, t= %20	0.72	115.4	0.23	δ
B6	x = %10, y = %10, z = %10, t = %20	1.52	115.7	0.43	δ+α
B7	x= %15, y= %15, z= %15, t= %20	0.38	110.3	0.26	δ+α
B8	x= %20, y= %20 z= %20, t= %20	0.98	89.8	0.11	δ+α

Tablo 3.8. Şekil 3.16 ve 3.17'de DTA ve TGA eğrileri verilen karışımların termal analiz sonuçlarına ilişkin parametreler

Tüm karışımların termal analiz sonuçlarının bir değerlendirmesi yapıldığında, A1 numunesi hariç diğer numunelerin hiçbirinde faz geçişi yaşanmadığı tahmin edilmektedir. A1 numunesi ise 729 °C sıcaklığında monoklinik α -fazından kübik δ -fazına geçiş yaptığı saptanmıştır. Diğer taraftan karışımların çoğuna ait DTA eğrilerinin benzer karakterde olduğu gözlendi.

3.3. Dört Nokta Elektriksel İletkenlik Ölçüm Sonuçları

Belirli bir stokiyometrik orana göre hazırlanan (Bi₂O₃)_{1-x-y-z-t} (Er₂O₃)_x (Eu₂O₃)_y (Gd₂O₃)_z (Ho₂O₃)_t katı heterojen karışımların elektriksel iletkenlik ölçümleri Erciyes Üniversitesi Fen Fakültesi iletkenlik laboratuvarında bulunan dört nokta elektriksel iletkenlik ölçüm cihazı ile yapıldı. Elektriksel iletkenlik ölçümü için hazırlanan toz karışımların yaklaşık 1150 mg kadarı dairesel şekilli palet numuneler hazırlamak için kullanıldı. Bu palet numuneler çapı 13 mm ve kalınlığı 0.5 mm olacak biçimde tasarlandı. Daha sonra hazırlanan palet numunelerin her biri iletkenlik ölçümünü gerçekleştirmek için yüksek sıcaklık kül fırın içerisine yerleştirilmiş alümina kit sistemine konuldu. Ölçüm için yüksek saflıkta ve iletkenlikte olan platin teller kullanıldı. Her bir platin tel uçları arasındaki mesafe esit ve 0.2 cm olacak biçimde numune yüzeyi üzerine dokunduruldu. Ölçüm verilerinin kaydedilmesi ve aktarılması Keithley model elektronik ölçüm cihazları ile gerceklestirildi. Tüm ölcümler oda sıcaklığı ile 1000 °C aralığında periyodik zaman aralıklarında kontrollü bir bilgisayar sistemi aracılığıyla gerçekleştirildi. Numune geometrisine bağlı olarak hesaplanan geometrik özdirenç faktörü ölçümlerden önce belirlenerek özdirenç denklemine ilave edildi. Isıtma işlemi boyunca firin sıcaklık artışı dakikada 10 °C olacak biçimde ayarlanarak her dakika başında ölçüm alındı ve bilgisayar sistemine veri olarak aktarıldı.

Her bir iletkenlik ölçümünde, numune üzerine 5.00 V gerilim uygulayarak akım 10 kez ölçüldü. Daha sonra elektronik ara yüz kart sistemiyle veriler kontrollü bilgisayar sisteminde kurulu bulunan hesaplama programına aktarıldı. Bu program ile ölçülen akım ve gerilim değerleri özdirenç denkleminde yerine konularak numunenin özdirenci ve iletkenliği belirlendi. Her bir iletkenlik verisinin logaritması alınarak sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik grafikleri oluşturuldu. Bu grafiklerin çoğunda iletkenliğin sıcaklık değişimi Arrhenius denklemine uyduğu ve doğrusal bir biçimde değiştiği gözlendi. Bununla birlikte düşük sıcak bölgelerinde iletkenliğin oldukça düşük seyrettiği ve yüksek sıcaklık bölgesine geçiş yapıldığında ise iletkenliğin keskin bir artış gösterdiği görüldü. Bu durum düşük sıcaklık bölgesi aktivasyon enerjisinin yüksek sıcaklık bölgesi aktivasyon enerjisine kıyasla daha büyük değerde olmasına bağlandı. Diğer taraftan mol katkı oranı artışına bağlı olarak kristal örgü sisteminde oluşabilecek deformasyonlardan kaynaklandığı tahmin edildi.



Şekil 3.18. a) $(Bi_2O_3)_{0.80}$ $(Er_2O_3)_{0.05}$ $(Eu_2O_3)_{0.05}$ $(Gd_2O_3)_{0.05}$ $(Ho_2O_3)_{0.05}$ karışımı için sıcaklığa bağlı iletkenlik grafiği, b) $(Bi_2O_3)_{0.65}$ $(Er_2O_3)_{0.10}$ $(Eu_2O_3)_{0.10}$ $(Gd_2O_3)_{0.10}$ $(Ho_2O_3)_{0.05}$ karışımı için sıcaklığa bağlı iletkenlik grafiği.



Şekil 3.19. c) (Bi₂O₃)_{0.50} (Er₂O₃)_{0.15} (Eu₂O₃)_{0.15} (Gd₂O₃)_{0.15} (Ho₂O₃)_{0.05} karışımı için sıcaklığa bağlı iletkenlik grafiği, d) (Bi₂O₃)_{0.35} (Er₂O₃)_{0.20} (Eu₂O₃)_{0.20} (Gd₂O₃)_{0.20} (Ho₂O₃)_{0.05} karışımı için sıcaklığa bağlı iletkenlik grafiği.

Şekil 3.18 (a)'da verilen iletkenlik grafiği incelendiğinde 650 K (~377 °C) sıcaklığına kadar iletkenlik değişimi düzensiz bir biçimde seyrederken, bu sıcaklıktan itibaren değişimin doğrusal karaktere büründüğü görülmektedir. Öte yandan yine bu grafik üzerinde 1063 K (~790 °C) sıcaklığında iletkenlikte ani bir yükseliş göze çarpmaktadır. Bu keskin artışın sebebi literatürde kristal örgü yapısının düzenli yapıdan düzensizliğe geçişi (order-disorder transtition) olarak yorumlanmaktadır. Ancak bu geçiş sıcaklığı saf Bi₂O₃ için yaklaşık 873 K sıcaklığında yaşanmaktaydı. Bu durum olası bir faz geçişini yapıya geçişinin göstergesi olabilir. Düzenli yapıda bulunan kristal örgünün düzensiz yapıya geçişi sırasında oksijen alt örgü düzeni bozulur ve bu durum anyon boşluk sayısında bir artışa sebep olacaktır. Örgüde anyon boşluk konsantrasyonun artması örgüdeki mobil iyonlarının örgü içindeki hareketini kolaylaştırır ve dolayısıyla iyon iletkenliğinin bu sıcaklıktan itibaren keskin bir şekilde artmasına yol açabilir.

Diğer grafiklerde ise iletkenlikteki bu keskin artışın yaşanmadığı gözlenmiştir. Bu ise mol katkı oranı artışıyla birlikte yüksek sıcaklık aktivasyon enerjisi ile düşük sıcaklık aktivasyon enerjisi arasındaki farkın kapanmasına bağlanabilir. Diğer taraftan iletkenliğin düzgün artışa başladığı sıcaklık değerinin katkı oranı artışıyla birlikte yükseldiği gözlenmektedir. Tablo 3.9'da şekilde grafikleri verilen heterojen karışımların elektriksel özellikleri verilmektedir.

Numune	Mal hath aron	İletkenlik	Aktivasyon
Adı	WOI KALKI OFAIII	(Ω.cm) ⁻¹	enerjisi (eV)
A1	x = %5, y = %5, z = %5, t = %5	6.42 x 10 ⁻³	0.40
A2	x = % 10, y = % 10, z = % 10, t = % 5	6.93 x 10 ⁻³	0.58
A3	x = % 15, y = % 15, z = % 15, t = % 5	3.23 x 10 ⁻⁴	0.63
A4	x = %20, y = %20 z = %20, t = %5	5.07 x 10 ⁻⁵	0.66

Tablo 3.9. Şekil 3.18 ve 3.19'da iletkenlik grafikleri verilen heterojen karışımların 750 °C'de elektriksel iletkenlik ve aktivasyon enerji değerleri





Şekil 3.21. a) $(Bi_2O_3)_{0.75}$ $(Er_2O_3)_{0.05}$ $(Eu_2O_3)_{0.05}$ $(Gd_2O_3)_{0.05}$ $(Ho_2O_3)_{0.10}$ karışımı için sıcaklığa bağlı iletkenlik grafiği, b) $(Bi_2O_3)_{0.60}$ $(Er_2O_3)_{0.10}$ $(Eu_2O_3)_{0.10}$ $(Gd_2O_3)_{0.10}$ $(Ho_2O_3)_{0.10}$ karışımı için sıcaklığa bağlı iletkenlik grafiği.



Şekil 3.22. c) $(Bi_2O_3)_{0.45}$ $(Er_2O_3)_{0.15}$ $(Eu_2O_3)_{0.15}$ $(Gd_2O_3)_{0.15}$ $(Ho_2O_3)_{0.10}$ karışımı için sıcaklığa bağlı iletkenlik grafiği, d) $(Bi_2O_3)_{0.30}$ $(Er_2O_3)_{0.20}$ $(Eu_2O_3)_{0.20}$ $(Gd_2O_3)_{0.20}$ $(Ho_2O_3)_{0.10}$ karışımı için sıcaklığa bağlı iletkenlik grafiği.

Şekil 3.21 ve şekil 3.22'de verilen iletkenlik grafikleri birlikte değerlendirildiğinde, yaklaşık 720 K (~447 °C) sıcaklığına kadar iletkenliğin dalgalı bir şekilde düzensiz seyrettiği gözlenmektedir. Bu dalgalanmanın sebebi, düşük sıcaklıklarda kristal örgü sisteminin düzenli yapısını koruduğu ve böylece mobil iyonların hareket yollarının kısıtlanması olabilir. Grafiklerin her birinde kırılma sıcaklığından sonra iletkenliğin doğrusal artış gösterdiği görülür. Bu düzenli artışın Arrhenius eşitliği ile uyumlu olduğu söylenebilir. Şekil 3.7(c)'de yaklaşık 1100 K (~827 °C) sıcaklığında iletkenlikte keskin bir artışın yaşandığı görülmektedir. Bu artış yüksek sıcaklıkta kristal örgünün tekrar düzenli yapısını bozulması, oksijen iyon boşluk sayısında bir artışa sebep olarak iletkenlikte bir sıçramaya neden olabilir. Tablo 3.10'da iletkenlik grafikleri verilen karışımların 750 °C'de elektriksel iletkenlik ve aktivasyon enerji değerleri verilmiştir.

Numune Adı	Mol oranları	İletkenlik (Ω.cm) ⁻¹	Aktivasyon enerjisi (eV)
A5	x= %5, y= %5, z= %5, t= %10	1.44 x 10 ⁻²	0.65
A6	x = % 10, y = % 10, z = % 10, t = % 10	6.39 x 10 ⁻³	0.62
A7	x= %15, y= %15, z= %15, t= %10	2.46 x 10 ⁻⁴	0.59
A8	x = %20, y = %20 z = %20, t = %10	9.53 x 10 ⁻⁵	0.52

Tablo 3.10. Şekil 3.21 ve 3.22'de iletkenlik grafikleri verilen heterojen karışımların 750 °C'de elektriksel iletkenlik ve aktivasyon enerji değerleri

Tablo 3.10'da verilen bilgilere göre, hem aktivasyon enerjisinin hem de iletkenliğin katkı oranı artışına bağlı olarak azaldığı görülmektedir. Bu durum katkı oranı artışı ile birlikte iyon iletkenliğinde düşüşe sebep olan kutuplanabilirliğin azalması ile açıklanabilir. Ayrıca yüksek katkı oranına sahip olan A8 numunesinin iletkenliğinin çok düşük olması bu tahminimizi destekleyici niteliktedir. Aktivasyon enerjisi, iletkenlik grafiği üzerinde doğrusal artışın yaşandığı bölge üzerinden eğim hesabı yapılarak belirlendi.





Şekil 3.24. a) $(Bi_2O_3)_{0.70}$ $(Er_2O_3)_{0.05}$ $(Eu_2O_3)_{0.05}$ $(Gd_2O_3)_{0.05}$ $(Ho_2O_3)_{0.15}$ karışımı için sıcaklığa bağlı iletkenlik grafiği, b) $(Bi_2O_3)_{0.55}$ $(Er_2O_3)_{0.10}$ $(Eu_2O_3)_{0.10}$ $(Gd_2O_3)_{0.10}$ $(Ho_2O_3)_{0.15}$ karışımı için sıcaklığa bağlı iletkenlik grafiği.



Şekil 3.25. c) $(Bi_2O_3)_{0.40}$ $(Er_2O_3)_{0.15}$ $(Eu_2O_3)_{0.15}$ $(Gd_2O_3)_{0.15}$ $(Ho_2O_3)_{0.15}$ karışımı için sıcaklığa bağlı iletkenlik grafiği, d) $(Bi_2O_3)_{0.25}$ $(Er_2O_3)_{0.20}$ $(Eu_2O_3)_{0.20}$ $(Gd_2O_3)_{0.20}$ $(Ho_2O_3)_{0.15}$ karışımı için sıcaklığa bağlı iletkenlik grafiği.

Şekil 3.24 ve 3.25'te verilen iletkenlik grafiklerinde katkı oranı artışıyla birlikte iletkenliğin doğrusal artışa başladığı sıcaklık noktasının daha yüksek değerlere doğru kaydığı görülmektedir. Öte yandan şekil 3.9(a)'da verilen iletkenlik grafiğinde yaklaşık 1000 K (~ 727 °C) sıcaklık değerinde iletkenlikteki doğrusal artışın bozulduğu ve kararsız bir iletkenlik karakterinin yaşandığı görülmektedir. İletkenlikteki bu düzensiz değişimin kaynağı, yüksek sıcaklıkta kristal örgü yapısının deformasyona uğraması ve dolayısıyla örgü içinde var olan iletim yollarının tıkanması olabilir. Aynı dalgalanma şekil 3.10(d)'de verilen iletkenlik grafiğinde de görülmektedir. Tablo 3.11'de şekil 3.24 ve şekil 3.25'de iletkenlik grafikleri verilen karışımların elektriksel iletkenlik ve aktivasyon enerji değerleri verilmiştir.

Tablo 3.11. Şekil 3.24 ve 3.25'de iletkenlik grafikleri verilen heterojen karışımların 750 °C'de elektriksel iletkenlik ve aktivasyon enerji değerleri

Numune adı	Mol oranları	İletkenlik (Ω.cm) ^{.1}	Aktivasyon enerjisi (eV)
B1	x = %5, y = %5, z = %5, t = %15	7.53 x 10 ⁻³	0.64
B2	x = % 10, y = % 10, z = % 10, t = % 15	2.62 x 10 ⁻³	0.95
B3	x = % 15, y = % 15, z = % 15, t = % 15	3.18 x 10 ⁻⁴	0.82
B4	x = % 20, y = % 20 z = % 20, t = % 15	6.15 x 10 ⁻⁵	0.74

Tablo 3.11'deki verilere bakıldığında, katkı oranı artışı ile birlikte elektriksel iletkenlikte dikkate değer bir düşüş meydana gelmektedir. Bu etki önceki heterojen karışımların elektriksel iletkenlik grafiklerinde de görülmüştü. Yüksek katkı oranı, malzemenin iyon iletkenlik karakterini olumsuz etkilediği söylenebilir. Katkılama işlemi ile birlikte saf Bi₂O₃ kristal yapısında 4a bölgesinde bulunan ve kutuplanabilirliği katkı atomlarına göre daha yüksek olan Bi⁺³ katyonları ile safsızlık atomlarının yer değişimi gerçekleşir. Böylece örgüdeki Bi⁺³ katyonlarının sayısı iyice azaldığından kutuplanabilirliğin azalmasıyla birlikte iyon iletkenliğinin de düşüşe geçtiği söylenebilir.





Şekil 3.27. a) $(Bi_2O_3)_{0.65}$ $(Er_2O_3)_{0.05}$ $(Eu_2O_3)_{0.05}$ $(Gd_2O_3)_{0.05}$ $(Ho_2O_3)_{0.20}$ karışımı için sıcaklığa bağlı iletkenlik grafiği, b) $(Bi_2O_3)_{0.50}$ $(Er_2O_3)_{0.10}$ $(Eu_2O_3)_{0.10}$ $(Gd_2O_3)_{0.10}$ $(Ho_2O_3)_{0.20}$ karışımı için sıcaklığa bağlı iletkenlik grafiği.



Şekil 3.28. c) $(Bi_2O_3)_{0.35}$ $(Er_2O_3)_{0.15}$ $(Eu_2O_3)_{0.15}$ $(Gd_2O_3)_{0.15}$ $(Ho_2O_3)_{0.20}$ karışımı için sıcaklığa bağlı iletkenlik grafiği, d) $(Bi_2O_3)_{0.20}$ $(Er_2O_3)_{0.20}$ $(Eu_2O_3)_{0.20}$ $(Gd_2O_3)_{0.20}$ $(Ho_2O_3)_{0.20}$ karışımı için sıcaklığa bağlı iletkenlik grafiği.

Şekil 3.27(a)'da verilen iletkenlik grafiğinde, yaklaşık 1000 K (~727 °C) sıcaklığından itibaren iletkenliğin doğrusal karakteri bozularak dalgalı bir şekilde değişim sergilemiştir. Katkı oranı artışı iletkenliğin doğrusal artışa başladığı kritik sıcaklık noktasının yükselmesine sebep olmuştur. Öte yandan %80 katkı oranına sahip olan karışımın şekil 3.13(d)'de verilen iletkenlik grafiği incelendiğinde ise iletkenlikte ani yükseliş veya azalışın yaşandığı, kararsız bir değişim göze çarpmaktadır. Yine verilen iletkenlik grafiğin doğrusal karaktere daha yakın olduğu söylenebilir. Tablo 3.12'de şekillerde iletkenlik grafikleri verilen karışımların elektriksel iletkenlik ve aktivasyon enerjileri verilmiştir.

Tablo 3.12. Şekil 3.27 ve 3.28'de iletkenlik grafikleri verilen heterojen karışımların 750 °C'de elektriksel iletkenlik ve aktivasyon enerji değerleri

Numuno adu	Malaranlara	İletkenlik	Aktivasyon enerjisi
Tumune au		(Ω.cm) ⁻¹	(eV)
В5	x = %5, y = %5, z = %5, t = %20	1.34 x 10 ⁻²	1.04
B6	x = % 10, y = % 10, z = % 10, t = % 20	1.68 x 10 ⁻³	0.83
B7	x = % 15, y = % 15, z = % 15, t = % 20	3.56 x 10 ⁻⁴	0.88
B8	x= %20, y= %20 z= %20, t= %20	1.96 x 10 ⁻⁵	1.11

Tablo 3.12'deki veriler dikkate alındığında, katkı oranı artışının malzemenin elektriksel iletkenliği üzerinde olumsuz etki yarattığı söylenebilir. Bu durum safsızlık atomlarının örgüdeki yoğunluğunun artmasına bağlı olarak kristal örgü içerisindeki iyon iletim yollarının kısalması veya tıkanması şeklinde yorumlanabilir. Doyum noktasına aşan katkılama işlemi ile birlikte kristal yapı kendi özünü kaybederek farklı bir kristal sisteme dönüşmüş olabilir. İletkenlik mekanizması hakkında daha detaylı bilgi diğer analiz yöntemleri sonucunda açığa çıkan sonuçların yorumlanması ile elde edilecektir.





Şekil 3.30. (Bi₂O₃)_{1-x-y-z-t} (Er₂O₃)_x (Eu₂O₃)_y (Gd₂O₃)_z (Ho₂O₃)_t beşli katı heterojen karışımlarının a) Mol katkı oranına bağlı olarak aktivasyon enerjisinin değişimi, b) 750 °C 'deki elektriksel iletkenliklerin mol katkı oranına bağlı olarak değişimi.



Şekil 3.31. (Bi₂O₃)_{1-x-y-z-t} (Er₂O₃)_x (Eu₂O₃)_y (Gd₂O₃)_z (Ho₂O₃)_t heterojen karışımları için,
c) A serisi numunelerin sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik grafiklerinin kıyaslanması, d) B serisi numunelerin sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik grafiklerinin kıyaslanması.

Şekil 3.30(a)'da verilen grafik üzerinde, en büyük aktivasyon enerjisi 1.11 eV değerli ile en yüksek katkı oranıyla hazırlanan B8 numunesine aittir. Öte yandan en düşük aktivasyon enerjisi ise 0.43 eV değeri ile en düşük katkı oranına sahip A1 numunesine ait olduğu görülmektedir. Ayrıca şekil 3.30(b)'de 750 °C'de elektriksel iletkenlik kıyaslaması verilen grafikte görüldüğü üzere düşük aktivasyon enerjisine sahip numunenin yüksek elektriksel iletkenlik sergilediği görülmektedir. Tüm numuneler arasında en düşük iyon iletkenliği B8 numunesine ait olup 1.96 x 10⁻⁵ (Ω .cm)⁻¹ değerindedir. Tablo 3.13'de tüm karışımların aktivasyon enerjileri ve 750 °C'deki elektriksel iletkenlikleri verilmiştir.

Tablo 3.13. Hazırlanan (Bi₂O₃)_{1-x-y-z-t} (Er₂O₃)_x (Eu₂O₃)_y (Gd₂O₃)_z (Ho₂O₃)_t beşli heterojen katı karışımların 750 °C'de elektriksel iletkenlik ve aktivasyon enerjileri

Numune Adı	Mol oranları	İletkenlik (Ω.cm) ⁻¹	Aktivasyon enerjisi (eV)
A1	x = %5, y = %5, z = %5, t = %5	6.42 x 10 ⁻³	0.43
A2	x = %10, y = %10, z = %10, t = %5	6.93 x 10 ⁻³	0.58
A3	x = %15, y = %15, z = %15, t = %5	3.23 x 10 ⁻⁴	0.63
A4	x = %20, y = %20 z = %20, t = %5	5.07 x 10 ⁻⁵	0.66
A5	x = %5, y = %5, z = %5, t = %10	1.44 x 10 ⁻²	0.65
A6	x = % 10, y = % 10, z = % 10, t = % 10	6.39 x 10 ⁻³	0.62
A7	x = %15, y = %15, z = %15, t = %10	2.46 x 10 ⁻⁴	0.59
A8	x = %20, y = %20 z = %20, t = %10	9.53 x 10 ⁻⁵	0.52
B1	x= %5, y= %5, z= %5, t= %15	7.53 x 10 ⁻³	0.64
B2	x = % 10, y = % 10, z = % 10, t = % 15	2.62 x 10 ⁻³	0.95
B3	x = %15, y = %15, z = %15, t = %15	3.18 x 10 ⁻⁴	0.82
B4	x = %20, y = %20 z = %20, t = %15	6.15 x 10 ⁻⁵	0.74
B5	x= %5, y= %5, z= %5, t= %20	1.34 x 10 ⁻²	1.04
B6	x = %10, y = %10, z = %10, t = %20	1.68 x 10 ⁻³	0.83
B7	x= %15, y= %15, z= %15, t= %20	3.56 x 10 ⁻⁴	0.88
B8	x = %20, y = %20 z = %20, t = %20	1.96 x 10 ⁻⁵	1.11

3.4. SEM Analiz Sonuçları

Hazırlanan heterojen katı karışımların yüzey karakterizasyonu Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde bulunan Leo 440 model bilgisayar kontrollü taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yapıldı. Bu sistemde elektron kaynağı olarak tungsten flament kullanıldı. Numunenin yüzey pürüzlülük oranını azaltmak için vakum ortamında parlatma tekniği uygulandı. Tüm ölçümler oda sıcaklığında SEM sistemine bağlı bilgisayar kontrolünde yapıldı. Bu analiz tekniği ile numune yüzey özelliklerine ait tanecik boyutu, farklı kristalografik fazların belirlenmesi, tanecik sınır yapısı ve şekli, taneciklerin birbirine bağlanma biçimi gibi parametreler belirlenebilir. Her bir numuneye ait SEM yüzey fotoğrafları düşey pozisyonda numuneye 2 µm, 1 µm ve 200 nm mesafeden çekildi. Ancak tanecik şekli, sınır yapısı ve birbirine bağlanma biçimlerini analiz etmek için 200 nm uzaklıktan çekilen SEM fotoğrafları daha uygun olduğu gözlendi (Şekil 3.32)



Şekil 3.32. Yüzeye farklı uzaklıklardan çekilen SEM resimleri

Bu uzaklıktan çekilen SEM resimlerinde elektronların hızlandırma gerilim (EHT) 3 kV seçilerek yüzey çalışma uzaklığı (WD) ise 3.5 mm ile 5.3 mm aralığında değiştirilerek ayarlandı. Diğer taraftan katkı oranı artışının tanecik sınır yapısı, boyutu ve birbirine bağlanma biçimleri üzerindeki etkilerini açığa çıkarmak için resimlerin karşılaştırılması yapıldı. Bununla birlikte kübik fazın kararlı hale geldiği tahmin edilen karışımların SEM resimleri yine birlikte değerlendirilerek analiz edildi.



Şekil 3.33. a) $(Bi_2O_3)_{0.80}$ (Er₂O₃)_{0.05} (Eu₂O₃)_{0.05} (Gd₂O₃)_{0.05} (Ho₂O₃)_{0.05} karışımına ait SEM resmi, b) $(Bi_2O_3)_{0.65}$ (Er₂O₃)_{0.10} (Eu₂O₃)_{0.10} (Gd₂O₃)_{0.10} (Ho₂O₃)_{0.05} karışımına ait SEM resmi.



Şekil 3.34. c) $(Bi_2O_3)_{0.50}$ (Er₂O₃)_{0.15} (Eu₂O₃)_{0.15} (Gd₂O₃)_{0.15} (Ho₂O₃)_{0.05} karışımına ait SEM resmi, d) $(Bi_2O_3)_{0.35}$ (Er₂O₃)_{0.20} (Eu₂O₃)_{0.20} (Gd₂O₃)_{0.20} (Ho₂O₃)_{0.05} karışımına ait SEM resmi.

Şekil 3.33 (a)'da verilen SEM fotoğrafında taneciklerin belirsiz şekillere sahip olduğu ve homojen olmayan bir tanecik dağılımın yaşandığı görülmektedir. Tanecik boyutu diğer SEM resimlerine göre oldukça büyük ve taneciklerin birbirine bağlanma sınırları keskin olduğu gözlenmektedir. Öte yandan şekil 33 (b)'de verilen resimde ise katkı

oranı artışı ile tanecik boyutunun küçülmeye başladığı ve bazı tanecik sınırlarında gözenekli yapıların oluştuğu görüldü. Yine bu resimde de taneciklerin homojen bir şekilde dağılım göstermediği ve küçük ada yapısında yerleşimlerin oluştuğu görülmektedir. Katkı oranı artışı ile birlikte taneciklerin küçülerek birbirinden ayrıldığı ve tanecik sınır yapısının değiştiği gözlenmektedir. Ayrıca katkı oranı artışı ile birlikte yüzey pürüzlülük oranı da artışa geçtiği anlaşılmaktadır. Şekil 3.34 (a) ve (b)'de verilen SEM resimlerinde tanecik şekil yapısının oldukça değiştiği görülmekte ve bu durum safsızlık atom yoğunluğunun artışından kaynaklandığı tahmin edilmektedir. Tablo 3.14'de şekillerde SEM resimleri verilen karışımlara ait yüzey karakterizasyon sonuçları özetlenmiştir.

Tablo 3.14. Şekil 3.33 ve 3.34'de SEM resimleri verilen (Bi₂O₃)_{1-x-y-z-t} (Er₂O₃)_x (Eu₂O₃)_y (Gd₂O₃)_z (Ho₂O₃)_t heterojen karışımlarına ait yüzey karakterizasyonu parametreleri

Numune adı	Mol Oranları (%)	Parçacık Boyutu (nm)	Tanecik Oluşumu
A1	x = %5, y = %5, z = %5, t = %5	36.6	Yok
A2	x = %10, y = %10, z = %10, t = %5	27.2	Yok
A3	x = %15, y = %15, z = %15, t = %5	9.10	Var
A4	x= %20, y= %20 z= %20, t= %5	5.45	Var

Bununla birlikte katkı atomlarının iyonik yarıçapının Bi⁺³ katyonundan küçük seçilmesi tanecik boyutunun azalmasına yol açtığı söylenebilir. Bu durumun ikili ve üçlü katkılama çalışmalarında açığa çıkan sonuçlarla benzer olduğu anlaşıldı. Öte yandan SEM resimlerinde görülen gözenekli yapı oluşumunun iyonik iletkenliğin azalmasına yol açtığı bilinmektedir. Bununla birlikte tanecik yapısının küçülmesi malzeme yoğunluğunda bir düşüşe sebep olabilir.



Şekil 3.35. a) $(Bi_2O_3)_{0.75}$ $(Er_2O_3)_{0.05}$ $(Eu_2O_3)_{0.05}$ $(Gd_2O_3)_{0.05}$ $(Ho_2O_3)_{0.10}$ karışımına ait SEM resmi, b) $(Bi_2O_3)_{0.60}$ $(Er_2O_3)_{0.10}$ $(Eu_2O_3)_{0.10}$ $(Gd_2O_3)_{0.10}$ $(Ho_2O_3)_{0.10}$ karışımına ait SEM resmi.



Şekil 3.36. c) $(Bi_2O_3)_{0.45}$ (Er₂O₃)_{0.15} (Eu₂O₃)_{0.15} (Gd₂O₃)_{0.15} (Ho₂O₃)_{0.10} karışımına ait SEM resmi, d) $(Bi_2O_3)_{0.30}$ (Er₂O₃)_{0.20} (Eu₂O₃)_{0.20} (Gd₂O₃)_{0.20} (Ho₂O₃)_{0.10} karışımına ait SEM resmi.

Şekil 3.35 (a)'da verilen A5 numunesine ait SEM resmi analiz edildiğinde tanecik sınır yapısının yumuşak geçişli olduğu gözlenmektedir. Ayrıca resimde tanecik boyutlarının düzensiz seyrettiği ve büyük yığılma durumlarının varlığına da rastlanılmaktadır. Katkı oranı A5 karışımına göre %15 oranında daha fazla olan A6 numunesinin SEM resmi dikkatlice incelendiğinde ise tanecik sınır yapısının keskin bir biçimde değiştiği ve
düzensiz bir tanecik dağılımının yaşandığı söylenebilir. Ayrıca bu karışımın tanecik boyutu da A5 numunesine kıyasla oldukça küçülerek taneciklerin birbirine bağlanma biçimleri keskin bir biçimde değiştiği söylenebilir. Diğer taraftan A7 ve A8 kodlu karışımlara ait SEM resimleri birlikte analiz edildiğinde katkı oranı artışı ile birlikte farklı karakterleri işaret eden tanecik kümelenmelerinin yaşandığı ve bununla birlikte yer yer gözenekli yapıların oluştuğu görülmektedir. Yine SEM resimlerinde gözlenen ortak bir sonucu göre tanecik şekli poligonal yapıya benzer biçimde olduğu söylenebilir. Tablo 3.15'de şekillerde SEM resimleri verilen karışımlara ait yüzey karakterizasyon sonuçları verilmiştir.

Tablo 3.15.	Şekil 3.35	ve 3.36'da	SEM resim	leri verilen (Bi2	$O_3)_{1-x-y-z-1}$	$_{t}(Er_{2}O_{3})_{x}(Eu_{2}O_{3})_{y}$
	$(Gd_2O_3)_z$	$(Ho_2O_3)_t$	heterojen	karışımlarına	yüzey	karakterizasyonu
	parametrel	leri				

Numune adı	Mol Oranları (%)	Parçacık Boyutu (nm)	Tanecik Oluşumu
A5	x= %5, y= %5, z= %5, t= %10	34.5	Yok
A6	x= %10, y= %10, z= %10, t= %10	14.5	Yok
A7	x= %15, y= %15, z= %15, t= %10	21.8	Yok
A8	x = %20, y = %20 z = %20, t = %10	39.2	Yok

Tablo 3.15'deki verilere göre parçacık boyutunun önce azaldığı sonrasında ise artışa geçtiği görülmektedir. Tabloda verilen karışımlar içerisinde iyon iletkenliği en yüksek olan A5 kodlu numunenin SEM resmine bakıldığında gözenekli yapının oluşmadığı söylenebilir. Diğer karışımların SEM resimlerinde ise tanecik boyutunun azalmasına bağlı olarak artan gözenek oluşumu iyonik iletkenliğin azalışına zemin hazırladığı düşünülebilir.



Şekil 3.37. a) $(Bi_2O_3)_{0.70}$ $(Er_2O_3)_{0.05}$ $(Eu_2O_3)_{0.05}$ $(Gd_2O_3)_{0.05}$ $(Ho_2O_3)_{0.15}$ karışımına ait SEM resmi, b) $(Bi_2O_3)_{0.55}$ $(Er_2O_3)_{0.10}$ $(Eu_2O_3)_{0.10}$ $(Gd_2O_3)_{0.10}$ $(Ho_2O_3)_{0.15}$ karışımına ait SEM resmi.



Şekil 3.38. c) $(Bi_2O_3)_{0.40}$ $(Er_2O_3)_{0.15}$ $(Eu_2O_3)_{0.15}$ $(Gd_2O_3)_{0.15}$ $(Ho_2O_3)_{0.15}$ karışımına ait SEM resmi, d) $(Bi_2O_3)_{0.25}$ $(Er_2O_3)_{0.20}$ $(Eu_2O_3)_{0.20}$ $(Gd_2O_3)_{0.20}$ $(Ho_2O_3)_{0.15}$ karışımına ait SEM resmi.

Şekil 3.37 (a)'da verilen SEM resminde gözüken tanecik sınır ve şekil yapısı, düşük katkı oranı (< %35) ile katkılanmış karışımların SEM resimleri ile benzerlik gösterdiği söylenebilir. Yine bu resimde iyonik iletkenliğin azalışında etkili olduğu düşünülen gözenekli yapıların varlığına rastlanılmadı. Öte yandan kademeli şekilde katkı oranı

artışı ile hazırlanan karışımların SEM resimlerine bakıldığında tanecik şekli, sınır yapısı ve büyüklüğünün giderek azaldığı gözlenmektedir. Ayrıca katkı oranı artışı ile taneciklerin yığılma alanlarının küçülmesine ve bazı bölgelerde ise küresel şekilli tanecikli yapıların oluşması görülmektedir.

Şekil 3.37 (d)'de verilen SEM resmi %75 katkı oranı ile hazırlanan karışıma ait olup, tanecik dağılımı ve yapısına bakıldığında farklı atom gruplarından oluşan kümelenme veya yığılma durumlarının oluştuğu söylenebilir. Bununla birlikte şekillerde verilen karışımlar arasında en düşük katkı oranına sahip olan B1 kodlu numunenin SEM resminde tanecik şekil yapısının poligonal olduğu ve katkı oranı yükseldikçe küçük bezelye görünümüne dönüştüğü gözlendi. Tablo 3.16'de şekillerde SEM resimleri verilen karışımların yüzey karakterizasyon sonuçları özetlenmiştir.

Tablo 3.16. Şekil 3.37 ve 3.38'de SEM resimleri verilen (Bi₂O₃)_{1-x-y-z-t} (Er₂O₃)_x (Eu₂O₃)_y (Gd₂O₃)_z (Ho₂O₃)_t heterojen karışımlarına yüzey karakterizasyonu parametreleri

Numune adı	Mol Oranları (%)	Parçacık Boyutu (nm)	Tanecik Oluşumu
B1	x= %5, y= %5, z= %5, t= %15	47.8	Yok
B2	x= %10, y= %10, z= %10, t= %15	28.5	Yok
B3	x= %15, y= %15, z= %15, t= %15	18.6	Yok
B4	x = %20, y = %20 z = %20, t = %15	11.2	Yok

Tablo 3.12'de verilen sonuçlara bakıldığında, tanecik boyutunun katkı oranı artışına bağlı olarak azaldığı görülmektedir. Bu ise farklı atom gruplarının bir araya gelerek kompozit bir yapının oluşmasına yol açtığını gösterebilir.



Şekil 3.39. a) $(Bi_2O_3)_{0.65}$ (Er₂O₃)_{0.05} (Eu₂O₃)_{0.05} (Gd₂O₃)_{0.05} (Ho₂O₃)_{0.20} karışımına ait SEM resmi, b) $(Bi_2O_3)_{0.50}$ (Er₂O₃)_{0.10} (Eu₂O₃)_{0.10} (Gd₂O₃)_{0.10} (Ho₂O₃)_{0.20} karışımına ait SEM resmi.



Şekil 3.40. c) $(Bi_2O_3)_{0.35}$ $(Er_2O_3)_{0.15}$ $(Eu_2O_3)_{0.15}$ $(Gd_2O_3)_{0.15}$ $(Ho_2O_3)_{0.20}$ karışımına ait SEM resmi, d) $(Bi_2O_3)_{0.20}$ $(Er_2O_3)_{0.20}$ $(Eu_2O_3)_{0.20}$ $(Gd_2O_3)_{0.20}$ $(Ho_2O_3)_{0.20}$ karışımına ait SEM resmi.

Şekil 3.39 (a)'da verilen SEM resmi % 35 katkı oranı ile katkılanmış B5 numunesine ait olup hafif oranda gözenekli yapının oluşmaya başladığını söyleyebiliriz. Ancak mol katkı oranı %30'dan daha düşük olan karışımlarda bu gözenekli yapıların oluşmadığı gözlenmişti. Bu çıkarım, kübik fazın kararlı hale getirmeye yönelik yapılan önceki çalışmalarda öngörülen katkı oranı aralığıyla (0.10 < x < 0.35) uyumlu olduğu söylenebilir. Diğer taraftan Şekil 3.39 (b)'de verilen SEM resminde ise %50 katkı oranı ile hazırlanmış karışımına aittir. Bu resimde ise tanecik şekil ve sınır yapısının keskin bir şekilde farklılaştığı görülmektedir. Bu durum katkı oranı artışıyla birlikte saf Bi₂O₃ kristal örgüsünde 4a bölgelerinde bulunan Bi⁺³ katyonlarının safsızlık atomlarıyla yer değiştirmesi sonucu, katyonların kutuplama özelliğinin farklılaşmasıyla birlikte birbirinden büyüklükçe ve şekilce farklı taneciklerin oluşmasıyla açıklanabilir. Tablo 3.17'de şekillerde SEM resimleri verilen karışımlara ait yüzey karakterizasyon sonuçları özetlenmiştir.

Tablo 3.17. Şekil 3.39 ve 3.40'da SEM resimleri verilen (Bi₂O₃)_{1-x-y-z-t} (Er₂O₃)_x (Eu₂O₃)_y (Gd₂O₃)_z (Ho₂O₃)_t heterojen karışımlarına ait yüzey 126arakterizasyonu parametreleri

Numune adı	Mol Oranları (%)	Parçacık Boyutu (nm)	Tanecik Oluşumu
B5	x = %5, y = %5, z = %5, t = %20	33.8	Yok
B6	x= %10, y= %10, z= %10, t= %20	26.5	Yok
B7	x= %15, y= %15, z= %15, t= %20	12.6	Yok
B8	x = %20, y = %20 z = %20, t = %20	9.20	Yok

Tablodaki veriler bize katkı oranı artışının parçacık boyutuyla ters orantılı bir ilişkiye sahip olduğunu göstermektedir. Katkı oranı ile birlikte örgünün 4a bölgesini ve ara bölgeleri işgal eden safsızlıkların konsantrasyonu artmaktadır. Bu artış oksijen iyonlarının örgü içersinde hareket etmesini zorlaştırıcı bir etki yaratmaktadır. Çünkü belli bir katkı oranı seviyesinin üstüne çıkıldığında her bir katkı atomu mobil oksijen iyonları için tuzak noktaları olarak davranabilir.

3.5. EDX Analiz Sonuçları

Hazırlanan karışımların EDX analizi Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde bulunan Leo 440 model SEM cihazı ile gerçekleştirildi. EDX analizi sonucunda oluşturulan enerji dağılım desenlerinde, yatay eksende verilen değerler kullanılan x-ışınlarının enerji değişimini verirken düşey eksendeki değerler ise malzeme içinde x-ışınları ile etkileşen atom sayısını gösterir. Tüm analizler oda sıcaklığında standart ölçüm adımları takip edilerek yapıldı. Analizler için kullanılan xışınları hızlandırma gerilimi 25 kV seçilerek geri saçılan x-ışını sinyalleri özel yapım dedektörler vasıtasıyla tespit edildi.

EDX analizi için karışımın SEM resmi üzerinde seçilen özel bir bölge üzerine yüksek enerjili x-ışını demeti gönderilir. Bu x-ışınları, yüzeydeki farklı atom gruplarıyla etkileşir ve atomun K, L veya M kabuğunda bulunan elektronlardan birini koparabilir. Bununla birlikte kopan elektronun yerini üst yörüngelerden birinden gelen elektron kısa sürede işgal edecektir. Yörüngeler veya kabuklar arası bu geçiş belirli dalga boyuna ve şiddete sahip x-ışını üretir. Farklı her bir elementin söz konusu kabuklar arası enerji değerlerinin birbirinden farklı olması sebebiyle üretilen x-ışınlarının enerji değerleri de farklı olacaktır. Bu durumda EDX desenlerinde gözlenen her bir pik değeri malzeme içindeki farklı element gruplarına ait olabilir. Analizi gerçekleştirilen tüm karışımların EDX desenlerinde kullanılan x-ışınlarının maksimum enerjisi 16.0 eV civarında olduğu ve malzeme içinde yoğunluğu en yüksek elementin ise Bi olduğu gözlendi. Karışımlarda katkı oranı artışına bağlı olarak safsızlık atomlarına ait pik tepelerinin yükseldiği ve Bi elementine ait pikin şiddetinin ise azaldığı görüldü. Tüm EDX desenleri SEM resimlerinde belirlenen belirli bir alan üzerinde bulunan atom gruplarından gelen sinyallerin değerlendirilmesiyle oluşturuldu.

Hazırlanan tüm karışımların EDX analizleri sonucunda hesaplanan % ağırlık, % atomik oran ve net pik şiddet değeri gibi nicel analiz sonuçları tablo 3.18'de verilmiştir. Tabloda verilen değerlerin teorik olarak hesaplanan atomik dağılımla örtüşüp örtüşmediği tartışıldı. Aşağıdaki şekillerde farklı katkı oranı ile hazırlanan bazı karışımların EDX desenleri verilmiştir.



Şekil 3.41. (Bi₂O₃)_{0.80}(Er₂O₃)_{0.05}(Eu₂O₃)_{0.05}(Gd₂O₃)_{0.05}(Ho₂O₃)_{0.05} karışımı için EDX kırınım deseni.



Şekil 3.42. (Bi₂O₃)_{0.75}(Er₂O₃)_{0.05}(Eu₂O₃)_{0.05}(Gd₂O₃)_{0.05}(Ho₂O₃)_{0.10} karışımı için EDX kırınım deseni.



Şekil 3.43. (Bi₂O₃)_{0.30} (Er₂O₃)_{0.20}(Eu₂O₃)_{0.20}(Gd₂O₃)_{0.20}(Ho₂O₃)_{0.10} karışımı için EDX kırınım deseni.



Şekil 3.44. (Bi₂O₃)_{0.65}(Er₂O₃)_{0.05}(Eu₂O₃)_{0.05}(Gd₂O₃)_{0.05}(Ho₂O₃)_{0.20} karışımı için EDX kırınım deseni.



Şekil 3.45. (Bi₂O₃)_{0.25}(Er₂O₃)_{0.20}(Eu₂O₃)_{0.20}(Gd₂O₃)_{0.20}(Ho₂O₃)_{0.15} karışımı için EDX kırınım deseni.



Şekil 3.46. (Bi2O3)0.20(Er2O3)0.20(Eu2O3)0.20(Gd2O3)0.20(Ho2O3)0.20 heterojen karışımı için EDX kırınım deseni

Şekil 3.41'de verilen EDX deseni tüm karışımlar içinde safsızlık oranı en düşük numune olan A1 numunesine aittir. Bu desen dikkatlice incelendiğinde malzeme içindeki en yoğun element Bi olmakla birlikte bu elemente ait pik yaklaşık 2.6 eV enerjili x-ışınlarının yayıldığı noktada oluşmuştur. Safsızlık atomlarına ait EDX pikleri ise yoğun olarak 5.4 eV ile 8.5 eV enerji aralığına sahip x-ışınlarının yayıldığı bölgelere kümelendiği görülebilir. Diğer taraftan yaklaşık 1.6 eV enerji değerinde de x-ışını yayan safsızlık atomlarına ait EDX pikleri de desende görülebilir. Bu karışımda O atomlarına ait EDX pikl ise 0.45 eV enerji değerinde ortaya çıkmıştır. Öte yandan en şiddetli EDX piki Bi elementine ait olup şiddet değeri yaklaşık 10.4 K şeklindedir. Safsızlık atomlarına ait şiddet değerleri ise 1.0 K'nın altında seyrettiği görüldü.

Şekil 3.42'de ise A2 kodlu karışıma ait EDX deseni verilmiştir. Burada Bi elementine ait pik diğer pikler arasında en şiddetli olanı ve yaklaşık 2.6 eV enerji değerinde oluştuğu görülmektedir. Diğer taraftan malzeme içinde Ho konsantrasyonunu işaret eden pikin şiddet değerinin giderek yükseldiği ve buna bağlı olarak diğer safsızlık element atomlarının konsantrasyonunda herhangi bir değişikliğin yaşanmadığı söylenebilir. Şekil 3.44'deki EDX deseni ise SEM resminde gözenekli yapının oluşmaya başladığı karışıma aittir. Bununla birlikte diğer numunelerin EDX desenleri birbiriyle benzer özellikler sergilediğinden burada tüm resimlere yer verilmedi.

Katkılama oranının en yüksek olduğu iki karışım olan B7 ve B8'in şekil 3.45 ve 3.46'da verilen EDX desenleri birlikte incelendiğinde, safsızlık atomlarına ait piklerin şiddet değerleri en yüksek noktaya ulaşmıştır. Öte yandan malzeme içerisinde yer alan elementlerin konsantrasyonları kıyaslandığında Bi ve O elementi en yoğun şekilde bulunan elementler olduğu görülebilir. Ayrıca en düşük katkı oranına sahip A1 karışımın EDX deseni en fazla katkı oranına sahip B8 karışımı ile kıyaslandığında, Bi elementini gösteren pik şiddetinin yaklaşık 5 kat azaldığı söylenebilir. Yüksek katkı oranı ile hazırlanan karışımlara ait SEM resimleri de oluşan bu kompozit yapıyı işaret eden yüzey haritasına sahipti. Tablo 3.18'de hazırlanan karışımların EDX analizleri sonucunda ortaya çıkan karışımlara ait nicel parametreler gösterilmiştir.

Numune	% Ağırlıkça Oran						
adı	(%)	<u>Bi</u>	<u>0</u>	Er	<u>Ho</u>	Gd	Eu
. 1	A1 $x = \%5, y = \%5, z = \%5, t = \%5$	69.6	12.9	4.22	3.97	4.54	4.75
Al		26.6	64.6	2.02	1.93	2.31	2.50
	x= %10, y= %10,	58.8	13.0	7.61	3.96	7.94	8.57
A2	z= %10, t= %20	22.1	64.0	3.57	1.88	3.96	4.42
	x= %15, y= %15,	43.9	15.3	11.7	3.43	12.0	13.6
A3	z= %15, t= %20	14.7	67.2	4.9	1.46	5.37	6.29
	x = % 20, y = % 20	31.7	12.9	16.4	3.87	16.5	18.5
A4	z= %20, t= %20	11.6	61.7	7.51	1.79	8.01	9.32
	x= %5, y= %5,	66.1	13.2	4.11	7.15	4.38	5.02
AS	z= %5, t= %20	24.8	64.9	1.93	3.41	2.19	2.60
A.C.	x= %10, y= %10,	26.8	14.0	17.2	8.39	15.6	17.7
Ao	z= %10, t= %20	9.32	63.8	7.47	3.69	7.22	7.47
	x= %15, y= %15,	42.4	13.2	11.8	7.38	12.7	12.2
A/	z= %15, t= %20	15.5	63.3	5.42	3.41	6.19	6.14
4.0	x= %20, y= %20	52.7	12.5	8.54	7.61	8.95	9.62
Að	z = % 20, t = % 20	20.1	62.4	4.08	3.68	4.54	5.06
D1	x= %5, y= %5, z= %5, t= %20	62.9	12.7	3.91	10.6	4.68	5.09
DI		24.1	63.8	1.87	5.15	2.38	2.68
DO	x= %10, y= %10,	50.5	13.4	7.48	11.0	8.37	9.09
D2	z = %10, t = %20	18.5	64.2	3.43	5.15	4.08	4.58
D2	x= %15, y= %15,	39.2	10.4	12.3	11.4	12.8	13.7
60	z = %15, t = %20	16.2	56.5	6.37	5.96	7.03	7.82
D /	x= %20, y= %20	22.7	13.5	16.9	11.9	16.9	17.8
D4	z = % 20, t = % 20	8.05	12.4	7.50	5.34	7.9	8.7
D5	x= %5, y= %5,	57.6	14.0	4.25	13.5	5.12	5.69
БЈ	z = %5, t = %20	20.7	66.0	1.91	6.19	2.45	2.67
D6	x= %10, y= %10,	46.7	12.7	8.69	11.9	9.48	10.40
DU	z = % 10, t = % 20	17.5	62.5	4.08	5.70	5.74	5.38
P7	x = %15, y = %15,	35.5	11.7	12.7	12.7	13.0	14.1
/ u	z = %15, t = %20	13.8	59.4	6.17	6.25	6.75	7.52
Do	x= %20, y= %20	18.6	11.5	17.3	15.7	17.5	19.1
$B8 \qquad \begin{array}{c} x = \sqrt{20}, \ y = \sqrt{20} \\ z = \sqrt{20}, \ t = \sqrt{20} \end{array}$	7.15	57.8	8.33	7.66	8.93	10.0	

Tablo 3.18. $(Bi_2O_3)_{1-x-y-z-t}$ $(Er_2O_3)_x$ $(Eu_2O_3)_y$ $(Gd_2O_3)_z$ $(Ho_2O_3)_t$ heterojen karışımların EDX analiz sonuçlarına ilişkin parametreler

4. BÖLÜM

TARTIŞMA – SONUÇ VE ÖNERİLER

4.1. Tartışma – Sonuç ve Öneriler

Katıhal reaksiyonları ile atmosferik koşullarda hazırlanan (Bi₂O₃)_{1-x-y-z-t}(Er₂O₃)_x $(Eu_2O_3)_v(Gd_2O_3)_z(Ho_2O_3)_t$ heterojen karışımların yapısal karakterizasyonu XRD tekniğiyle oda sıcaklığında D8 Advance Bruker model X-ışını cihazı ile gerçekleştirildi. Bu karışımların mol katkı oranlarının seçimi kübik fazın kararlı hale getirilmesinde oldukça önemli bir parametre olduğu bilinmektedir. Iwahara ve arkadaşları kübik fazın kararlı hale getirme çalışması için sentezledikleri (Bi₂O₃)_{1-x} (Ln₂O₃)_x ikili karışımların katkılama oranına bağlı olarak faz diyagramını hazırladılar. Bu diyagrama göre %20'nin altında bir katkı oranı belirlendiğinde kristal örgünün rhombohedral faza ait olduğunu gösterdiler. Mol katkı oranı %25 ile %35 aralığında seçildiğinde ise kübik fazın kararlı hale geldiğini açıkladılar. Öte yandan bu tez çalışmasında da kübik fazın kararlı hale geldiği karışımların XRD desenleri literatürde verilen saf kübik fazın kırınım deseni ile örtüştüğü görülmüştür. Diğer taraftan Iwahara, katkılanan lantanit katyonun türü, yarıçapı ve miktarı bu fazın kararlı hale gelmesinde oldukça önemli olduğunu açıkladı. Özellikle katyon yarıçapı Bi⁺³ katyonuna kıyasla daha küçük seçildiğinde kübik fazın daha kolay bir şekilde kararlı hale geldiği görülmüştür. Bununla birlikte daha büyük yarıçapa sahip lantanit katyonu kullanıldığında ise rhombohedral fazın oluştuğu gözlenmiştir. Bu tez çalışmasında kullanılan lantanit katyonları Bi⁺³ katyon yarıçapından küçük seçilerek kübik fazın kararlılığı üzerindeki etkisi gözlenmiştir. Hazırlanan tüm karışımlar içerisinde mol katkı oranı %30'dan daha küçük olan karışımların XRD kırınım desenleri birlikte değerlendirildi. Ayrıca kübik fazın kararlı hale geldiği düşünülen karışımların kırınım deseni üzerindeki piklere ait miller indisi ve Bragg açısı ve diğer yapı parametreleri "X-Powder" indisleme programı ile belirlendi [112].

Kübik fazın oluştuğu karışımların kırınım deseni üzerinde (111) düzlemine ait kırınım pikinin FWHM değeri her bir karışım için hesaplandı. Bu değerler analiz edildiğinde, mol katkı oranı artışının FWHM değerini yükselttiği ve pik keskinliğini azalttığı gözlendi. Yüksek FWHM değeri, malzemenin kristal örgü sisteminde katkı oranı artışına bağlı olarak örgüdeki kusur yoğunluğunun artışına bağlanabilir. Nitekim daha yüksek katkı oranlarında kristal örgünün iyice bozularak düzensiz bir yapıya dönüştüğü görülmüştür. Bu durum kristal örgüde en yaygın kristal kusurları olarak bilinen Frenkel ve Schottky nokta kusur yoğunluğunun artmasından kaynaklanabilir. Kusur yoğunluğu artışı örgüde farklı kristal düzlemlerinin oluşmasına zemin hazırlayabilir. Bu ise kırınım deseni üzerinde daha geniş yapıya sahip kırınım piklerinin oluşmasına yol açabilir. Hazırlanan karışımlar içerisinde buna en güzel örnek, katkı oranı en yüksek karışım olan B8 kodlu karışımın XRD deseni gösterilebilir. Bu karışımın kırınım deseninde piklerin oluşmaya başladığı zeminde gürültü seviyesi oldukça fazla ve (111) düzlemine ait pikin FWHM değeri yaklaşık olarak 0.487° olduğu gözlendi [113].

Hazırlanan karışımların ortalama kristal boyutu, kırınım deseni üzerinde yer alan pikler üzerinden Debye-Scherrer eşitliğine göre hesaplandı. Sonuçlar değerlendirildiğinde, katkı oranı artışı ile birlikte birim hücre boyutlarının azaldığı gözlendi. Bununla birlikte tüm karışımlar içerisinde en düşük kristal boyutu 14.6 nm ile B8 kodlu numuneye aittir. M.M. Patil ve arkadaşları nano-bizmut tozları üzerine yürüttükleri çalışmada, kübik faza ait ortalama kristal boyutunu yaklaşık 50 nm civarında olarak hesapladılar. Durmuş ve arkadaşları (Bi₂O₃)_{1-x-y} (Ho₂O₃)_x(Tm₂O₃)_y üçlü karışımların kristalografik özelliklerini belirlerken katkı oranı artışıyla birlikte karışımın kristal boyutunun küçüldüğünü gözlediler. Bu çalışmada da kübik fazın kararlı hale geldiği tahmin edilen karışımların hesaplanan ortalama kristal boyutları da bu değer etrafında değişmektedir. Ayrıca bu karışımların birim hücre parametreleri 5.45 Å ile 5.51 Å aralığında değiştiği gözlendi. Bundan önceki çalışmalarda açığa çıkan bir sonuca göre, örgü sabitinin katkı oranı artışına bağlı olarak azaldığı gösterilmişti. S. Aratesh ve arkadaşları (Bi₂O₃)_{1-x-y} (Er₂O₃)_x (Y₂O₃)_v üçlü heterojen karışımların XRD kırınım desenleri üzerinden yaptıkları çalışmada, katkı atomunun katyon yarıçapı Bi⁺³ katyon yarıçapına kıyasla daha küçük seçildiğinde, birim hücre yapısının büzüldüğünü vurguladılar. Bu etki ise kristal örgüde atom hareketliliğini artırarak kübik δ -fazının tekrar monoklinik α -fazına geçişini engellediği düşünülmektedir. Srikant ve arkadaşları (Bi₂O₃)_{1-x} (Gd₂O₃)_x ikili sistemi üzerine yürüttükleri çalışmada örgü sabitinin katkı oranı artışı ile birlikte doğrusal azaldığını gösterdiler. Nitekim %25 katkı oranı ile hazırlanmış A2 karışımının örgü sabiti 5.51 Å iken %45 katkı oranı ile hazırlanmış B2 karışımın örgü sabiti 5.45 Å değerine düşmüştür. Bu sonuç yukarıda bahsettiğimiz örgü büzülmesini destekleyici nitelikte olduğu söylenebilir [114, 115, 116].

Hazırlanan tüm karışımların elektriksel iletkenlik ölçümleri dört nokta elektriksel iletkenlik ölçüm yöntemi ile belirlendi. Bu yöntemde kül fırın sistemi içerisine yerleştirilen alümina kit sistemi yardımıyla belirli bir sıcaklık aralığında ölçümler gerçekleştirildi. İletkenlik grafikleri tüm karışımlar için aynı sıcaklık bölgesinde birlikte incelendiğinde katkı oranı artışıyla birlikte elektriksel iletkenliğin azaldığı ve doğrusal değişimin bozulduğu görülmüştür. Kübik fazın kararlı hale geldiği tahmin edilen karışımlara ait iletkenlik grafiklerinde ise Arrhenius eşitliğine göre doğrusal bir değişimin yaşandığı gözlenmiştir.

Cahen ve arkadaşları kübik δ -Bi₂O₃ fazının elektriksel iletkenliği üzerine yaptığı çalışmada, saf Bi₂O₃ tozu içerisine nadir dünya elementlerinin %25 katkı oranı ile katkılandığında bu fazın kararlı hale gelebileceğini belirttiler. Verkerf ve Burggraaf ise katkı iyon yarıçapının kararlılık çalışmalarında dikkate alınması gerektiğini vurguladı. Onlar (Bi₂O₃)_{1-x} (Ln₂O₃)_x ikili karışımların elektriksel iletkenlik ölçüm sonuçlarını yayınlayarak katkı oranı artışı ile birlikte belli bir değere kadar iyonik iletkenliğin de arttığını açıkladılar [117]. Ancak belli bir değerden sonra katkılama ile birlikte kutuplanabilirlik ölçüsünün azalmasına bağlı olarak iyonik iletkenliğin azladığı görülmüştür. Bununla birlikte sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik karakterinin Arrhenius eşitliği ile uyumlu olduğunu gösterdiler. Ayrıca elektriksel iletkenlik grafikleri üzerinde düşük sıcaklık bölgesinde (<600 °C) oksijen alt örgüsünün kısa süreli düzenli yapıda seyrettiği ve daha yüksek sıcaklıklara çıkıldığında bu özelliğin kaybolduğunu belirttiler. Bu çalışmada en yüksek elektriksel iletkenlik değeri %20 katkı oranı ile hazırlanan A1 karışımına aittir. Bu karışımın 750 °C'de iletkenliği 1.44 x 10⁻² $(\Omega.cm)^{-1}$ ve aktivasyon enerjisi 0.65 eV değerinde olup monoklinik α -fazı ve kübik δ fazının bir karışımından oluşan heterojen faz yapısındadır. Bu numunenin sıcaklığa bağlı iletkenlik grafiği üzerinde yaklaşık 729 °C 'ye gelindiğinde iletkenlikte keskin bir artış yaşanmıştır. Bu keskin artış ile birlikte iletkenlik grafiği üzerinde, yüksek sıcaklık ve düşük sıcaklık bölgesi şeklinde tanımlanabilecek iki bölge oluşmuştur. Bu durumun

kübik fazın kararlı hale getirme çalışmalarında açığa çıkan ve düşük sıcaklık aktivasyon enerjisinin yüksek sıcaklık aktivasyon enerjisi arasındaki farktan kaynaklandığı tahmin edilmektedir. Öte yandan bu karışıma ait DTA eğrisi ile iletkenlik grafiği birlikte değerlendirildiğinde, DTA eğrisi üzerinde tam da bu sıcaklık değerinde ekzotermik pikin oluştuğu gözlendi. Diğer karışımların iletkenlik grafiklerinde de benzer etki gözlenmesine rağmen bu etkinin her zaman faz geçişi olarak değerlendirilmemesi gerekir. İletkenlikteki bu keskin artış malzemenin farklı iki bölgeyi kapsayan aktivasyon enerjisinden kaynaklandığı tahmin edilmektedir. Bu durum literatürde düşük ve yüksek sıcaklık bölgesi aktivasyon enerjisi olarak tanımlanır ve katkılı Bi₂O₃ tabanlı katı elektrolit malzemelerin tipik bir davranışı olduğu savunulmaktadır. Bu davranışa göre kritik sıcaklık değerinin (600 °C) altında düzenli yapıda bulunan oksijen alt örgüsü bu sıcaklık değerinin üstüne çıktığında düzensiz yapıya dönüşmektedir.

En düsük iletkenlik değeri ise katkı oranı %80 olarak belirlenen karışıma aittir. Bu karışımın 750 °C'de iletkenliği 1.96 x 10^{-5} (Ω .cm)⁻¹ ve aktivasyon enerjisi 1.11 eV şeklindedir. Aktivasyon enerjisinin yüksek olması oksijen difüzyon mekanizması üzerinde olumsuz etki yarattığı söylenebilir. Böylece yüksek aktivasyon enerjisi düşük elektriksel iletkenliğin sergilenmesine yol açtığı düşünülebilir. Öte yandan hazırlanan karışımlarda %50 katkı oranı üzerine çıkıldığında iletkenlik grafiklerinin karakter değiştirdiği gözlenmiştir. Bu durumda saf Bi₂O₃ kristal örgünün yüksek katkı oranı ile birlikte farklı tuzaklama yollarının oluşmasıyla mobil oksijen iyonlarının difüzyon yollarının kısalmasına neden olabilir. Bu kompozit yapı XRD desenlerinde görülen pik genişlemesi ve çok sayıda pik oluşumunun yaşanması ile açıklanabilir. Elektriksel iletkenlik grafiklerinde görülen diğer bir gözlem ise, %35 katkı oranı üzerine çıkıldığında iletkenliğin belirli sıcaklık değerlerinde ani yükseliş ve azalış göstermesidir. Yüksek oranda yapılan katkılama işlemi oksijen alt örgü düzenini etkileyerek boşluk konsantrasyonunu ve dizilimini değiştirebilir. Böyle bir durumda mobil oksijen iyonlarının örgü içinde hareket edebilecekleri yollar karmaşık hale gelebilir. Nitekim katkılama işlemi ile birlikte örgü içerisine difüzyon gerçekleştiren lantanit katyonları sadece Bi katyonu ile yerdeğiştirmeyip ara iyon bölgelerine de yerleşebilir. Dolayısıyla boş iyon merkezleri üzerinden hareket eden oksijen iyonları bu lantanitlerden tarafından tuzaklanabilir. Katkı oranı arttıkça örgü içindeki tuzak noktalarının artışı iyon iletkenliğinin azalmasında önemli bir rol üstlenmiş olabilir.

Tablo 4.1'de kübik fazın kararlı hale geldiği tahmin edilen karışımlara ait deneysel veriler kıyaslanmıştır.

Numune adı	Mol Oranları (%)	İletkenlik (Ω.cm) ⁻¹ (750 °C'de)	Aktivasyon Enerjisi (eV)	O. Kristal boyutu (nm)	FWHM (°)	Örgü Sabiti (Å)
A2	x= %10, y= %10, z= %10, t= %5	6.93 x 10 ⁻³	0.58	55.8	0.112	5.48
A5	x= %5, y= %5, z= %5, t= %10	1.44 x 10 ⁻²	0.65	42.3	0.195	5.51
A6	x= %10, y= %10, z= %10, t= %10	6.39 x 10 ⁻³	0.62	65.6	0.211	5.48
B1	x= %5, y= %5, z= %5, t= %15	7.53 x 10 ⁻³	0.64	41.3	0.177	5.51
B2	x= %10, y= %10, z= %10, t= %15	2.62 x 10 ⁻³	0.95	25.5	0.202	5.45
B5	x= %5, y= %5, z= %5, t= %20	1.34 x 10 ⁻²	1.04	36.7	0.153	5.47

Tablo 4.1. (Bi₂O₃)_{1-x-y-z-t} (Er₂O₃)_x (Eu₂O₃)_y (Gd₂O₃)_z (Ho₂O₃)_t heterojen karışımlar içerisinde fcc δ-kübik fazının oluştuğu karışımlara ait verilerinin kıyaslanması

Önceki çalışmalarda açığa çıkan bir sonuca göre, mol katkı oranı belirli bir seviyenin üstüne çıktığında saf kristal yapı tamamen karakterini değiştirebilir. Bu durumda kristal yapının oksijen alt örgüsü tamamen deformasyona uğrayarak örgü içindeki iletim yolları daha karmaşık hale dönüşebilir. Katkı oranı artışıyla birlikte iletkenlikte gözlenen belirgin azalışın sebebi olarak, katyon kutuplanabilirliğinin azalması da diğer bir faktör olarak sunulabilir. Naixiong Jiang ve arkadaşları Bi₂O₃ tabanlı katı elektrolit sistemlerinin elektriksel ve yapısal özelliklerini araştırdılar. Onlar bu yapının yüksek anyon mobilitesine sahip olmasını Bi⁺³ katyonunun yüksek kutuplanabilirlik özelliğine bağladılar. Ayrıca katkılama ile birlikte Bi⁺³ katyonunun katkı atomuyla değiş tokuşu neticesinde kutuplanabilirliğin azalması bozuk oksijen alt örgüsünün kararlılığını etkileyebilir. Bu durumda kristal örgünün iyon iletkenlik mekanizması tamamıyla değişebilir. Bu çalışmada da katkı oranı yükseldikçe iyon iletkenliğinin azalışı, katkılama ile birlikte kristal örgüde kutuplanabilirliği yüksek Bi⁺³ katyon konsantrasyonunun azalmasına bağlanabilir [118].

Öte yandan çoklu katkılama işlemi malzeme kristal yapısının farklılaşmasına ve böylece iletkenlik mekanizmasının bozulmasına yol açmış olabilir. Farklı kutuplanabilirlik

özelliği taşıyan ve katkı oranı artışıyla birlikte örgü içinde konsantrasyonu artan katkı atomları örgüdeki oksijen atom merkezlerinin yerlerini değiştirebilir. Bu durumda [111] doğrultusu boyunca rastgele dizilmiş şekilde bulunan boş anyon merkezlerinin yüksek katkılama oranı ile birlikte örgü içindeki pozisyonları ve konsantrasyonları değişebilir. Dilpuneet S. Aidhy ve arkadaşları yaptıkları simülasyon deneyleri ile δ -Bi₂O₃ kristal örgüsünde oksijen difüzyonu üzerine kutuplanabilirliğin etkisini araştırdılar. Onlar bu fazın yüksek iyon iletkenliğini Bi⁺³ katyonunun elektronlara yaptığı tek zincir kutuplamasına bağladılar. Öte yandan lantanitlerin iyonik yarıçapı ve kutuplanabilirliği arasında lineer bir ilişkinin olduğunu gösterdiler. Bununla birlikte onlar Er ve Ho lantanit katyonunun kutuplanabilirliğini Bi⁺³ katyonuna en yakın olduğunu vurguladılar. Bu durum kübik fazın kararlı hale getirilmesinde kutuplanabilirlik ve katyon iyon yarıçapının birlikte değerlendirilmesi gerektiğini göstermektedir [119].

Hazırlanan (Bi₂O₃)_{1-x-y-z-t} (Er₂O₃)_x (Eu₂O₃)_y (Gd₂O₃)_z (Ho₂O₃)_t beşli heterojen karışımların termal analizleri DTA yöntemi ile gerçekleştirildi. Karışımlara ait DTA eğrileri dikkate alındığında tüm karışımlar içerisinde faz dönüşümünün yaşandığı tek karışımın katkı oranı %20 olarak hazırlanan A1 kodlu numuneye aittir. Bu faz geçişi yaklaşık 729 °C'de DTA eğrisi üzerinde ekzotermik pik oluşumuyla gözlenmiştir. Aynı sıcaklık değerinde iletkenlik grafiğinde de iletkenliğin ani bir yükselişe geçmesi faz geçişinin olduğuna işaret etmektedir.



Şekil 4.1. (Bi₂O₃)_{0.80} (Er₂O₃)_{0.05} (Eu₂O₃)_{0.05} (Gd₂O₃)_{0.05} (Ho₂O₃)_{0.05} karışımı için DTA ve iletkenlik grafikleri üzerinde faz geçişi olayının birlikte incelenmesi

Bu faz geçişinin yaşandığı sıcaklık değeri önceki çalışmalarda da gözlendiği gibi monoklinik α-fazından kübik δ-fazına geçişin bir göstergesidir. Tam bu sıcaklıkta elektronik iletkenlik sergileyen monoklinik α-fazının iyonik iletken sergileyen δ-fazına geçiş yaptığı söylenebilir. Ayrıca iletkenlik grafiğinde görülen ani yükselişin sebebi, faz dönüşümü ile beraber oksijen alt örgüsünün tamamen bozuk yapıya evrilmesi ve böylece boşluk dizilim mekanizmasının değişmesi olarak yorumlanabilir. Hazırlanan katı karışımların sıcaklığa bağlı olarak elde edilen TGA eğrileri dikkate alındığında, karışımların kütle kayıplarının ihmal edilebilir düzeyde olduğu söylenebilir. Kütle kayıplarının en temel sebebi yüksek sıcaklık atmosferinde yapıdaki oksijen atomlarının bağlarını kırarak buharlaşma olayına maruz kalması gösterilebilir. Yapıdan oksijen gazının uzaklaşması oksijen boşluk sayısında bir atışa sebep olabilir ancak buharlaşmanın yüksek derecesi iyon iletkenliği üzerinde olumsuz etki yaratabilir. Bununla birlikte diğer karışımların DTA eğrileri birbirine oldukça benzer yapıda oldukları ve hiçbirinde olası bir faz geçişini işaret eden ekzotermik veya endotermik pik oluşumlarına rastlanmadı.

Hazırlanan karışımların yüzey karakterizasyonu SEM analiz tekniği ile gerçekleştirildi. Tüm karışımların SEM resimleri birlikte değerlendirildiğinde %20 ile %35 katkı oranı aralığında hazırlanan karışımların SEM resimleri birbirine oldukça benzer yapıda olduğu gözlendi (Şekil 4.2). Bu resimlerde tanecik boyutu, tanecik sınır yapısı ve tanecik şekil yapısı hemen hemen aynı özelliklerde olduğu saptandı. Katkı oranının yükselmesiyle tanecik boyutunun azaldığı ve farklı kristalografik oluşumları işaret eden kümelenmelerin varlığına rastlanıldı. Bu durum farklı safsızlık atomlarının örgü içindeki konsantrasyonun artışına bağlanabilir. Bununla birlikte tüm karışımlar dikkate alındığında SEM resimlerinde homojen bir tanecik dağılımının olmadığı ve tanecik şekillerinin poligonal biçimde oldukları gözlendi.

Diğer taraftan safsızlık atomlarının katkı oranı artışı ile birlikte 4a bölgelerinde bulunan Bi⁺³ katyonu ile değiş-tokuş oranı artış gösterebilir. Bu ise kutuplanabilirliği katkı atomlarına kıyasla çok daha yüksek olan Bi⁺³ katyonunun örgüdeki konsantrasyonunun azalmasına yol açarak tanecik sınır yapılarının değişmesinde önemli bir rol üstlenebilir.



Şekil 4.2. (Bi₂O₃)_{1-x-y-z-t} (Er₂O₃)_x (Eu₂O₃)_y (Gd₂O₃)_z (Ho₂O₃)_t heterojen karışımlar içerisinde kübik faz yapısında olduğu düşünülen karışımların SEM resimleri

Hazırlanan karışımların EDX analizleri ile SEM resimleri birlikte değerlendirildiğinde, katkı oranı %50'nin üzerinde olan karışımlarda farklı bağlanma biçimlerine sahip tanecik oluşumlarına rastlandı. EDX analizi sonucu oluşan enerji dağınım desenlerinde, karışımda yer alan tüm elementlere ait piklerin varlığı saptandı. Karışımdaki her bir elementin malzeme içerisindeki ağırlıkça yüzde oranı ve yüzde atomik dağılım belirlendi. Bu değerler dikkate alındığında kompozit bir yapının oluştuğu ve karışımı tanımlayabilecek herhangi bir kristal formülün elde edilemeyeceği sonucuna varıldı. Tüm karışımlar içeresinde en yüksek katkı oranı ile katkılanan B8 numunesinin SEM resmi ile EDX deseni birlikte değerlendirildiğinde, oluşan kompozit yapının niteliği gözlenebilir (Şekil 4.3).



Şekil 4.3. $(Bi_2O_3)_{0.80}$ $(Er_2O_3)_{0.20}$ $(Eu_2O_3)_{0.20}$ $(Gd_2O_3)_{0.20}$ $(Ho_2O_3)_{0.20}$ karışımın SEM resmi ile EDX deseni karşılaştırılması

Şekil 4.3'de verilen EDX desenine göre pik şiddetlerinin birbirine oldukça yakın olması karışımdaki atomik dağılımın birbirine yakınlaştığını işaret etmektedir.

KAYNAKÇA

- Wang, R., 2018. Handbook of Energy Systems in Green Buildings. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1885.
- Malhotra, R., 2013. Selected Entries from the Encyclopedia of Sustainability Science and Technology. Springer-Verlag New York, 634.
- 3. Bend, S., 2005. Hydrogen and Fuel Cells. Academic Press, Oxford, 512.
- Singhal, S.C., Kendall, K., 2003. High-temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications. Elsevier, Langford Lane, Oxford, 406.
- Jeffrey, F., Rob, H., Xianguo, L., David, P., Wilkinson, J., 2009. Solid Oxide Fuel Cells, Materials Properties and Performance. CRC Press, Londra, 64.
- Vladimir, S. B., 2012. Fuel Cells: Problems and Solutions. John Wiley and Sons Publications, New Jersey, USA, 379.
- Blomen, L., Mugerwa, M.N., 2013. Fuel Cell Systems. Springer Science and Business Media, New York, USA, 560.
- 8. Gasik, M., 2008. Materials for Fuel Cells. CRC Press, Londra, İngiltere, 498.
- Morita, H., Mugikura, Y., Izaki, Y., Watanabe, T., Abe, T., (1998). Model of cathode reaction resistance in molten carbonate fuel cells. Journal of Electrochemical Socicety, 145: 1511–1517.
- Badwal, S., 2014. Review of progress in high temperature solid oxide fuel cells.
 Journal of the Australian Ceramics Society, 50: 23-37.
- Sammes, N. M., 2005. Design and fabrication of a 100 W anode supported microtubular SOFC stack. Journal of Power Sources, 145 (2): 428–434.
- Wachsman, E., Lee, K., 2011. Lowering the temperature of solid oxide fuel cells.
 Science, 334 (6058): 935–939.
- Mcclean, G. F., Niet, T., Richard S., Djilali, N., 2002. An assessment of alkaline fuel cell technology. International Journal of Hydrogen Energy, 27: 507-526.

- Nigel, S., Roberto, B., Knut, S., 2004. Phosphoric acid fuel cells: Fundamentals and applications. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 8(5): 372-378.
- Andrew, R., Xianguo, L., 2001. Mathematical modeling of proton exchange membrane fuel cells. Journal of Power Sources, 102 (1): 82-96
- Eris, S., Daşdelen, Z., Sen, F., 2018. Enhanced electrocatalytic activity and stability of monodisperse Pt nanocomposites for direct methanol fuel cells. Journal of Colloid and Interface Science, 513: 767-773.
- Lee, K. T., Yoon, H.S., Wachsman, E.D., 2012. The Evolution of low temperature solid oxide fuel cells. Journal of Materials Research, 27: 2063-2078.
- Yilmaz, S., Kavici, B., Celen, C., Yildiz, E., Gurbuz, A., 2017. Structure and conductivity characterization of new type ionic conductor stabilized bismuth oxide ternary systems. Chinese Journal of Physics, 56: 362-373.
- 19. Harwig, H.A., 1978. On the structure of bismuthsesquioxide; the α , γ and δ -phase **Z. Anorganische Und Allgemeine Chemie**, 444 :151-166.
- Wachsman, E.D., Boyapati, S., Kaufman, M.J., 2000. Modeling of ordered structures of phase-stabilized cubic bismuth Oxides. Journal of the American Ceramic Society, 83: 1964-1968.
- Sammes, N.M., Tompestt, G.A., Nafe, H., 1999. Bismuth based oxide electrolytes-structure and ionic conductivity. Journal of the European Ceramic Society, 19 (10): 1801-1826.
- Miyayama, M., Katsuta, S., Suenaga, Y., Yanagida, H., 1983. Electrical conduction in β-Bi2O3 doped with Sb2O3. Journal of the American Ceramic Society, 66: 585.
- Harwig, H. A., Gerards, A. G., 1978. Electrical properties of the α, β, γ and δ phases of bismuth sesquioxide. Journal of Solid State Chemistry, 26: 265-274.

- Drache, M., Obbade, S., Wignacourt, J. P., Conflant, P., 1999. Structural and conductivity properties of Bi 0.775 Ln 0.225 O 1.5 oxide conductors (Ln= La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy) with rhombohedral Bi-Sr-O type. Journal of Solid State Chemistry, 142: 349-359.
- Harwig, H. A., Gerards, A. G., 1979. The polymorphism of bismuth sesquioxide. Thermochemica Acta, 28: 121-131.
- Blower, S. K., Greaves, C., 1988. The Structure Of β-Bi₂O₃ from powder neutron diffraction data. Acta Crystallographica, C44: 587-589.
- 27. Muktha, B., Guru Row, T. N., 2006. Crystal structure and ionic conductivity of a new bismuth tungstate, Bi₃W₂O_{10,5}. Journal of Chemical Sciences, 118 (1):43-46
- Kendall, K. R., Navas, C., Thomas, J. K., Loye, H. C., 1996. Recent developments in oxide ion conductors: Aurivillius phases. Chemical Material, 8: 642-649.
- Kumar, P. P., Yashonath, S., 2006. Ionic conduction in the solid state. Journal of Chemical Sciences, 118 (1): 135-154 (2006).
- Gattow, G., Schütze, D., 1964. Über wismutoxide. VI. uberein wismut (III)-oxid mit höherem sauerstoffgehalt (β-modifikation). Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie, 328 (1-2): 44-68.
- Kharton, V. V., Marques, F. M. B. And Atkinson, A., 2004. Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: A brief review. Solid State Ionics, 174: 135–149.
- Willis, B. T. M., 1965. The Anomalous behaviour of the neutron reflexion of fluorite. Acta crystallographica, 18: 75-76.
- Fergus, J., X. Li., Wilkinson, D. And Zhang, J., 2008. Solid Oxide Fuel Cells; Materials Properties and Performance. Taylor and Fracis Group, 64 pp.
- Battle, P. D., Catlow, C. R. A., Drennan, J. And Murray, A. D. J., 1983. The structural properties of the oxygen conducting δ Phase of Bi₂O₃. Journal of Physics C: Solid State Physics, 16: 561-566.

- Levin, E. M., Roth R. S., 1964. Polymorphism of bismuth sesquioxide effect of oxide additions on the polymorphism of Bi₂O₃. Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology 68 (2): 197-206.
- Lobatoa, A.R., Lanfredi, S., Carvalhoa, J.F., Hernandesa, A.C., 2000. Synthesis, crystal growth and characterization of g-phase bismuth titanium oxide with gallium. Materials Research, 3: 1516-1523.
- Chehab, S., Conflant, P., Drache, M., Boivin, J-C. And Mcdonald, G., 2003. Solid state reaction pathways of sillenite-phase formation studied by hightemperature x-ray diffractometry and differential thermal analysis. Material Research Bullettin, 38: 875-897.
- Inaba, H. And Tagawa, H., 1996. Ceria-based solid electrolytes. solid state ionics, 83: 1-16.
- Singhal, S.C. And Kendall, K., 2003. High-Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications. Elsevier Limited, 393 pp.
- Takahashi, T., Esaka, T. and Iwahara, H., 1977. Conduction in Bi2O3-based oxide ion conductors under low oxygen pressure. Current blackening of the Bi2O3-Y2O3 electrolyte. Journal of Applied Electrochemistry, 7: 299.
- Medernach, J.W. and Snyder, R.L., 1978. Powder diffraction patterns and structures of the bismuth oxides. Journal of American Ceramic Society, 61 (11-12): 494-497.
- Bozoklu, M., Turkoglu, O., Yılmaz, S., Arı, M., Belenli, I., 2010. Oxide ionic conductivity and crystallographic properties of tetragonal type Bi2O3-based solid electrolyte doped with Ho2O3. Materials Science and Technology, 26(10): 1239-1247.
- Wachsman, E. D. And Lee, K. T., 2011. Lowering the temperature of solid oxide fuel cells. Science, 334: 935–939.
- Wiemhöferet, D. et al., 1996. Oxide ion conducting solid electrolyte based on Bi2O3. Solid State Ionics, (3-4), 89: 179-196.

- Verkerk, M. J., Keizer, K. and Burggraaf, A. J., 1980. high oxygen ion conduction in sintered oxides of the Bi₂O₃-Er₂O₃ system. Journal of Applied Electrochemistry, 10: 81-90.
- Jacobs, P.W.M., Dónaill, M.D.A., 1987. Computational simulations of δ-Bi₂O₃. I.
 Disorder. Solid State Ionics, 23: 279-293
- 47. Yashima, M.,, Ishimura, D., Ohoyama, K., 2005. Temperature dependence of lattice parameters and anisotropic thermal expansion of bismuth oxide. Journal of the American Ceramic Society, 88 (8): 2332-2335
- Boyapati, S., Wachsman, E. D. And Jiang, N., 2001. Effect of oxygen sublatticeordering on interstitial transport mechanism and conductivity activation energies in phase-stabilized cubic bismuth oxides. Solid State Ionics, 140: 149 -160.
- Keqin, H., Man, F., John, B., 1996. Bi₂O₃□Y₂O₃□CeO₂ solid solution oxide-ion electrolyte. Solid State Ionics, 89: 17-24.
- 50. Wachsman, E. D., Boyapati, S., Jiang, N., 2001. Effect of dopant polarizability on oxygen sublattice order in phase-stabilized cubic bismuth oxides. Ionics, 7: 1-6.
- Watanabe, A., 1996. Phase equilibria in the system Bi₂O₃-Y₂O₃: no possibility of δ-Bi₂O₃ stabilization. Solid State Ionics, 86: 1427-1430.
- Balderrama, A., Concha, H., Martinez, A., Rojas G., 2018. Enhanced 10nic transport and compressive residual stress in Er-Doped Bi₂O₃ with lower Er3+ concentrations. Journal of Electronic Materials, 47: 5422-5432.
- 53. Vinke I. C, Seshan K, Boukamp B. A, Vries KJ de, Burggraaf A. J., 1989. Electrochemical properties of stabilized δ- Bi₂O₃ oxygen pump properties of Bi₂O₃-Er₂O₃ solid solutions. Solid State Ionics, 34: 235-242.
- Jurado, J. R., Moure, C., Duran, P., Valverde, N., 1988. Preparation and electrical properties of oxygen ion conductors in the Bi₂O₃-Y₂O₃ (Er₂O₃) systems.
 Solid State Ionics, 28: 518-523.

- 55. Verkerk, M. J., Keizer, K., Burggraaf, A. J., 1980. High oxygen ion conduction in sintered oxides of the Bi₂O₃-Er₂O₃ system. Journal of applied electrochemistry, 10: 81-90.
- 56. Jung, D. W., Lee, K. T., Wachsman, E. D., (2016). Dysprosium and gadolinium double doped bismuth oxide electrolytes for low temperature solid oxide fuel cells. Journal Of the Electrochemical Society, 163(5): 411–415.
- Jiang, N., Wachsman, E. D., Jung, S. H., (2002). A higher conductivity Bi₂O₃based electrolyte. Solid State Ionics, 150(3): 347–353.
- 58. Bandyopadhyay, S., Dutta, A., (2018). A structural insight into the electrical properties of Dy-Ho co-doped phase stabilized bismuth oxide based electrolytes. Journal of Electroanalytical Chemistry, 817: 5–64.
- Ermiş, İ., Shaikh, S., (2018). Study of crystallographic, thermal and electrical properties of (Bi₂O₃)_{1-x-y}(Tb₄O₇)_x(Gd₂O₃)_y electrolyte for SOFC application. Ceramics International, 44(15): 18776–18782.
- Gönen, E.Y., Ermiş, İ., Arı, M., 2015. Electrical properties of triple-doped bismuth oxide electrolyte for solid oxide fuel cells. Phase Transitions A Multinational Journal, 89: 1129-1136.
- Jeff, H., 2008. The History of the X-ray Laser. Optics and Photonics News, 19: 26-33.
- Christopher, H., 1998. The Basics Of Crystallography And Diffraction. Oxford University, USA, 1482.
- 63. Zolotoyabko, E., 2014. Basic Concepts of X-Ray Diffraction. Willey, USA, 312.
- Chehab, S., Conflant, P., Drache, M., Boivin, J. C. And Mcdonald, G., 2003. Solid-state reaction pathways of sillenite-phase formation studied by hightemperature x-ray diffractometry and differential thermal analysis. Material Research Bullettin, 38: 875-897.
- Thompson, P., Cox, D. E. And Hastings, J. B., 1987. Rietveld refinement of Debye–Scherrer synchroton X-ray Data from Al₂O₃. Journal of the Application Crystallgraphy, 20: 79–83.

- Reynolds, Jr., R. C., 1989. Diffraction by small and disordered crystals, modern powder diffraction. Mineralogical Society of America, 20: 145–181.
- 67. Moore, D. M. and Reynolds, Jr., R. C., 1989. X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis Of Clay Minerals, Oxford University Press: 322.
- Sillen, L. G., 1937. X-ray studies on bismuth trioxide. Kemi Mineral Geology, 12 A: 1
- 69. Patterson, A., (1939). The Scherrer formula for X-ray particle size determination.Physical Review, 56 (10): 978–982.
- Singh, A. K., 2005. Advanced X-ray Techniques in Research And Industries. IOS Press, US, 594.
- Lindenmeyer, P. H., Hosemann, R., (1963). Application of the theory of paracrystals to the crystal structure analysis of polyacrylonitrile. Journal of Applied Physics, 34: 42.
- Attwood, D. T., 2000. Soft X-Rays and Extreme Ultraviolet Radiation: Principles And Applications. Cambridge University Press, New York, 634.
- 73. Serban, C., Victor, D., 2017. Short overviews of analytical techniques not containing an independent separation step. Selection of the HPLC Method in Chemical Analysis, 2: 31-53
- Compton, A., 1923. A quantum theory of the scattering of x-rays by light elements. Physical Review, 21 (5): 483.
- Von, L. M., 1914. Concerning the detection of x-ray interferences. Nobel Lectures. Physics, 1: 1901–1921.
- Seiler, P., Dunitz, J. D., 1979. A new interpretation of the disordered crystal structure of ferrocene. Acta Crystallographica B, 35 (5): 1068.
- Müller. A., 1923. The X-ray Investigation of fatty acids. Journal of the Chemical Society, 123: 2043.
- 78. Patterson, A. L., 1935. A direct method for the determination of the components of interatomic distances in crystals. Zeitschrift für Kristallographie, 90 (1–6): 517.

- 79. Jones, N., 2014. Crystallography: Atomic secrets. Nature, 505 (7485): 602–614.
- Barlow, W., 1883. Probable nature of the internal symmetry of crystals. Nature, 29 (738): 186.
- Šesták, J., Holba, P., 2013. Heat mertia and temperature gradient in the treatment of dta peaks. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 113: 1633-1643.
- Coats, A. W.Redfern, J. P., 1963. Thermogravimetric analysis. A Review. Analyst, 88: 906–924.
- 83. D'Antone, S., Bignotti, F., Sartore, L., D'Amore, A., Spagnoli, G., Penco, M., 2001. Thermogravimetric investigation of two classes of block copolymers based on poly (lactic-glycolic acid) and poly (ε-caprolactone) or poly (ethylene glycol). Polymer Degradation and Stability, 74: 119–124.
- Liu, X., Yu, W., 2006. Evaluating the thermal stability of high performance fibers by tga. Journal of Applied Polymer Science, 99 (3): 937–944.
- Tao, Z., Jin, J., Yang, S., Hu, D., Li, G., Jiang, J., 2009. Synthesis and characterization of fluorinated pbo with high thermal stability and low dielectric constant. Journal of Macromolecular Science, Part B., 48 (6): 1114–1124.
- Labarta, R., Marcilla, J.A., 2008. Kinetic study of the decompositions involved in the thermal degradation of commercial azodicarbonamide. Journal of Applied Polymer Science, 107 (1): 339–346.
- Conesa, J. A., Caballero, J. A., Reyes, L., 2004. Artificial neural network for modelling thermal decompositions. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 71: 343–352.
- Polat, Y., 2015. Nano-Bi₂O₃'e Sm₂O₃, CeO₂ ve Yb₂O₃ Katkılanarak Elektrolit Malzeme Sentezi ve Karakterizasyonu. Erciyes Üniversitesi, Doktora Tezi, Kayseri, 160.
- Durmuş, S., 2012. Eu₂O₃, Gd₂O₃, Ho₂O₃, Dy₂O₃ Katkılı Bi₂O₃ Tabanlı Katı Elektrolit Sistemlerinin Sentezlenmesi Ve Karakterizasyonu. Erciyes Üniversitesi, Doktora Tezi, Kayseri, 128.

- 90. Yılmaz, S., 2008. Dy₂O₃, Eu₂O₃, Sm₂O₃ Katkılanmış B-Bi₂O₃ Tipi Katı Elektrolitlerin Sentezlenmesi, Karakterizasyonları ve Katı Hal Oksijen İyonik İletkenliklerinin Araştırılması. Gazi Üniversitesi, Doktora Tezi, Ankara, 212.
- 91. Hugh, O. P., 1993. Handbook of carbon, graphite, diamond, and fullerenes: properties, processing, and applications, Noyes Publication, New Jersey, 420.
- Kasap, S., Koughia, C., Ruda, H. E., 2017. Electrical Conduction in Metals and Semiconductors. Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials, Springer International Publishing, 1536.
- 93. Kobayashi, K. And Tsunoda, T., 2004. Oxygen permeation and electrical transport properties of 60 vol. % Bi 1.6 Y 0.4 O 3 and 40 vol. % Ag composite prepared by the sol-gel method. Solid State Ionics, 175(1-4): 405-408.
- 94. Kayali R, Kasikci M, Durmus S, Ari M., 2011. Investigation of electrical, structural and thermal stability properties of cubic (Bi₂O₃)_{1-x-y}(Dy₂O₃)_x(Ho₂O₃)y ternary system. Fuel Cells: 1219-1234.
- S. Eishah, I. A., 2001. Correlations for the thermal conductivity of metals as a function of temperature. International Journal of Thermophysics, 22: 1855-1868.
- Gadjourova, Z., Andreev, Y. G., Tunstall, D. P., Bruce P.G., 2001. Ionic conductivity in crystalline polymer electrolytes. Nature, 412: 520-523.
- 97. Vasileios, B., Christopher, S., Knee, I., Ahmed, R., 2012. Crystal structure, hydration and ionic conductivity of the inherently oxygen-deficient La2Ce2O7. Solid State Ionics, 228: 1-7.
- Takahashi, T., 1989. High Conductivity Solid Ionic Conductors: Recent Trends and Applications. World Scientific Publishing Company, 679.
- Hagenmuller, P. W., Gool, V., 2015. Solid Electrolytes: General Principles, Characterization, Materials, Applications. Elsevier, USA, 571.
- Laidler, K. J., Meiser, J. H., 1982. Physical Chemistry (1st ed.). Benjamin Cummings, 919s.
- 101. Levine, R. D., 2005. Molecular Reaction Dynamics. Cambridge University Press, 672s.

- 102. Douglas, G., (2009). Physics for Scientists and Engineers with Modern Physics (4th ed.). Upper Saddle River, New Jersey, Prentice Hall, 658s.
- Pauleau, Y., Péter, B., Barna, P. B., 1997. Protective Coatings and Thin Films: Synthesis, Characterization, And Applications, Springer, 215s.
- 104. Uvarov, N. F., Ulihin, A. S., Bespalko, Y. N., Eremeev, N. F., 2018. Study of proton conductivity of composite metal-ceramic materials based on neodimium tugstates using a four-electrode technique with ionic probes. International Journal of Hydrogen Energy, 43: 19521-19527.
- 105. Li, C. Y., Wang, D. C., 2012. Characterization of semiconductor surface conductivity by using microscopic four-point probe technique. Physics Procedia, 32: 347-355.
- 106. Meilin, L., Steven, J. V., Lutgard, C., 1993. Four probe polarization techniques and the application to investigations of solid-state electrochemical devices. Electrochimica Acta, 38: 1289-1300.
- 107. Hosein, S. G. M., Ardalan, G., Jalil, B., 2019. Electrode material as a decisive factor in electrical resistivity measurement of cement composites. Journal of Building Engineering, 25: 100778.
- 108. Stokes, D.J., 2008. Principles and Practice of Variable Pressure Environmental Scanning Electron Microscopy (VP-ESEM). Chichester: John Wiley & Sons, 215s.
- 109. McMullan, D., 1953. An improved scanning electron microscope for opaque specimens. Power Engineering, 100 (75): 245–256.
- Oatley, C. W., Nixon, W. C., 1965. Scanning electron microscopy. Advance in Electronics Electron Physics, 21: 181–247.
- 111. Smith, K. C. A., Oatley, C. W., 1955. The scanning electron microscope and its fields of application. British Journal of Applied Physics, 6 (11): 391–399.
- 112. Takehiko T., Hiroyasu, I., 1978. Oxide ion conductors based on bismuthsesquioxide. Materials Research Bulletin, 13: 1447-1453.

- Paramita, H., Sanjib, S., 2019. Synthesis of oxygen deficient bismuth oxide photocatalyst for improved photoelectrochemical applications.
 Electrochimica Acta, 299: 357-365.
- 114. Durmuş, S., Çorumlu,V., Ermis, İ., Arı, M., 2013. Electrical, structural and thermal properties of nanoceramic (Bi₂O₃)_{1-x-y}(Ho₂O₃)_x(Tm₂O₃)_y ternary system. Ceramics International, 39: 5241-5246.
- 115. Arasteh, S., Amir, M., Masoud, A., Ali, N., 2011. Effect of Y₂O₃ and Er₂O₃ co-dopants on phase stabilization of bismuth oxide. Ceramics International, 37: 3451-3455.
- 116. Srikant, E., Bichile, G. K., 2004. Synthesis and structural characterization of (Bi₂O₃)_{1-x} (Y₂O₃)_x and (Bi₂O₃)_{1-x} (Gd₂O₃)x solid solutions. Bull Material, 27: 19-22.
- 117. Cahen, H. T., Van Den Belt T. G. M., De Wit, J. H. W., Broers, G. H. J., 1980.
 The electrical conductivity of δ-Bi₂O₃ stabilized by isovalent rare-earth oxides R2O3. Solid State Ionics, 1: 411-423.
- Naixiong, J., Wachsman, E. D., 2004. Structural stability and conductivity of phase-stabilized cubic bismuth oxides. Journal of the American Society, 82 (11):3057- 3064.
- Dilpuneet, S., Aidhy, S., 2010. Effect of ionic polarizability on oxygen diffusion in δ-Bi₂O₃ from atomistic simulation. **Iionics**, 16: 297-303.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı:	Murat BALCI
Uyruğu:	Türkiye (T.C)
Doğum Tarihi ve Yeri:	24.01.1988 - ORDU
Medeni Durum:	Evli / 05535464227
e-mail:	muratbalci@erciyes.edu.tr
Yazışma Adresi:	Erciyes Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü /KAYSERİ

EĞİTİM

Derece	Kurum	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	Erciyes Üniversitesi Fizik	2017
Lisans	Cumhuriyet Üniversitesi Fizik	2011
Lise	Ünye Yabancı Dil Ağırlıklı Lisesi/ORDU	2007

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görev
2014-Halen	Erciyes Üniversitesi Fen Fakültesi	6 Yıl

YABANCI DİL

İngilizce

YAYINLAR

- Balci M., Ari M., Polat Y., Synthesis and characterization of (Bi2O3)1-x-yz(Gd2O3)x (Sm2O3)y(Eu2O3)z quaternary solid solutions for solid oxide fuel cell, Chinese Journal of Physics, cilt.56, ss.2958-2966, 2018.
- Balci M., Alper Billur C., Saatçi B., Ari M., "Structural, electrical, thermal and mechanical properties and micro-hardness in Al-based Al-Sn-Mg ternary al International Conference On Engineering And Natural Sciences, Buda Macaristan, 03 - 07 Mayıs 2017, ss.681.
- Balcı M., Elagöz S., Duman, D., 2013. Growth Temperature Effects On Surface Morphology Of Epitaxial Gaas Layers Grown By Mocvd. Türk fizik derneği 30. Uluslararası fizik kongresi, İstanbul, Türkiye, 2 - 05 Eylül 2013, ss.141.