T.C.
ERCİYES ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ
KOORDİNASYON BİRİMİ

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

Proje No:
FBY–09–918

Yüksek Lisans

SONUÇ RAPORU

Proje Yürütücüsü:
Doç.Dr. Mehmet ARI
Fen Fakültesi/Fizik Bölümü

Araştırmacı:
Meral GÖKKOYUN
Fen Fakültesi/Fizik Bölümü

Aralık 2010
KAYSERİ

Doç. Dr. Mehmet ARI danışmanlığında **Meral GÖKKOYUN** tarafından hazırlanan **"Ho_2O_3 ve La_2O_3 Dope Edilmiş Bi_2O_3 Polimorflarının Kristallografik ve Elektriksel İletkenlik Özelliklerinin Araştırılması"** adlı bu çalışma, jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Fizik** Anabilim Dalında **Yüksek Lisans** tezi olarak kabul edilmiştir.

01.09.2010

JÜRİ:

Başkan: Prof. Dr.Necmettin MARAŞLI

Üye : Doç. Dr. Mehmet ARI

Üye : Doç. Dr. Yılmaz DAĞDEMİR

ONAY:

Bu tezin kabulü, Enstitü Yönetim Kurulunun 07/09/2010 tarih ve 2010/32-09 sayılı kararı ile onaylanmıştır.

07 .09../ .2010...

Prof.Dr. Necmettin MARAŞLI

Enstitü Müdürü

TEŞEKKÜR

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

Çalışmalarımda ilgi, destek ve manevi yardımlarını esirgemeyen ve her zaman bilgi paylaşımında bulunan Sayın Mehmet BOZOKLU' ya ve çalışma arkadaşlarım Semra DURMUŞ'a, Murat DEMİREL'e teşekkür ederim.

Ayrıca tez çalışmalarımda bilgi ve desteklerini esirgemeyen Handan ÖZLÜ 'ye Caner BİLİR 'e ve Ersay ERSOY' a teşekkür ederim.

Bütün eğitim ve öğretim hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini hiç bir zaman esirgemeyen aileme teşekkür ederim.

Ho_2O_3 ve Eu_2O_3 KATKILANMIŞ Bi_2O_3 POLİMORFLARININ SENTEZLENMESİ, KARAKTERİZASYONU ve ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Meral GÖKKOYUN
Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
Yüksek Lisans Tezi, Temmuz 2010
Tez Danışmanı: Doç. Dr. Mehmet ARI

ÖZET

Bu çalışmanın ana amaçları bizmut trioksit-holmiyum trioksit-europium trioksit üçlü sisteminde bilinmeyen yeni fazların elde edilmesi ve sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik özelliklerinin belirlenmesidir. Açık atmosferde yürütülen tepkimelerde elde edilen ürünler X-ışınları toz difraksiyonu yöntemi ile karakterize edildi. X-ışınları toz difraksiyon sistemi ile alınan toz desenlerinin indekslemeleri yapılarak birim hücre parametreleri saptandı. Sonuç olarak bazı bölgelerde homojen bazı bölgelerde heterojen katı çözeltiler tespit edildi. %1≤ Ho_2O_3≤%4 mol ve %4≤ Eu_2O_3 ≤%1 mol aralığında eklenen katkı miktarlarında β-Bi_2O_3 tipinde tetragonal katı çözelti bölgesi bulunduğu tespit edildi. Tespit edilen homojen fazlar için dört nokta d.c. elektriksel iletkenlik ölçümü, SEM, EDX ve TG/DTA analizleri yapıldı.

Anahtar Kelimeler: Bi_2O_3, Ho_2O_3, Eu_2O_3, Katı çözelti, X-ışınları toz difraksiyonu (XRD), Oksijen iyonik iletkenliği

ELECTRICAL PROPERTIES AND CRYSTALLOGRAPHIC CHARACTERISATION OF Ho_2O_3 and Eu_2O_3 DOPED Bi_2O_3 POLYMORPHS

Meral GÖKKOYUN

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences
M. Sc. Thesis, July 2010
Thesis Supervisor: As. Assist. Prof.Dr. Mehmet ARI

ABSTRACT

The main aims of this study to determine new phases of bismuth trioxide holmium trioxide and europium trioxide ternary system and the temperature dependence of the electrical transport properties. The reaction products obtained in an open air athmosphere were characterized by x-ray powder diffractions (XRD). The unit cell parameters were defined from the indexes of the powder diffraction patterns. The β-Bi_2O_3, crystal system were obtained by doping %1≤ Ho_2O_3≤%4 mole and %4≤% Eu_2O_3≤%1 mole respectively. Thermal behavior and thermal stability of the phases were investigated by thermal analysis techniques. Surface and grain properties of the related phases were determined by SEM analysis. The temperature dependence of the electrical properties of β-Bi_2O_3 solid solution was measured by four point probe d.c. conductivity method.

Keywords: Bismuth trioxide, Bi_2O_3, Solid oxide electrolyte, XRD, Oxygen ionic conduction, Holmium trioxide, Ho_2O_3, Europium trioxide, Eu_2O_3

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY……..…….……..…….…….i
TEŞEKKÜR……..……..…….…….…ii
ÖZET……..…..iii
ABSTRACT……...…….....…….……...iv
İÇİNDEKİLER…….……...……..……v
TABLOLAR LİSTESİ….……...……..……..vii
ŞEKİLLER LİSTESİ……...……..……viii

1. BÖLÜM
GİRİŞ

2. BÖLÜM
GENEL BİLGİLER
2.1. X-Işınları Difraksiyon Spektroskopisi (XRDS)…….…….7
2.1.1. X-Işını Difraksiyonu (XRD)…….……..……....8
2.1.2. Kristal Yapı Analizi …….……...…….……..……9
2.1.3. Difraksiyon Desenlerinin Yorumu……...…….……....10
2.2. X-Işınları Toz Difraksiyon Çalışmalarında Kullanılan Aletler ve Uygulanışı.. ...11
2.2.1. X-ışınları Toz Difraktometresi……..……...…….……11
2.2.2. Sistemdeki Fazların Analizi…….…...……..…….12
2.3. Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM)…….……..…….14
2.4. Elektriksel İletkenlik …….....……..…..18
2.4.1. Elektriksel İletkenliğin Açıklaması ……..……...…….18
2.4.2. Özdirencin Ölçülmesi…….....……..……..……22
2.4.3. Bi_2O_3 ve Polimorflarında İyonik İletkenlik……...……..…….…25
2.4.4. 4 Nokta D.C. İletkenlik Ölçüm Metodunda Kullanılan Cihazlar ve Uygulanışı...29
2.4.5. Aktivasyon Enerjilerinin Hesaplanması..……..…32
2.5. Termal Analiz…….....…….……...35
2.5.1. Termal Analiz Yöntemleri….....……..……..……35
2.5.2. Termogravimetri (TG) …….....……...…….…….…36
2.5.3. Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ……..……38

3. BÖLÜM
KULLANILAN KİMYASALLAR
3.1. Başlangıç Maddeleri……...41
3.1.1. Bizmut Trioksit…….……..……...41
3.1.2. Holmiyum Trioksit…..……..…45
3.1.3. Europium Trioksit…….....46
3.2. Karışımların Hazırlanması……..….....47
3.3. Fazların Sentezlenmesi ……..…….....48

4. BÖLÜM
DENEYSEL SONUÇLAR
4.1. XRD Ölçüm Sonuçları ……...…….....50
4.1.1. Homojen Fazlara Ait XRD Desenleri……..51
4.1.2. Birim Hücre Parametreleri…….…….....55
4.2. SEM Ölçüm Sonuçları……..……...56
4.3. Elektriksel İletkenlik Ölçüm Sonuçları……..…….…….…58
4.4. TG/DTA Analiz Sonuçları…….…….……..64

5. BÖLÜM
TARTIŞMA VE SONUÇ……..…...…….....67
KAYNAKLAR ……..…….....70
ÖZGEÇMİŞ…….……..……71

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 1.1 Değişik Sıcaklıklarda Bi_2O_3 Bileşiğine Ait Fazlar…….....…..4

Tablo 1.2 Bi_2O_3 Bileşiğine Ait Fazların Birim Hücre Parametreleri……...……....5

Tablo 2.1 İletkenliğin Sınıflandırılması……...….....…..19

Tablo 2.2 Malzemelerin Elektriksel İletkenlik Değerleri…….……...…...……....20

Tablo 2.3 Termal Analiz Yöntemleri……..……...…35

Tablo 3.1 Saf α-Bi_2O_3 ‘in XRD Toz Deseni Verileri……..……43

Tablo 3.2 Her Bir Yüzdelik Katı Karışım İçin Bi_2O_3 ,Ho_2O_3 ve Eu_2O_3 Miktarı……48

Tablo 4.1 $(Bi_2O_3)_{1-x-y}(Ho_2O_3)_x$ ($Eu_2O_3)_y$ Üçlü Sisteminde Gözlenen Fazlar……...50

Tablo 4.2 Aktivasyon Enerjileri…….…..…..…….....64

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. SOFC Ünitesi……2

Şekil 1.2. Katı Elektrolit……2

Şekil 2.1. X-Işınları Toz Difraktometresinin Bileşenleri……8

Şekil 2.2. X-Işınlarının Bir Kristal Tarafından Difraksiyonu……10

Şekil 2.3. X-Işınları Toz Difraksiyon Ölçümleri İçin Kullanılan Bruker AXS D8 Advance Tipi Difraktometre……11

Şekil 2.4. Goniometre Ünitesi……12

Şekil 2.5. Taramalı Elektron Mikroskop Blok Diyagramı……17

Şekil 2.6. Ölçümlerde Kullanılan SEM Sistemi……18

Şekil 2.7. PEM Yakıt Hücresi……21

Şekil 2.8. SOFC……22

Şekil 2.9. İki Nokta Elektriksel İletkenlik Ölçüm Tekniği……23

Şekil 2.10. 4-Nokta D.C. Elektriksel İletkenlik Ölçüm Tekniği……25

Şekil.2.11. Florit (CaF_2) Yapı Modeli……27

Şekil 2.12. Gattow Modeli'ne Göre BiO'in Bozuk Florit Tipi Kristal Yapı……28

Şekil 2.13. Sillen Modeli'ne Göre BiO'in Bozuk Florit Tipi Kristal Yapı……29

Şekil 2.14. Willis Modeli'ne Göre BiO'in Bozuk Florit Tipi Kristal Yapı……29

Şekil 2.15. Hidrolik Pres Makinesi……30

Şekil 2.16. İletkenlik Ölçüm Kitinin Şekli……31

Şekil 2.17. 4-Nokta DC Elektriksel İletkenlik Ölçüm Tekniği Çalışma Prensibi……31

Sekil 2.18. $\left(\ln(\sigma)-\frac{1}{T}\right)$ Grafiği……33

Sekil 2.19. İki Bölgeli $\left(\ln(\sigma)-\frac{1}{T}\right)$ Grafiği……34

Şekil 2.20. %1 mol Ho_2O_3 %4 Eu_2O_3 Katkılı β-Bi_2O_3 Sisteminin Elektriksel İletkenliği……34

Şekil 2.21. Termik Terazi Diyagramı……36

Şekil 2.22. DTA Eğrisi……39

Şekil 2.23. Termal Ölçümlerinde Kullanılan TG-DTA Ölçüm Sistemi……40

Şekil 3.1. Bi_2O_3'in Kristal Yapısı……41

Şekil 3.2. Saf Bi_2O_3'in XRD Toz Deseni……42

Şekil 3.3. Saf Ho_2O_3'in Kristal Yapısı……45

Şekil.3.4. Saf Eu_2O_3'in Kristal Yapısı…….....46
Şekil 4.1. %1Ho_2O_3 ve %4Eu_2O_3 Katkılı Edilmiş β-Bi_2O_3 Fazının XRD Spektrumu …….....51
Şekil 4.2. **%**2Ho_2O_3 ve %3Eu_2O_3 Katkılı Edilmiş β-Bi_2O_3 Fazının XRD Spektrumu……..52
Şekil 4.3. %3Ho_2O_3 ve %2Eu_2O_3 Katkılı Edilmiş β-Bi_2O_3 Fazının XRD Spektrumu ..53
Şekil 4.4. %1Ho_2O_3 ve %4Eu_2O_3 Katkılı Edilmiş β-Bi_2O_3 Fazının XRD Spektrumu..54
Şekil 4.5. Sentezlenen Tetragonal Tipi Katı Çözeltinin Birim Hücre Parametrelerinin, artan Ho_2O_3 ve azalan Eu_2O_3 Katkı Konsantrasyonuna Bağlı Değişimi.....55
Şekil 4.6. Bi_2O_3-Ho2O3-Eu2O3 üçlü Sisteminde Sentezlenen Bazı Tetragonal Tipi Örneklerin SEM Serbest Yüzey Görüntüleri…….57
Şekil 4.7. O^{2-} İyonu İletkenlik Mekanizması Modeli…..…….....……... 58
Şekil 4.8. %1 Mol Ho_2O_3 -% 4 Eu_2O_3Katkılanarak 700°C'de Sentezlenen β-Bi_2O_3'in İletkenlik Grafiği…..……60
Şekil 4.9. % 2 Mol Ho_2O_3 -% 3 Eu_2O_3Katkılanarak 700°C'de Sentezlenen β-Bi_2O_3'in İletkenlik Grafiği……..……60
Şekil 4.10. % 3 Mol Ho_2O_3 -% 2 Eu_2O_3Katkılanarak 700°C'de Sentezlenen β-Bi_2O_3'in İletkenlik Grafiği……..60
Şekil 4.11. % 4 Mol Ho_2O_3 -% 1 Eu_2O_3Katkılanarak 700°C'de Sentezlenen β-Bi_2O_3'in İletkenlik Grafiği……61
Şekil 4.12. % 1 Mol Ho_2O_3 -% 4 Eu_2O_3Katkılanarak 750°C'de Sentezlenen β-Bi_2O_3'in İletkenlik Grafiği ……61
Şekil 4.13. % 3 Mol Ho_2O_3 -% 2 Eu_2O_3Katkılanarak 750°C'de Sentezlenen β-Bi_2O_3'in İletkenlik Grafiği……61
Şekil 4.14. % 4 Mol Ho_2O_3 -% 1 Eu_2O_3Katkılanarak 750°C'de Sentezlenen β-Bi_2O_3'in İletkenlik Grafiği……62
Şekil 4.15. % 1 Mol Ho_2O_3 -% 4 Eu_2O_3Katkılanarak 800°C'de Sentezlenen β-Bi_2O_3'in İletkenlik Grafiği……62
Şekil 4.16. % 2 Mol Ho_2O_3 -% 3 Eu_2O_3Katkılanarak 800°C'de Sentezlenen β-Bi_2O_3'in İletkenlik Grafiği……62
Şekil 4.17. % 3 Mol Ho_2O_3 -% 2 Eu_2O_3Katkılanarak 800°C'de Sentezlenen β-Bi_2O_3'in İletkenlik Grafiği……63
Şekil 4.18. % 4 Mol Ho_2O_3 -% 1 Eu_2O_3Katkılanarak 800°C'de Sentezlenen β-Bi_2O_3'in İletkenlik Grafiği……63

Şekil 4.19. 800°C (48s) Isıl İşlemle Sentezlenen Katı Elektrolitlerin Elektriksel İletkenliğinin Ho_2O_3 ve Eu_2O_3 Katkı Konsantrasyonuna Bağlı değişimi….63
Şekil 4.20. % 1 Mol Ho_2O_3 -% 4 Mol Eu_2O_3 Katkılanarak 800°C'de Sentezlenen β- Bi_2O_3'in TG/DTA Grafiği…….65
Şekil 4.21. % 4Mol Ho_2O_3 %1 Mol Eu_2O_3 Katkılanarak 750°C'de Sentezlenen β- Bi_2O_3'in TG/DTA Grafiği…….65
Şekil 4.22. % 4 Mol Ho_2O_3 %1 Eu2O3 Katkılanarak 700°C'de Sentezlenen β- Bi_2O_3'in TG/DTA Grafiği……66

1. BÖLÜM

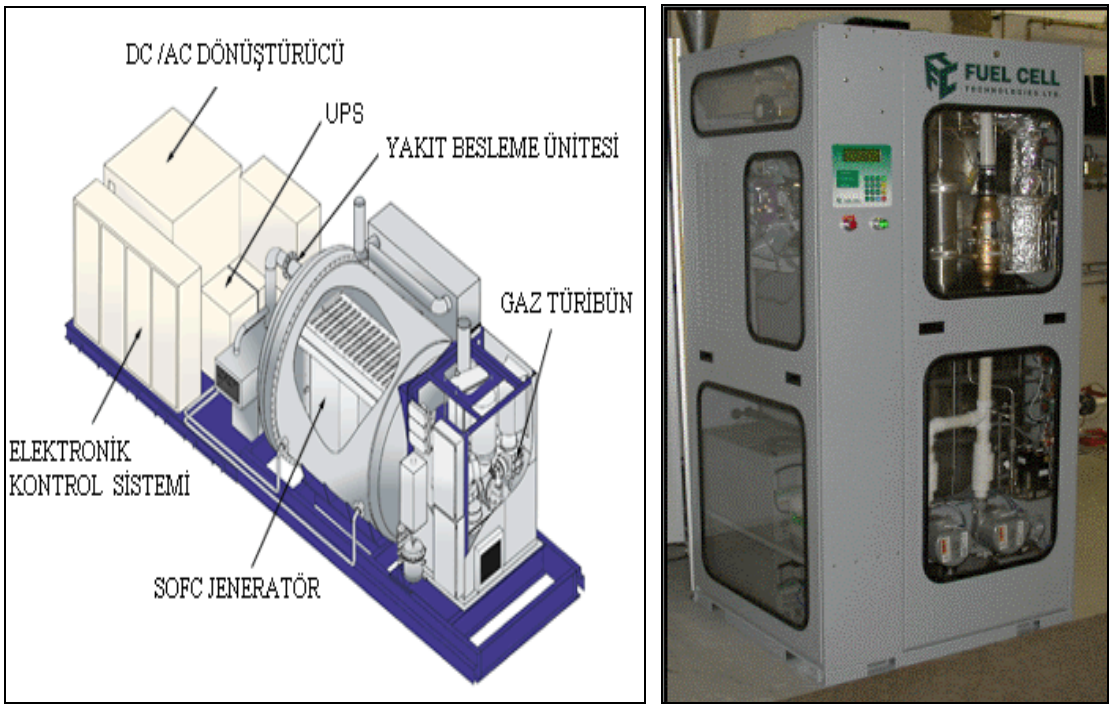
GİRİŞ

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

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

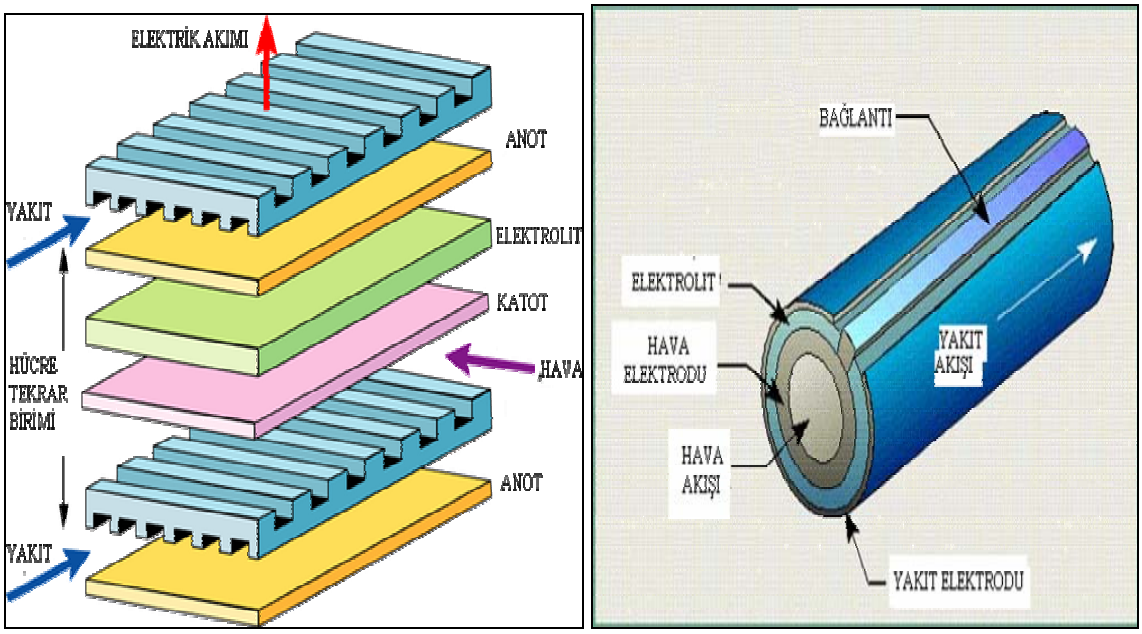
Söz konusu katı elektrolitler aynı zamanda optik kaplamalarda, fiber amplifier ve fotovoltaik hücre yapımında, yalıtkan-yarıiletken (MIS) kapasitörlerin ve seramik

refraktörlerinin üretiminde, boya pigmentlerinin yapımında, ortamın oksijen gaz basıncına bağlı olarak iletkenliklerinin değişmesi nedeniyle oksijen detektörü yapımında, bizmut tabanlı süper iletkenlerin (BSCCO) sentezlerinde kullanım alanlarına sahiptirler [6-10].



Şekil 1.1 SOFC Ünitesi.

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



a b

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

Son zamanlarda yapılan BO tipi elektrolitlerle ile ilgili yapılan bilimsel araştırma çalışmalarının, daha çok katı elektrolitlerin elektriksel iletkenlik özelliklerini iyileştirmeye yönelik olduğu bilinmektedir. Bilimsel çalışmaların daha çok düşük sıcaklıklarda, daha yüksek oksijen iyonik özelliğine ve daha yüksek verime sahip yeni elektrolitlerin sentezlenmesi ve karakterize edilmesi gibi konularda yoğunlaştığı ve hala günümüzde de güncelliğini koruduğu söylenebilir [11-14].

Literatürde şu ana kadar yapılmış olan çalışmalardan edinilen bilgilere göre; bizmut trioksit (Bi_2O_3) bileşiğinin altı ayrı polimorfik yapısının var olduğu belirlenmiştir. Tablo 1.1 de Bi_2O_3 bileşiğine ait fazlar ve bu fazların dönüşüm sıcaklıkları birlikte görülmektedir. Bunlar; monoklinik (α-Bi_2O_3) fazı, tetragonal (β-Bi_2O_3) fazı, yüzey merkezli kübik (δ-Bi_2O_3) (fcc), iç merkezli kübik (γ- Bi_2O_3) (bcc), triklinik (ω - Bi_2O_3), orthorhombik(ε - Bi_2O_3) fazlarıdır [1,7,14-18].

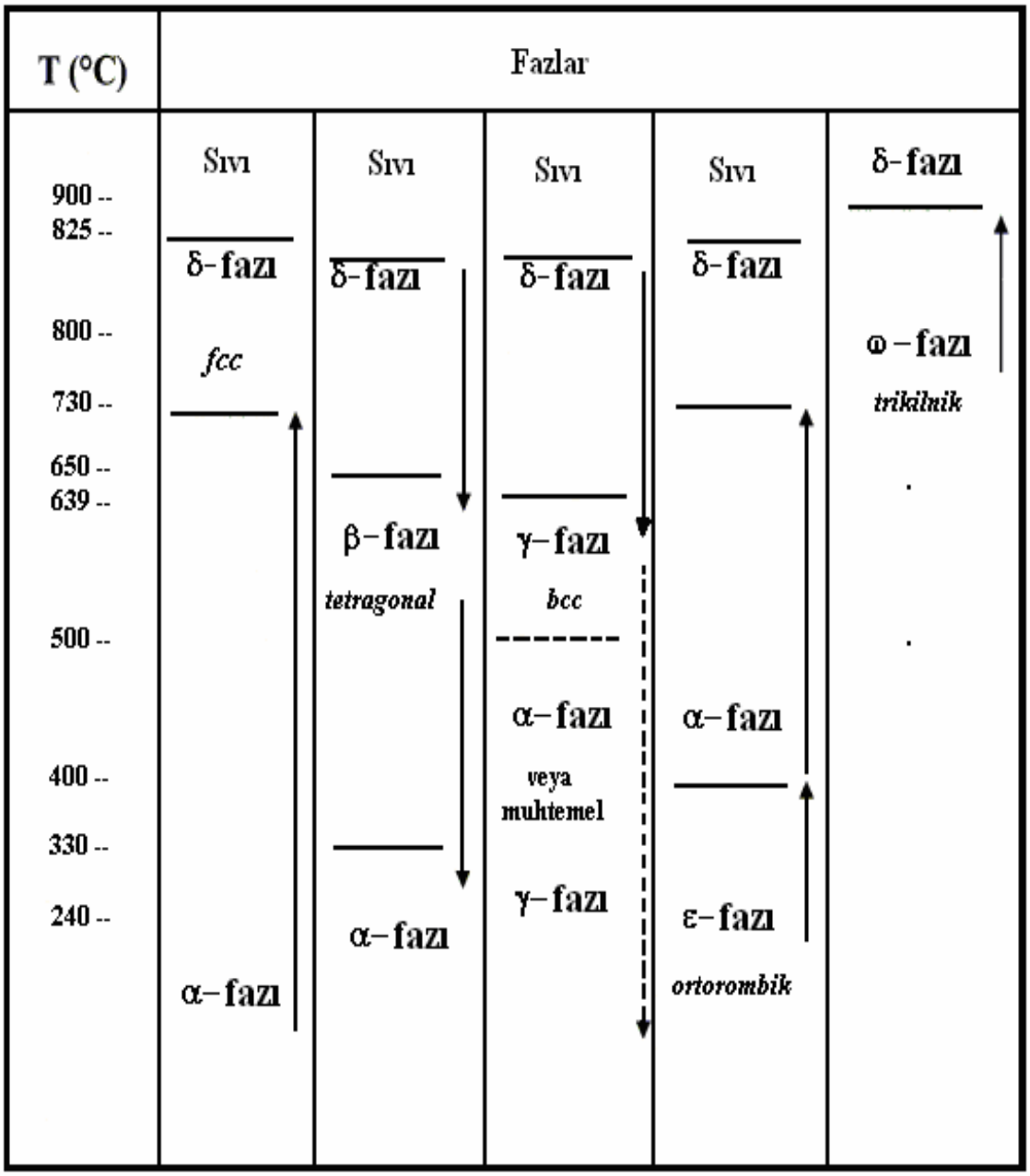
Değişik sıcaklıklarda Bi_2O_3 bileşiğine ait fazlar Tablo 1.1'de gösterilmiştir. Bu fazlardan α- fazı oda sıcaklığında kararlı iken, δ- fazı yüksek sıcaklıkta kararlı olan fazıdır. Diğer üç form β, γ ve δ-fazları yüksek sıcaklıklarda oluşan kararsız kristal

modifikasyonlardır. δ-fazı, saf α-Bi_2O_3'in yüksek sıcaklıkta kararlı olan fazı olarak bilinmektedir.

Erime sıcaklığı 824°C olan saf α-Bi_2O_3 yaklaşık 729°C'ye kadar ısıtılacak olursa yüksek sıcaklıkta kararlı olan δ-Bi_2O_3 fazına dönüşür ve bu faz erime noktasına kadar kararlıdır. 729°C'de meydana gelen δ-Bi_2O_3 fazı oda sıcaklığına soğutulurken 650°C civarında β-fazına ve yaklaşık 639°C civarında ise γ-Bi_2O_3 fazına dönüşmektedir. β ve γ fazları daha da düşük sıcaklıklara kadar soğutulacak olursa, yaklaşık 500°C civarında tekrar α-Bi_2O_3 fazına dönüşmektedirler.

Saf Bi_2O_3 bileşiğine ait hakkında az bilgi bulunan iki faz daha vardır. Bunlar ortorombik faz (ε-Bi_2O_3) ve triklinik fazdır (ω-Bi_2O_3). Ortorombik tek kristal ε-fazı 240°C sıcaklıkta, triklinik ω-fazı 800°C sıcaklıkta oldukça özel sentezleme reaksiyonları ve hidrotermal ısıl işlemlerle elde edilmiştir [11,14].

Tablo 1.1 Değişik sıcaklıklarda Bi_2O_3 bileşiğine ait fazlar.



β-Bi_2O_3 fazı safsızlık (Gd_2O_3, Dy_2O_3, Eu_2O_3,…vs. oksit bileşikleri) katkılanmış Bi_2O_3'in ani soğutulması sonucunda veya diğer ısıl işlemler sonucunda oda sıcaklığında kararlı hale gelmektedir. β- fazının birim hücre parametreleri a = 7.74 Å ve c = 5.63 Å olarak hesaplanmıştır. Bi_2O_3 bileşiğine ait fazların birim hücre parametreleri Tablo 1.2'de gösterilmiştir.

Tablo 1.2 Bi_2O_3 Bileşiğine Ait Fazların Birim Hücre Parametreleri.

Bi_2O_3 Fazı	**Kristal Hücre**
α – monoklinik	a = 5.844 Å b = 8.157 Å c = 7.503 Å β = 112.97^o uzay grubu $P2_1$/ c
δ – kübik (fcc)	a = 5.66 Å uzay grubu $Fm\bar{3}m$
β – tetragonal	a = 7.741 Å c = 5.634 Å uzay grubu $P\bar{4}2_1c$, Z=4
γ – kübik (bcc)	a = 10.2501 Å uzay grubu $I23$, Z=13
ε – ortorombik	a = 4.956 Å b = 5.585 Å c = 12.730 Å uzay grubu $Pbnb$
ω – triklinik	a = 7.269 Å b = 8.639 Å c = 11.970 Å α =87.713 ^{0} β = 93.227 ^{0} γ = 86.653 ^{0} olası uzay grubu $P\bar{1}1$

Saf Bi_2O_3 ' in oda sıcaklığında kararsız olan fazları γ-, β-, ω- ve ε- fazlarını kararlı hale getirebilmek için katı hal reaksiyonları ile bazı M_2O_x tipi oksitlerin; (M=Zr, Y, Mo, Co, W, Sr, Ca, La, Se, V, Eu, Gd, Sm, Sb, Dy, Cr, Al, Ti, Ge, Si, Zn ve Pr) Bi_2O_3 içerisine katkılama işlemi ile (dope edilmeleri) yapılmaktadır [1,2,6,14-19].

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

Yapılan tez çalışmasında, $(Bi_2O_3)_{1-x-y}(Ho_2O_3)_x$ (Eu_2O_3)($0,01 \leq x \leq 0,04$ ve $0,04 \leq y \leq 0,01$ stokiyometrik aralığı) üçlü sistemi çalışıldı. Üçlü sistemde, Bi_2O_3'in kararsız polimorflarındanbirisi olan β-fazı, katıhal reaksiyonları ile kararlı hale getirildi. Tetragonal β-fazının oluşabildiği stokiyometrik katkı aralığı, reaksiyon sıcaklıkları ve süreleri belirlendi. Tek faz olarak sentezlenen örneklerin kristalografik özellikleri X-ışınları toz difraksiyon (XRD), termal özellikleri diferansiyel termal analiz/termal gravimetri (DTA/TG) yüzey morfolojileri ve tanecik boyutları taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve elektriksel iletkenlik özellikleri dört nokta d.c. metodu ile incelendi.

2. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER

2.1. X-Işınları Difraksiyon Metodu (XRD)

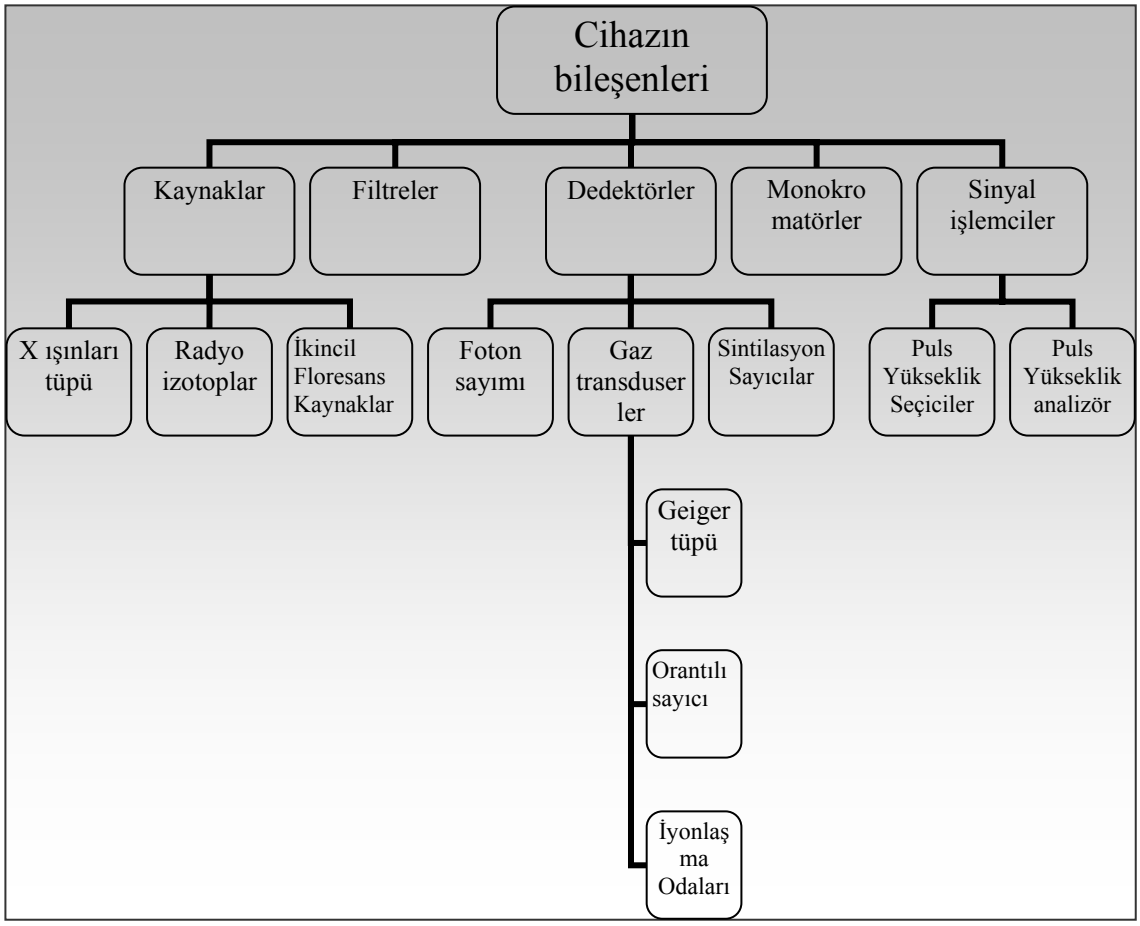
1912 yılında Von Laue tarafından keşfedildikten sonra, x-ışınları difraksiyonu analiz yöntemi bugüne kadar endüstri ve bilime çok önemli bilgi akışı sağlamıştır. Örneğin; kristal malzemelerin atomlarının geometrik düzeni (örgü yapısı) ve aralarındaki mesafe hakkındaki bilgilerin çoğu doğrudan difraksiyon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

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

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

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

2.1.1. X-Işını Difraksiyonu (XRD)



Şekil 2.1. X-Işınları Toz Difraktometresinin Bileşenleri.

2.1.2. Kristal Yapı Analizi

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

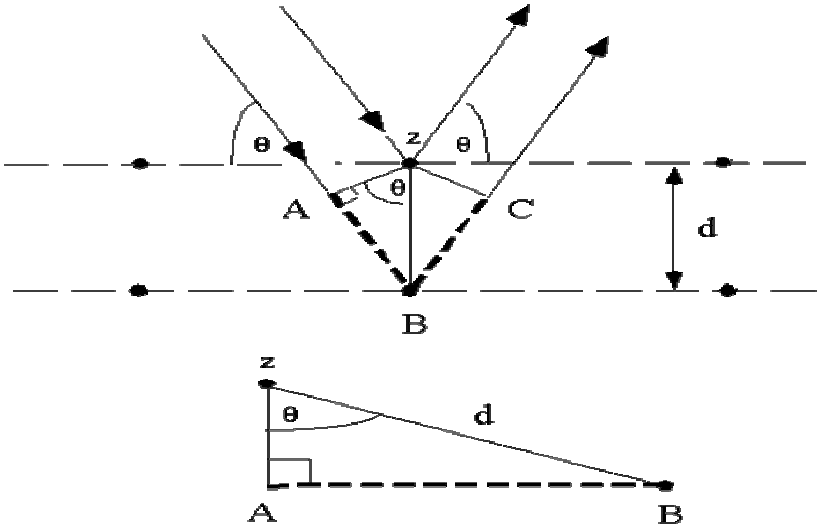
Numunelerin ölçüme hazırlanma şekilleri, ince duvarlı cam veya selofan kapiler tüpler içine yerleştirilebilirler. Diğer bir seçenek bir miktar numunenin kristalin özelliği bulunmayan bir bağlayıcı ile karıştırılması ve eritilerek uygun bir şekil verilmesidir. İki ya da daha fazla örneğin bir mika plaka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

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

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

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

$$2.d.Sin\Theta = n.\lambda \qquad (2.1)$$



Şekil 2.2. X-Işınlarının Bir Kristal Tarafından Difraksiyonu.

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

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

2.1.3. Difraksiyon Desenlerinin Yorumu

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

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

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

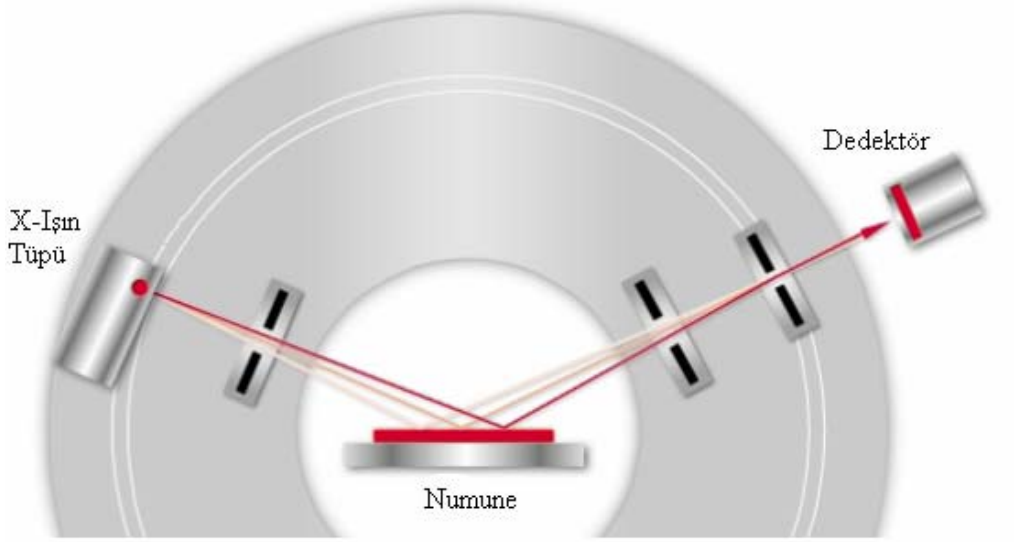
2.2. X-Işınları Toz Difraksiyon Çalışmalarında Kullanılan Aletler ve Uygulanışı

2.2.1. X-Işınları Toz Difraktometresi

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

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

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



Şekil 2.4. Goniometre Ünitesi.

2.2.2. Sistemdeki Fazların Analizi

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

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

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

Ölçülen x-ışınları toz desenlerindeki zemin ışınlarını elimine etmek ve ön değerlendirme işlemleri yapmak için Diffrac Plus Eva paket programı kullanıldı [25]. Toz desenlerindeki difraksiyon piklerinin indekslenmesi için Diffrac Plus Win-Index Professional Powder Indexing hazır paket programı kullanıldı [25]. Tek bir kristal sistemine sahip olan örneklerin birim hücre sabitlerinin % mol Ho_2O_3 ve % mol Eu_2o_3 katkılamaya bağlı değişimleri grafiğe aktarılarak, değişimin niteliği incelendi. XRD toz desenlerinin hangi birim hücre tipine karşılık geldiği, XRD verilerinin literatür verileri ile karşılaştırılması yapılarak bulundu [24].

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

2.3. Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) Ölçümleri

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

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

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

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

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

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

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

$$M = W / w \tag{2.2}$$

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

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

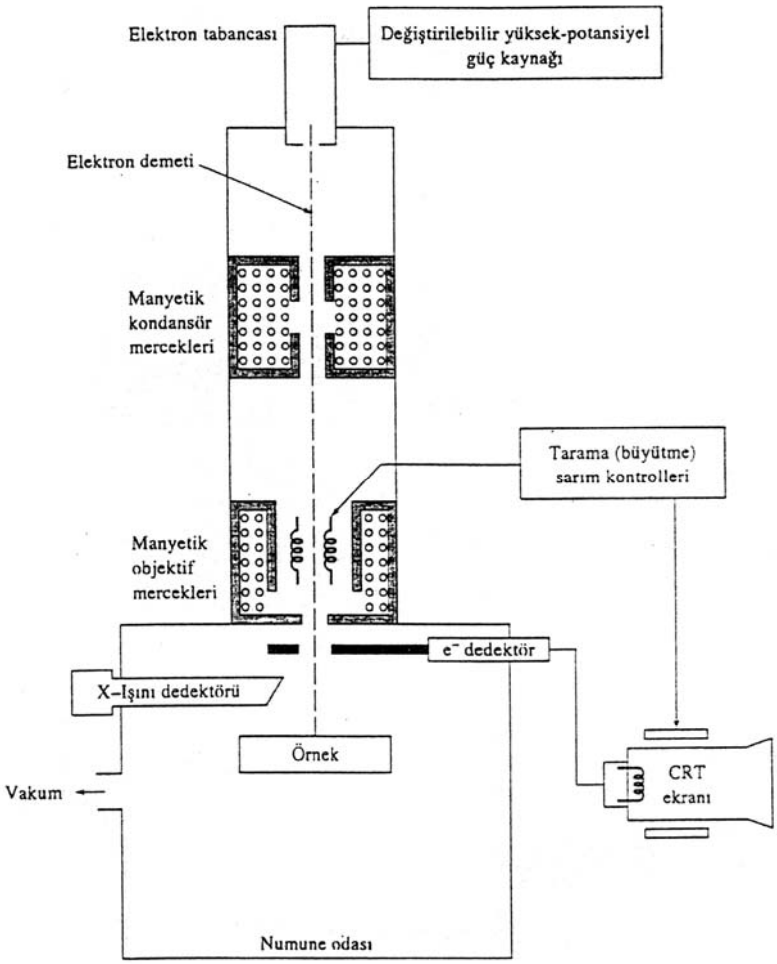
Numune ve numune tutucu, numune odaları numunelerin hızlı bir şekilde değiştirilebilmesine uygun olarak tasarlanmıştır. Normal basınçtan 10^{-4} torr veya daha düşük bir basınca hızla ulaşabilmek için yüksek kapasiteli vakum pompaları kullanılır.

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

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

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

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



Şekil 2.5. Taramalı Elektron Mikroskop Blok Diyagramı.

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

$$D = 0.9\ \lambda / (B \cos\theta_B) \tag{2.3}$$

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

$$B^2 = B^2_m - B^2_s \tag{2.4}$$

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

Şekil 2.6. Ölçümlerde Kullanılan SEM Sistemi.

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

2.4. Elektriksel İletkenlik

2.4.1. Elektriksel İletkenliğin Açıklaması

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

Tablo 2.1. İletkenliğin sınıflandırılması.

ELEKTRİKSEL İLETKENLİK

Elektronik İletkenlik (Yük taşıyıcılar elektronlar)	**İyonik İletkenlik** (Yük taşıyıcılar iyonlar O^{2-}, Li^{+})	**Karma İletkenlik** (Yük taşıyıcılar iyonlar+elektronlar)
1.Metelik İletkenlik (Au, Cu)	1.Katı Elektrolitler (Zirkonyum tabanlı katı elektrolit)	δ-Bi_2O_3 Fazı
2.Yarıiletkenlik (Si, Ge, polimer)	2.Süper İyonik İletkenlik (SrF_2)	
3.Süper İletkenlik (Hg, Al, MgB_2)	3.Hızlı İyon İletkenliği ($Tl_3Cu_2Cl_5$)	

Bir malzemenin elektrik iletimi iyonik ya da elektronik mekanizmalardan biri ile olur [27]. Yarıiletkenlik, süperiletkenlik ve metalik iletkenliği içine alan elektronik iletkenliğin dışında diğer iletkenlik türü iyonların hareketine bağlı olan iyonik iletkenliktir. İyonik iletkenlik özellikle O^{-2}, N^{-3}, Cl^{-}, B^{-2} gibi anyonlar veya H^{+}, Na^{+}, Li^{+} gibi katyonların hareketleri ile görülür [27]. Bir örgüdeki atomlar örgü noktalarında sabit kalma eğilimindedirler ve sadece kristal kusurları boyunca hareket ederler. Bu iyonların kristal örgüsündeki yerlerini değiştirmeleri yoluyla yaptıkları hareketleri sonucunda oluşan iletkenlik türü iyonik iletkenliktir. İyonların (katyon veya anyon)kristal örgüde hareket etmeleri (göç etmeleri) ile gerçekleşen iletkenliğe iyonik iletkenlik, bu tür iletkenliğe sahip katılarada özel olarak katı elektrolit denir.

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

Tablo 2.2. Malzemelerin Elektriksel İletkenlik Değerleri.

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

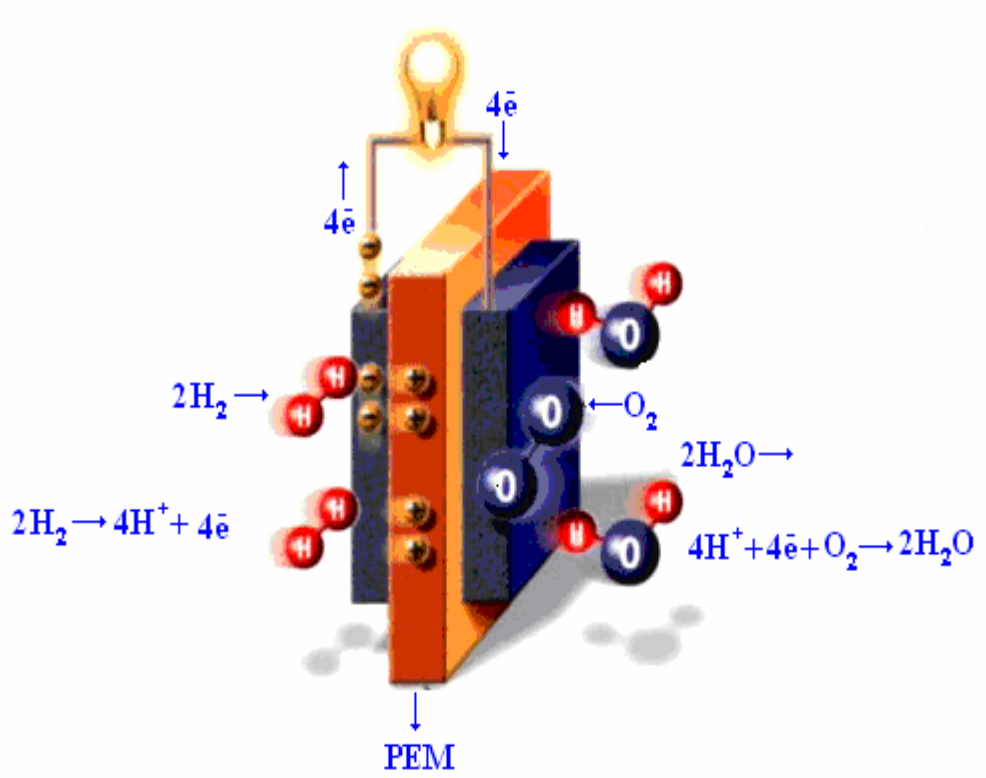
Genel olarak kristal içinde iyonik iletkenliğin ortaya çıkması için şu şartlar gereklidir; tek tip iyonların çoğu hareketli olmalıdır, hareketli iyonların atlayabilmesi için çok sayıda boş örgü noktaları olmalıdır, iki komşu örgü noktası arasında atlamanın olabilmesi için düşük bir aktivasyon enerji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

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

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

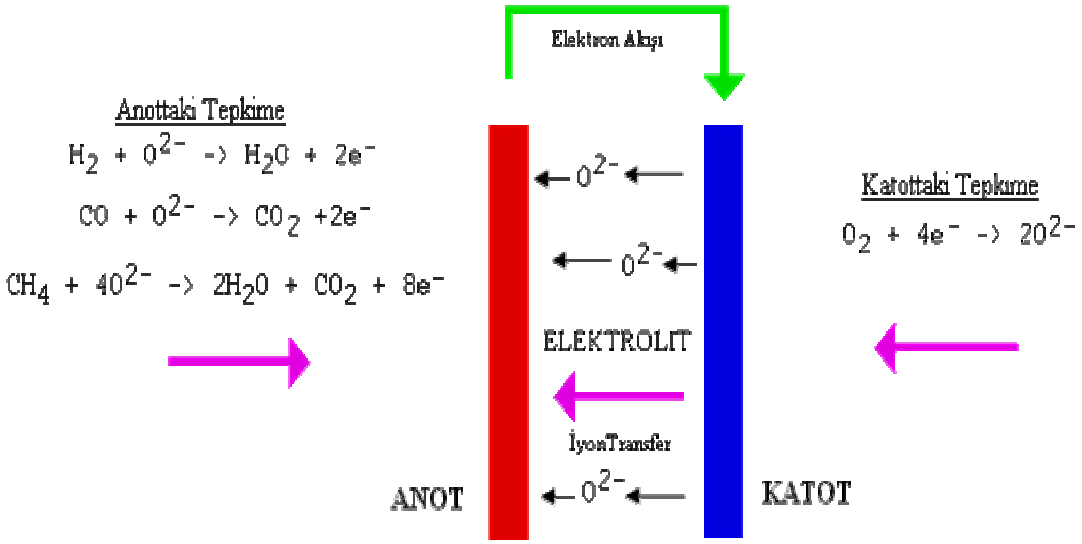
kristal içindeki kusurun miktarı gibi özelliklerden etkilenir. Örgüde boşluk kusurları normalde iki metotla meydana getirilir. Bunlardan biri kristalin ısıtılması sonucunda meydana gelen örgü kusurlarıdır. Bir diğer yolu ise safsızlık katkılamaktır. Sıcaklık ve safsızlık iyonik iletkenliği büyük oranda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

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



Şekil 2.7. PEM Yakıt Hücresi.

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



Şekil 2.8 SOFC.

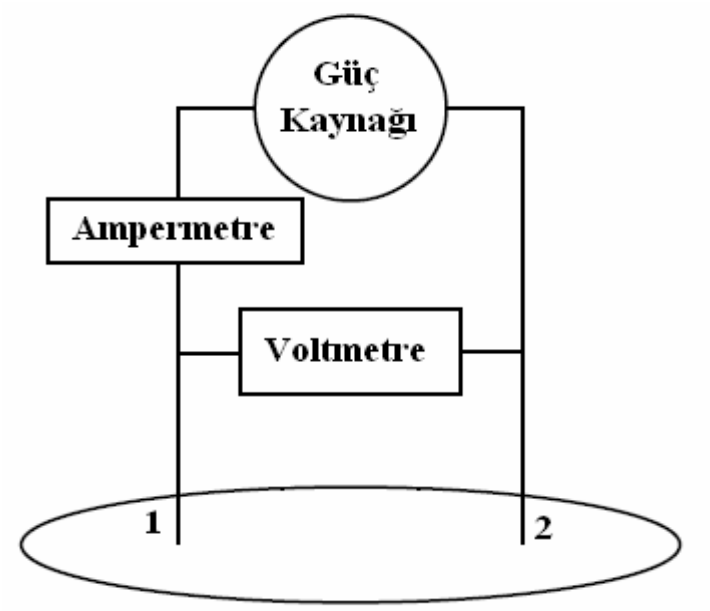
2.4.2. Özdirencin Ölçülmesi

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

$$\frac{V}{I} = R \tag{2.5}$$

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

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



Şekil 2.9. İki Nokta Elektriksel İletkenlik Ölçüm Tekniği.

$$R = \frac{V}{I} \tag{2.6}$$

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

Direncin elde edilmesi numunenin özdirencini belirlenmesini sağlar. Homojen bir numunenin özdirenci belirlenmek istendiğinde malzemenin geometrik özelliklerini de içerir. Özdirenç ifadesi aşağıdaki şekilde verilebilir [30].

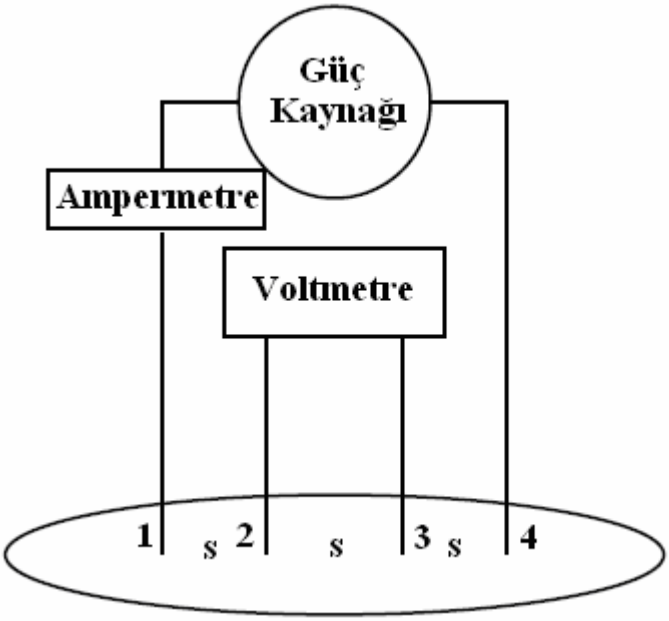
$$\rho = \frac{V}{I}.G \tag{2.7}$$

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

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

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

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



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

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

$$\rho = \frac{V_{23}}{I_{14}}.G \tag{2.8}$$

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

2.4.3. Bi_2O_3 ve Polimorflarında İyonik İletkenlik

α-Bi_2O_3 oda sıcaklığında p-tip iletkenlik gösterir ve elektronik iletkendir. Faz dönüşümü ile birlikte, yaklaşık olarak 550°C sıcaklık ve oksijen kısmi basıncı 1.3x10^{-5} atm altında ya da 650°C üzerinde n-tip iletkenliğe geçer. α-faz baskın olarak 400-729°C arasında elektronik iletkenlik gösterir. 650–729°C arasında O^{2-} iyonları boşluğu hızla artmaya başlar. 730°C civarında kübik faza geçince yalnızca iyonik iletkenlik göstermeye başlar.

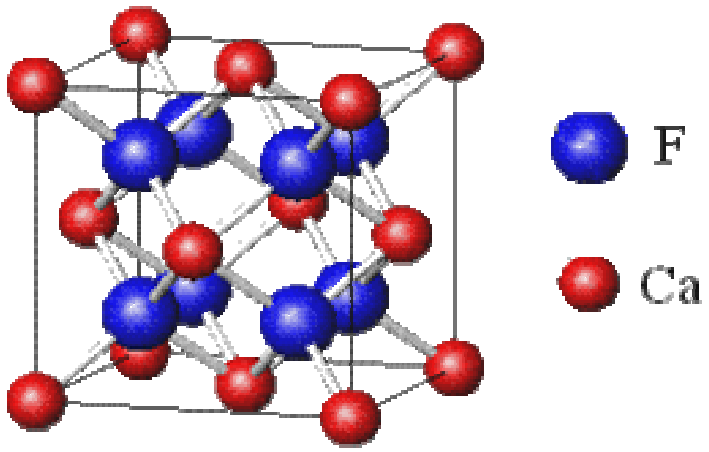
Erimiş Bi_2O_3 için de iletkenlik mekanizması baskın olarak iyoniktir. β, γ, δ fazlardaki iletkenlik baskın olarak iyoniktir. Oksijen iyonları mobil yük taşıyıcılarıdır. Oksijen örgü kusuru içeren δ-Bi_2O_3 fazdaki iyonik iletkenlik diğer üç fazdan daha yüksektir. α-faz baskın olarak 400-729^oC arasında elektronik iletkenlik gösterir ve yüklü boşluklar (holler) ana yük taşıyıcılarıdır. Saf β-Bi_2O_3yüksek sıcaklıkta hızlı iyonik iletkenlik gösterdiği daha önce Harwig ve Gerards (1979) tarafından bildirilmiştir. δ-Bi_2O_3 ortalama bir basınç altında elektron yoğunluğu, boşluk (hole) yoğunluğundan daha küçüktür ve ayrıca bu fazda p-tip iletkenlik n-tip iletkenliğin üzerinde baskındır. δ-Bi_2O_3 karışık iletkenlik gösterir ancak yüksek sıcaklıkta oksijen iyonları en büyük yük taşıyıcılarıdır. δ-Bi_2O_3 genel formülü $Bi^{3+}O_{1,5}\square_{0,5}$ şeklindedir ve yapısında %25 oranında boş oksijen iyon boşlukları içerir. Bi_2O_3 içerisine yapılan katkıdan dolayı kristal yapıda meydana gelen oksijen kusurları, her üç faz da oksijen anyon iyonik elektriksel iletkenliğine yol açar. Bi_2O_3 polimorfları olan β-Bi_2O_3 (tetragonal), γ-Bi_2O_3 (bcc) ve δ-Bi_2O_3 (fcc) fazları O^{2-} iyonu elektriksel iletkenliği gösterir. Polimorflarda gözlenen bu özellik iletkenlik ölçümü ile karakterize edilebilir. Elektriksel iletkenlik kristal yapıdaki O^{2-} anyonu boşluk konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlı olarak değişir. O^{2-} boşluk konsantrasyonunu ise katkı maddesinin cinsi ve stokiyometrik miktarı etkiler. Katkı maddesinin miktarı arttıkça kristaldeki örgü kusuru ve boşluk konsantrasyonu artacağından iletkenlik de artması beklenir. Aynı zamanda tanecik boyutları ve ortamın O_2 kısmi basıncı da elektriksel iletkenlik üzerinde rol oynamaktadır [1,11,16,18,20,21,27,28,31-51].

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

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

Bi_2O_3'e ait oksijenlerin göstermiş olduğu iyonik iletkenlikte üç farklı model kabul görmektedir. Bunlar Sillen, Gattow ve Willis modelleridir. δ-Bi2O3 fcc ve β-Bi_2O_3 tetragonal yapı, örgü yapısı bakımından Florit (CaF_2) yapının bozulmuş biçimi ile aynıdır. Bu iki faz birbirine benzer kristal düzenine sahiptir. Tetragonal β-Bi_2O_3 bileşiğinin kristalindeki Bi ve O iyonlarının örgüdeki yerleşim düzenleri δ-Bi_2O_3 kristalindeki düzen ile benzer olduğu bildirilmiştir. Çok az incelenmiş olmasına karşılık tetragonal yapının atomlarının hücre düzeni fcc δ-Bi_2O_3 benzerliğinden yararlanılarak açıklanır.

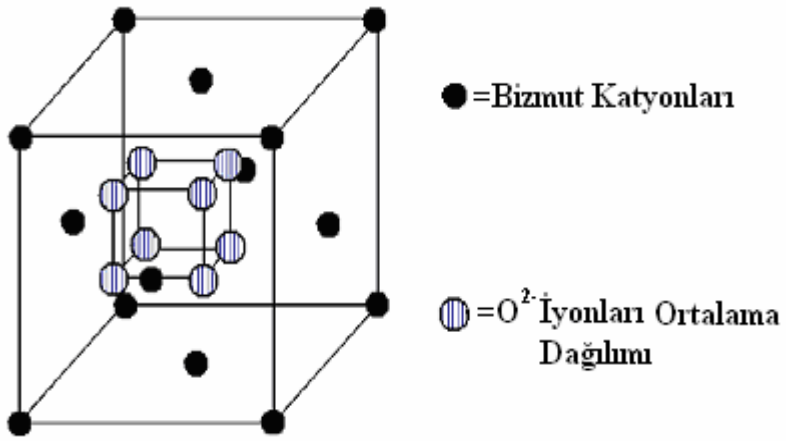
Bazı kristal yapılar doğada çok bulunur ve bu yapılara doğada en yaygın olarak bulanan bileşiğinin ismi verilir. Florit yapı okside elektrolit sınıfının en fazla çalışılan ve bilinen yapısıdır [11,14,21,32,46,58]. Florit yapıda tüm örgü noktaları doludur ve kübiktir. Bozulmuş Florit yapı ise yapının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



Şekil.2.11. Florit (CaF_2) Yapı Modeli.

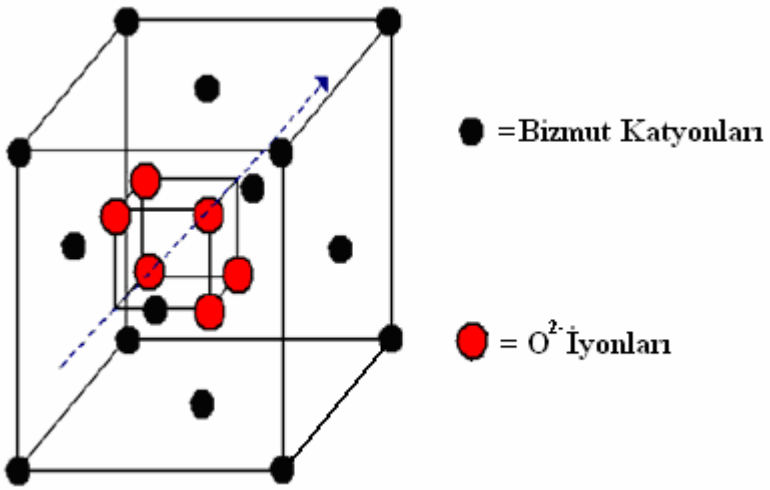
Bu yapı Bi_2O_3 için düşünüldüğünde ise bu yapının yine köşelerinde toplam 8 adet Bi atomuna karşılık alt-örgüye 6 adet O atomu yerleşmiştir. 2 örgü noktası ise boştur. Bu yapı bozuk Florit yapı olarak adlandırılır. Alt-örgüdeki bu oksijen atomlarının tam yerleri bakımından kristal örgü yapısını açıklayan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

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



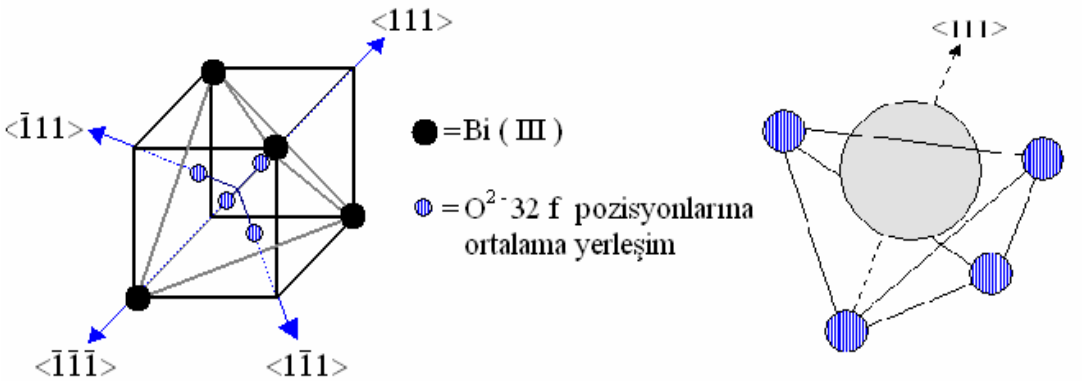
Şekil 2.12. Gattow Modeli'ne Göre BiO'in Bozuk Florit Tipi Kristal Yapı.

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



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

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



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

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

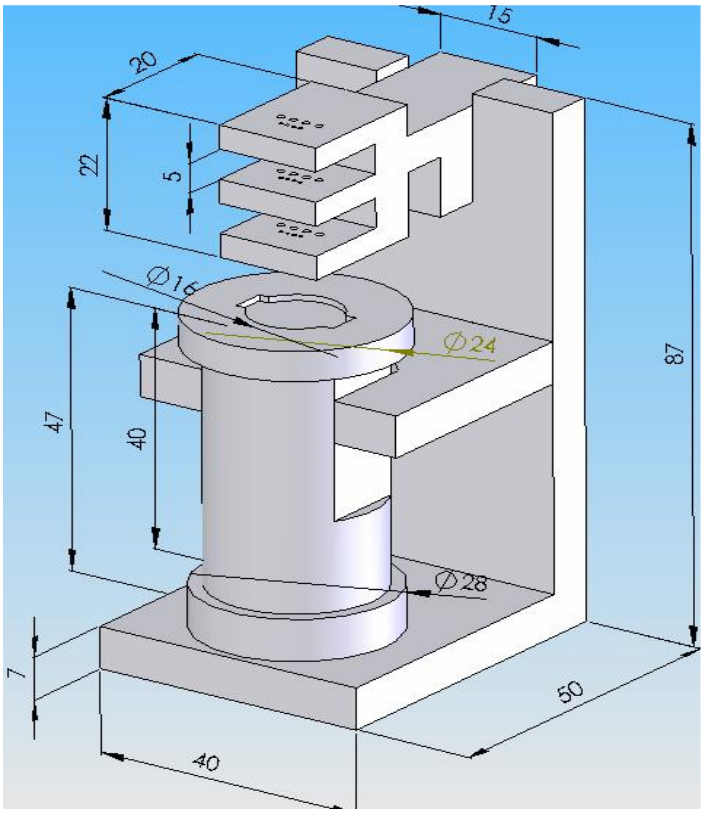
Ho_2O_3 ve Eu_2O_3 katkılanarak elde edilmiş β-Bi_2O_3 toz numunelerin elektriksel iletkenlikleri four-probe DC iletkenlik ölçüm tekniği ile ölçüldü. Bütün ölçüm DAQ (Data Acquisition) kontrol sistemi ile yapıldı. Bu sistem PC, IEEE–488.2 Bus, Interface kart, scanner kartlı multimetre, programlanabilir güç kaynağı(sourcemetre) ve bu amaç için yazılmış bilgisayar programlardan oluşmaktadır. Bütün cihazlar GPIB protokolünü destekleyen uygun portlara sahiptir. Kontaklar 0.5 mm çaplı platin teller numune

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

Toz numuneler 13 mm çaplı tabletler şeklinde 10 ton basınç altında ve yaklaşık 1mm kalınlığında çelik kalıpta preslendi. Bu işlem Şekil 2.15'teki Specac marka pres makinası ile gerçekleştirildi. Paletler 12s ve 600°C sıcaklıkta kül fırında sinterlendi. Sinterleme sonucunda tabletler daha sert duruma getirilmiş, safsızlıklardan arındırılmış ve grain oluşumları sağlanmış oldu. Yeniden kristallenme nedeniyle az miktarda renk değişimi de gözlendi.

Şekil 2.15. Hidrolik Pres Makinesi.

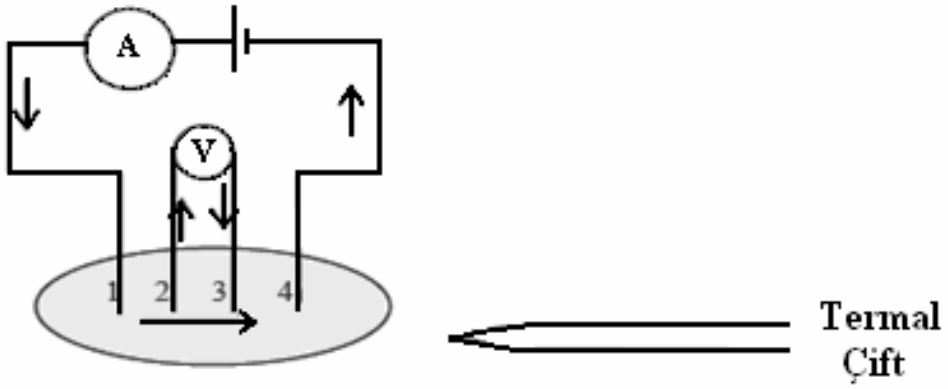
Bu tabletler daha sonra iletkenlik ölçümü için özel olarak tasarladığımız Şekil 2.16'da gösterilen yüksek ısıya dayanıklı (1500°C) ve yüksek sıcaklıkta iletkenlik göstermeyen alüminadan yapılmış iletkenlik ölçüm kitine yerleştirilerek iletkenlikleri ölçüldü.



Şekil 2.16. İletkenlik Ölçüm Kiti.

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

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



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

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

$$\sigma_T = \frac{I}{V} \cdot \frac{1}{G} \tag{2.9}$$

Burada I; Numuneden Geçen Akım (A),

V; Numune Üzerinde Gözlenen Potansiyel Fark (V),

G; Geometrik Düzeltme Faktörü (cm),

Bi_2O_3 temelli bileşiklerin oda sıcaklığındaki direnci GΩ (gigaohm) mertebesinde görülmüştür. Nanoamper mertebesinde gerçekleşen bu akım değerleri ise ancak çok hassas dijital multimetre ile gözlenebilir. Kullanılan multimetrenin iç direncinin sonsuza yakın olması numune direncinden de büyük olmasını gerektirir. Multimetrenin bu özelliği sayesinde akım multimetre devredeyken numunenin üzerinden geçmek durumunda kalacaktır.

2.5.5. Aktivasyon Enerjilerinin Hesaplanması

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

$$\sigma = \sigma_0 . e^{\frac{-E_a}{R.T}} \tag{2.10}$$

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

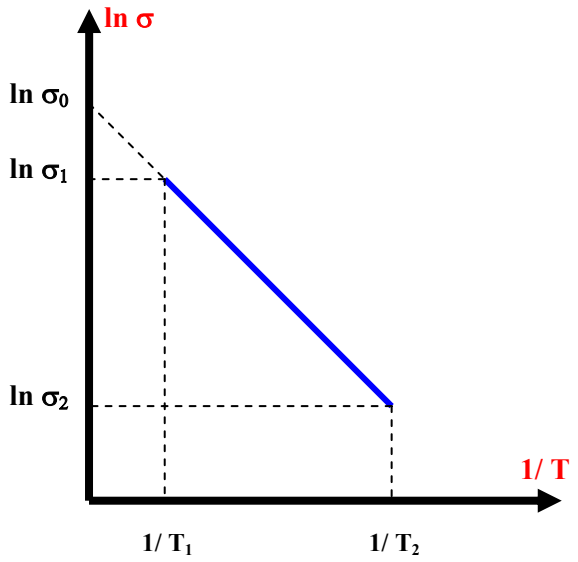
konumdan ayrılıp boş olan başka bir konuma geçmeleri için ihtiyaç duydukları eşik enerjisidir. Daha önce verilen iletkenlik denkleminden aktivasyon enerjisi belirlenebilir [49,61,62].

$$\ln(\sigma) = -(\frac{E_a}{R}).\frac{1}{T} + \ln\sigma_0 \tag{2.11}$$

denklemi düzenlenirse;

$$\ln(\frac{\sigma_1}{\sigma_2}) = -(\frac{E_a}{R}).(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}) \tag{2.12}$$

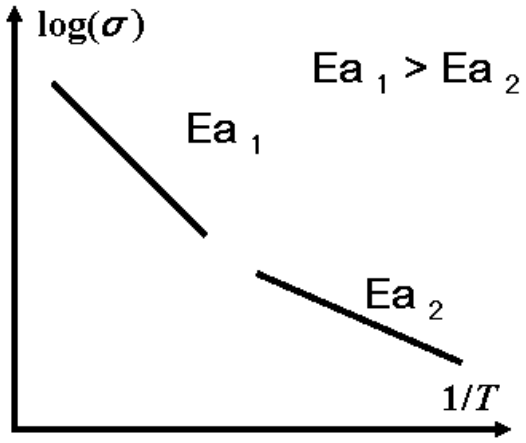
elde edilir. Bu denklemdeki iletkenlik değişimi deneysel metotlarla elde edilir. Elde edilecek verilerle ile çizilecek $\left(\ln(\sigma) - \frac{1}{T}\right)$ grafiği Şekil 2.18'deki gibidir.



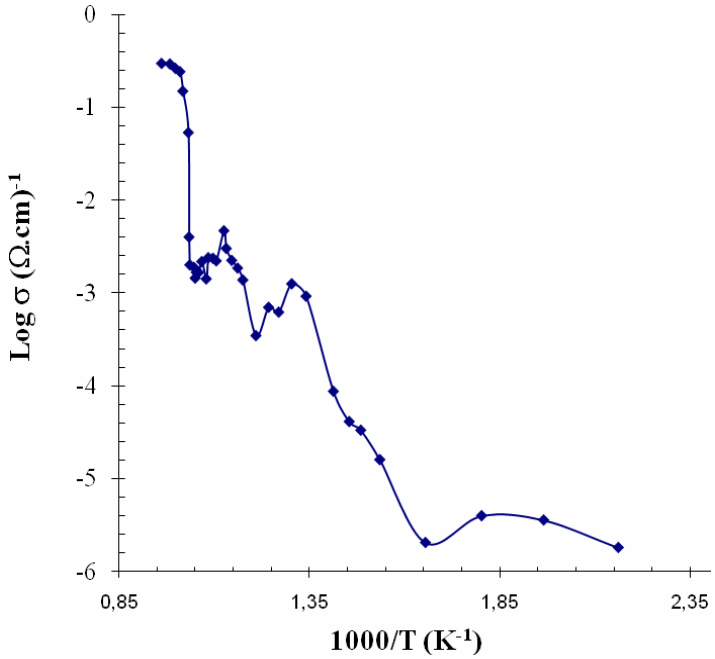
Sekil 2.18. $\left(\ln(\sigma) - \frac{1}{T}\right)$ Grafiği.

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

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



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



Şekil 2.20. % 1 Mol Ho_2O_3 %4 Eu_2O_3Katkılı β-Bi_2O_3'in (750 ^oC, 48s) Elektriksel İletkenliği.

Oksijen iyonik iletkenliğine sahip malzemelerin Arrhenius eğrilerine ait yapılan çalışmalarda, bu malzemelerin Arrhenius eğrilerinin iki bölgeli olduğu yaygın olarak bilinen davranışıdır [1,16,37,42]. Eğri belirli bir sıcaklık bölgesi aralığında düzenli bir artış seyri gösterir ve kritik bir sıcaklıkta ani bir zıplama yaparak yüksek bir iletkenlik

gösterir ve bu noktadan itibaren sabit bir eğim gösterir. İletkenlik eğrisindeki kırılmanın oluştuğu bu sıcaklık civarında faz dönüşümünün gerçekleştiği bildirilmiştir. Bu durum Şekil 2.19 ve Şekil 2.20'deki grafiklerde gösterilebilir.

2.5. Termal Analiz

2.5.1. Termal Analiz Yöntemleri

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

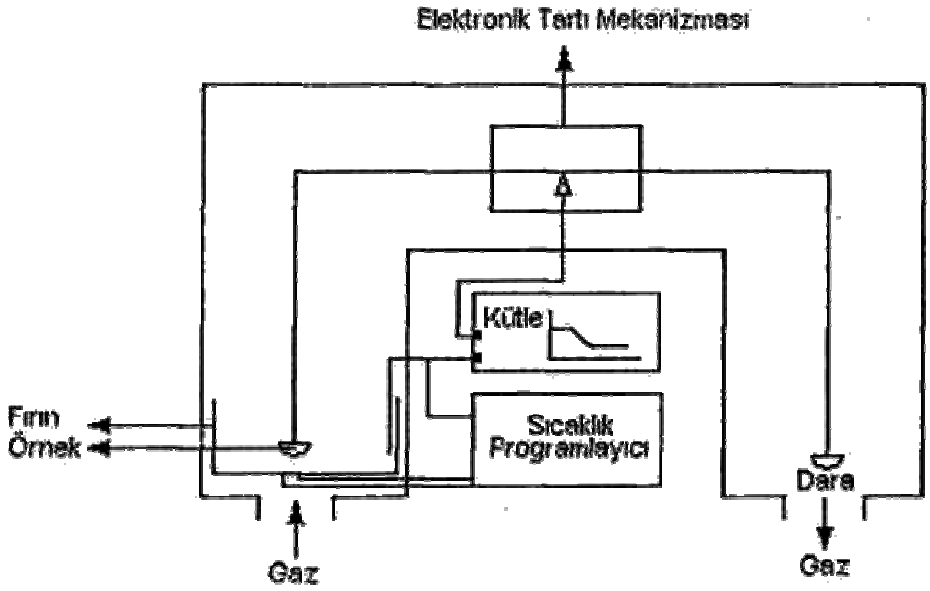
Tablo 2.3. Termal Analiz Yöntemleri.

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

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

2.5.2. Termogravimetri (TG)

Termogravimetri Yöntemi, örnek maddenin kütlesinin sıcaklıkla değişiminin, termik terazi kullanılarak ölçülmesi tekniğine dayanır. Alet, sıcaklık kontrol ünitesi, fırın, ve uygun bir elektronik mikro terazinin bileşiminden oluşur. Terazi kısmı, istenilen gaz atmosferinde çalışılacak şekilde düzenlenebilir (Şekil 2.21).



Şekil 2.21. Termik Terazi Diyagramı.

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

birçok bozunma tepkimesi tersinirdir. Bu nedenle çalışmalarda dikkatli bir çevre kontrolü gerekir. Bu da sıcaklık kontrolünü ve ölçümünü güçleştirir. Bu problemin üstesinden gelmek için kuartz kristal terazi kullanımı tercih edilir.

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

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

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

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

Örnek kabı küçük ve inert materyalden yapılmalıdır. Buna rağmen, Platin kaplar bazı tepkimelerde katalizör görevi yapabilir. Örnekler, örnek kaplarına homojen olarak

koyulmalıdır. Aksi halde örnek, sıcaklığa bağlı olarak farklı davranışlar gösterebilir. Yüzeyin pürüzlü oluşu çok farklı sonuçlar elde edilmesine neden olabilir. Örneğin, bir katının tek kristali ile aynı katının toz halinin sıcaklığa karşı davranışları çok farklıdır. Bu fiziki farklılık, maddenin kimyasal etkinliğini de değiştirebilir.

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

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

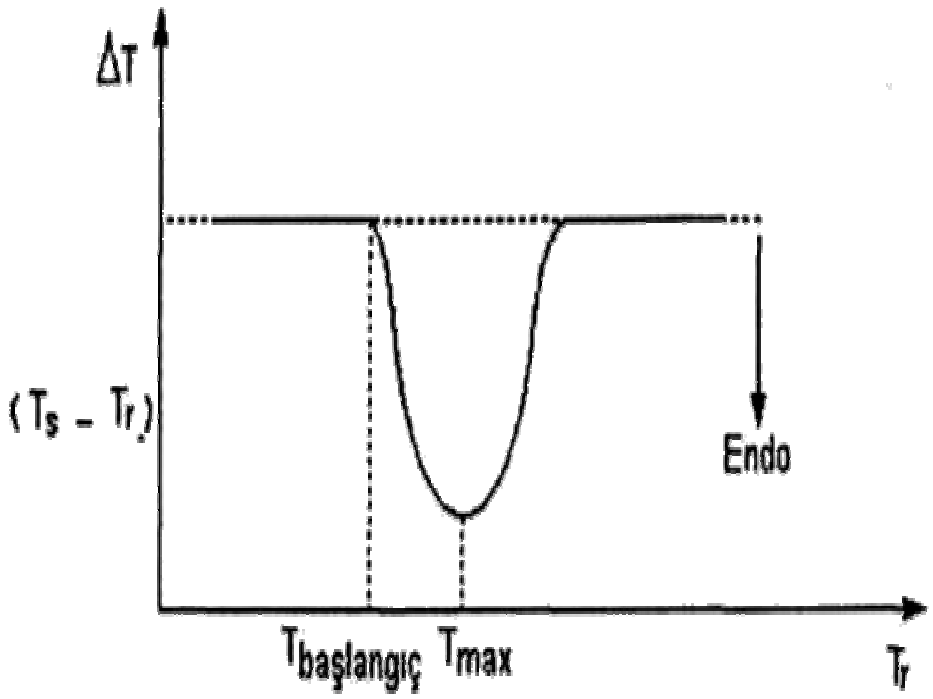
Sıcaklığın kontrolünde yaygın olarak tam-otomatik sıcaklık kontrol edicileri kullanılır. Sıcaklık sensörleri ya Platin rezistanslı termometre ya da termal çiftlerdir. Isıtma hızı dakikada derece olarak verilir (10 °C/dak gibi).

2.5.3. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

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

Termal olaylar boyunca sıcaklık sinyalleri farkından emin olabilmek için düşük iletkenliğe sahip kaplar seçilir. Erime gibi ΔH'ın pozitif olduğu endotermik termal olaylarda, örneğin T_s sıcaklığı, referansın T_r sıcaklığından geri kalır. Termal çiftlerden

alınan çıktılar ΔT (T_s-T_r) olarak grafiğe geçirilir ($T_r \cong T_f$) (Şekil 2.22). Eğer ΔH negatif ise, oksidasyon olaylarında olduğu gibi, reaksiyon ekzotermiktir. ΔT değeri, T_s-T_r veya T_r-T_s olarak seçilebilir. ΔT değerinin T_s-T_r olarak seçilmesi halinde, endotermik pikler aşağıya yönelir ve bu pikler "Endoterm" olarak adlandırılır. Ekzotermik piklerin yönelimi ise yukarı doğrudur. Pik genliğinin maksimum noktasının sıcaklığına T_{max} denir. T_{max}, çoğu zaman, ısıtma hızı ϕ'ye, termal çiftlerin pozisyonuna ve örnek miktarına bağlıdır. Endo ya da ekzotermik pik altındaki alan, entalpi değişiminin değeri ile ilgilidir [67].



Şekil 2.22. DTA Eğrisi.

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

Referans maddeleri aşağıdaki özellikleri taşımalıdır:

1) Çalışılan sıcaklık aralığında termal olaylara maruz kalmamalıdır.

2) Örnek kabı veya termal çiftle tepkimeye girmemelidir.

3) Termal iletkenliği ve ısı kapasitesi örneğe benzer olmalıdır.

Şekil 2.23. Termal Ölçümlerinde Kullanılan TG-DTA Ölçüm Sistemi.

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

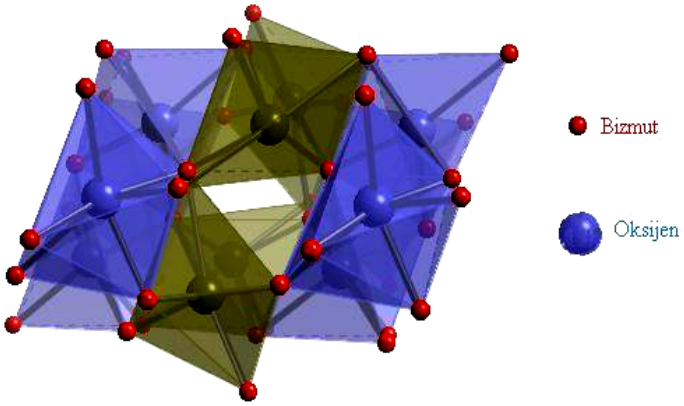
3.BÖLÜM

KULLANILAN KİMYASALLAR

3.1. Başlangıç Maddeleri

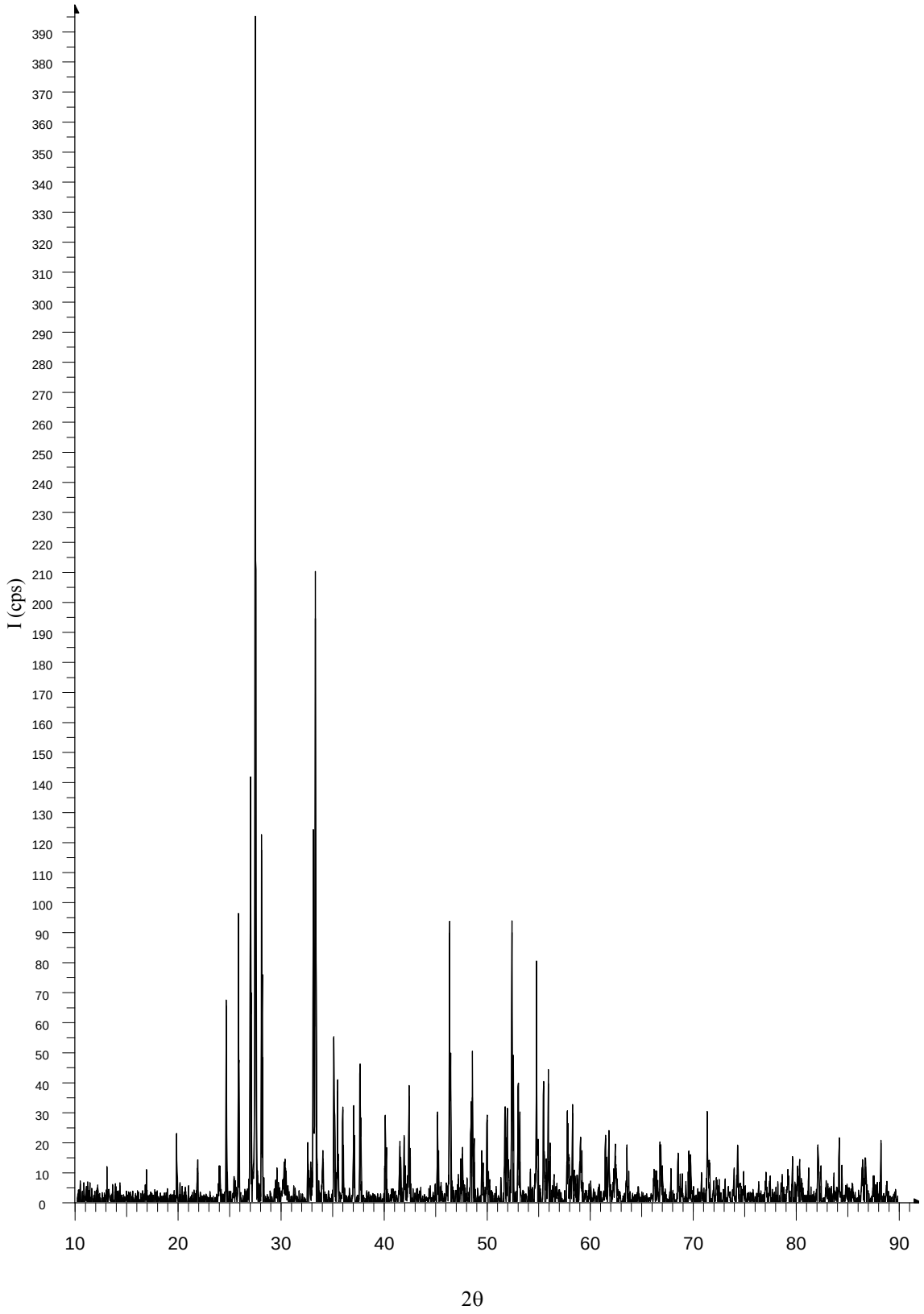
3.1.1. Bizmut Trioksit

5A grubu olan bizmutun atom numarası 83 ve kütle numarası 208.980 birimdir. 6.periyotta bulunur; metalik özellik göstermektedir. Elektronik konfigürasyonu $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^{2}6p^{3}$ 'dir. Bizmut bileşiklerinde +3 ve +5 yükseltgenme basamaklarında bulunur. Metalik bizmut rombohedral kristaller oluşturur. Bu metal açık gri renkli, sert ve kırılgan olup, ısıyı çok az iletir. Erime noktası 544.5^{o}C, kaynama noktası 1560°C ve 20°C 'deki yoğunluğu 9.80 g/cm^{3} 'tür. Saf Bi_2O_3'tin oda sıcaklığındaki kristal yapısı Şekil 3.1'dedir [68].



Şekil 3.1. Bi_2O_3'tin Kristal Yapısı.

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



Şekil 3.2. Saf Bi_2O_3'in XRD Toz Deseni.

Bu toz deseninde elde edilen bilgilerle piklerin tamamı monoklinik kristal sisteminde indekslenmiştir. Monoklinik birim hücre tipine sahip bizmut trioksit, bileşiğin oda sıcaklığında kararlı olan fazı olup, α-Bi_2O_3 şeklinde gösterilmektedir. β-Bi_2O_3, δ-Bi_2O_3, γ-Bi_2O_3 modifikasyonları yüksek sıcaklıklarda oluşan oda sıcaklığında kararlı yapıya sahip olmayan yapılardır. Bu yapılar ancak α-Bi_2O_3 içine yabancı oksitlerin özel şartlar altında katı hal reaksiyonlarıyla katkılanmasıyla kararlı hale getirilebilmektedir.

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

Tablo 3.1. Saf α-Bi_2O_3 'in XRD Toz Deseni Verileri.

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

Tablo 3.1'in Devamı

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

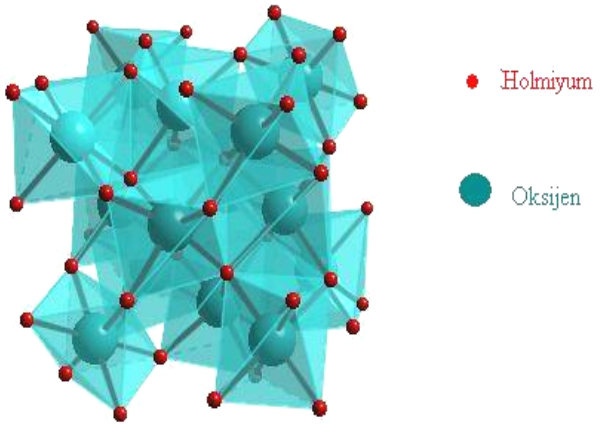
Tablo 3.1'in Devamı

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

Birim Hücre Parametreleri:

Gözlenen değerler :	Literatür değerleri :[12,15,25]
a=5.847 ± 3.5×10^{-3} [Å]	a=5.850 [Å]
b=8.166 ± 4.1×10^{-3} [Å]	b=8.166 [Å]
c=7.510 ± 4.8×10^{-3} [Å]	c=7.150 [Å]
β=113.014 ± 5.4×10^{-3} [Å]	β=112.940 [Å]
V=330.010 [Å]	V=330.39 [Å]
ΔΘ=0.039 ± [Å]	

3.1.2. Holmiyum Trioksit



Şekil 3.3. Saf Ho_2O_3'in Kristal Yapısı.

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

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

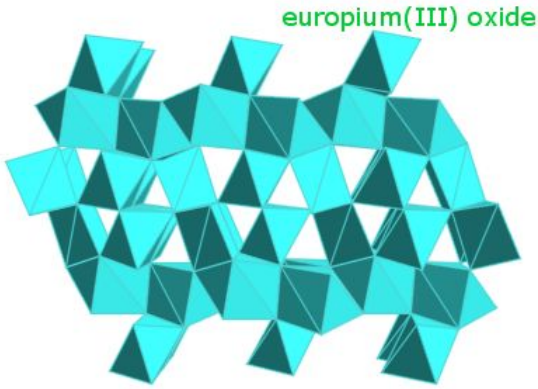
Kristal Özellikleri

- **Formülü:** Ho_2O_3
- **Atomik Kütlesi:** 377.859 g/ mol
- **Kristal Yapısı:** Hacim Merkezli Kübik (bcc)
- **Birim Hücre Parametreleri:** a=b=c= 10,606 A^0

Fiziksel Özellikleri

- **Renk:** Sarı
- **Görünüş:** Katı Kristalin
- **Erime Noktası:** 2415°C
- **Kaynama Noktası:** 3900 ° C
- **Yoğunluk:** 8.41 g/cm^3

3.1.3 Europiyum trioksit



Şekil 3.4 Saf Eu_2O_3'in Kristal Yapısı.[68,70]

Europium Oksit, Europia olarak adlandırılan bir fosfor aktivatör olarak kullanılır.Renkli katot-ışın tüpleri ve likit kristal ekran bilgisayar monitörü ve televizyon yapımında

kullanılan kırmızı fosfor gibi europium oksitinde kullanıldığı bilinmektedir. Ayrıca Europium Oksit özel plastik bir lazer malzeme için uygulanır.[68,71]

- **Formülü:** Eu_2O_3
- **Atomik Kütlesi:** 351.917 g/mol
- **Kristal Yapısı:** Hacim Merkezli Kübik bcc
- **Birim Hücre Parametreleri:** a=b=c=10.8683

Fiziksel Özellikleri

- **Renk:** Beyaz
- **Görünüş:** Katı Kristalin
- **Erime Noktası:** 2350 ^oC
- **Kaynama Noktası: -**
- **Yoğunluk:** 7.40 g/ cm^3

3.2. Karışımların Hazırlanması

%1– %4 mol oranlarında Ho_2O_3 ve %1-%4 Eu_2O_3 içeren Bi_2O_3 katı karışımları uygun stokiyometrik miktarlarda tartılarak agat havan içinde homojen bir karışım elde edilecek şekilde öğütülerek hazırlandı. Katı hal reaksiyonları 650°C-800°C sıcaklık aralığında ve reaksiyon süresi her ısıl işlem sıcaklığında 48 saat olacak şekilde yapıldı. Bu karışımların fırınlamadan önce ve sonra tartımları yapılarak kütlelerindeki değişimler gözlendi.

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

Tablo 3.2. Her Bir Yüzdelik Katı Karışım İçin Bi_2O_3, Ho_2O_3 ve Eu_2O_3 Miktarı.

Katkı Maddesinin "Ma"			Eu_2O_3		351.917 g/ mol
Katkı Maddesinin "Ma"			Ho_2O_3		377.857 g/ mol
Temel Maddenin "Ma"			Bi_2O_3		465.960 g/ mol
Toplam Karışım Kütlesi					5g
Eu_2O_3 Katkı Mol Yüzdesi	**Eu_2O_3 Katkı Miktarı (g)**	**Ho_2O_3 Katkı Mol Yüzdesi**	**Ho_2O_3 Katkı Miktarı (g)**	**Temel Madde Miktarı (g)**	**Temel Madde Mol Yüzdesi**
1	0.0351917	4	0.1511428	4.42662	95
2	0.0703834	3	0.1133571	4.42662	95
3	0.1055751	2	0.0755714	4.42662	95
4	0.1407668	1	0.0377857	4.42662	95

3.3. Fazların Sentezlenmesi

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

Katı hal tepkimeleri, katı fazlardaki atomik difüzyon hızına bağlı olduğundan reaksiyon hızı, sıcaklık ve fırınlama süresi ile yakından ilgilidir. Bunlar göz önüne alınarak, reaksiyon süresi 48 saat, reaksiyon sıcaklığı ise 650°C ile 800°C arasında sıcaklık taraması yapılarak belirlenmeye çalışıldı. Bileşim oranı ise %1–%4 mol arasında holmiyum trioksit ve %1-%4 mol arasında europium trioksitin, %95 mol bizmut trioksit içerisine katkılanmasıyla 4 adet stok karışım hazırlanmıştır. Bu çalışmada hazırlanan karışımlar ve bunların bileşimleri Tablo 3.2'de verilmiştir.

Tablo 3.2'de verilen stok karışımlardan uygun miktarlarda (~5 g) tartılarak alınan örnekler, 600°C'de 24 saat süre ile bir ısıl işleme tabii tutulup, sonra kütle kontrolü yapılarak madde kaybı olup olmadığı tespit edildi. Tekrar öğütülen karışımlar sırası ile 650°C, 700°C ve 750°C, 800°C 'deki sıcaklıklarda 48'er saat süreyle reaksiyona tabii tutuldular. Her ısıl işlem öncesinde ve sonrasında tartım yapılarak kütle değişimi kontrol edildi. Isıl işlemlerin hepsi kül fırınında yapıldı.

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

4. BÖLÜM

DENEYSEL SONUÇLAR

Bi_2O_3-Ho_2O_3-Eu_2O_3 üçlü sisteminin sentezlenmesi ve karakteristiklerinin belirlenmesi için Bi_2O_3'e %1≤ Ho_2O_3≤%4 ve%4≤ Eu_2O_3≤%1 mol oranlarında katkılı katı karışımlar hazırlanmış XRD, SEM, EDX ve TG/DTA Analizleri ve iletkenlik ölçümleri yapılmıştır. Tüm işlemler açık hava ortamında gerçekleştirilmiştir. Bu işlemlere ait bulgular aşağıda açıklanmıştır.

4.1. XRD Ölçüm Sonuçları

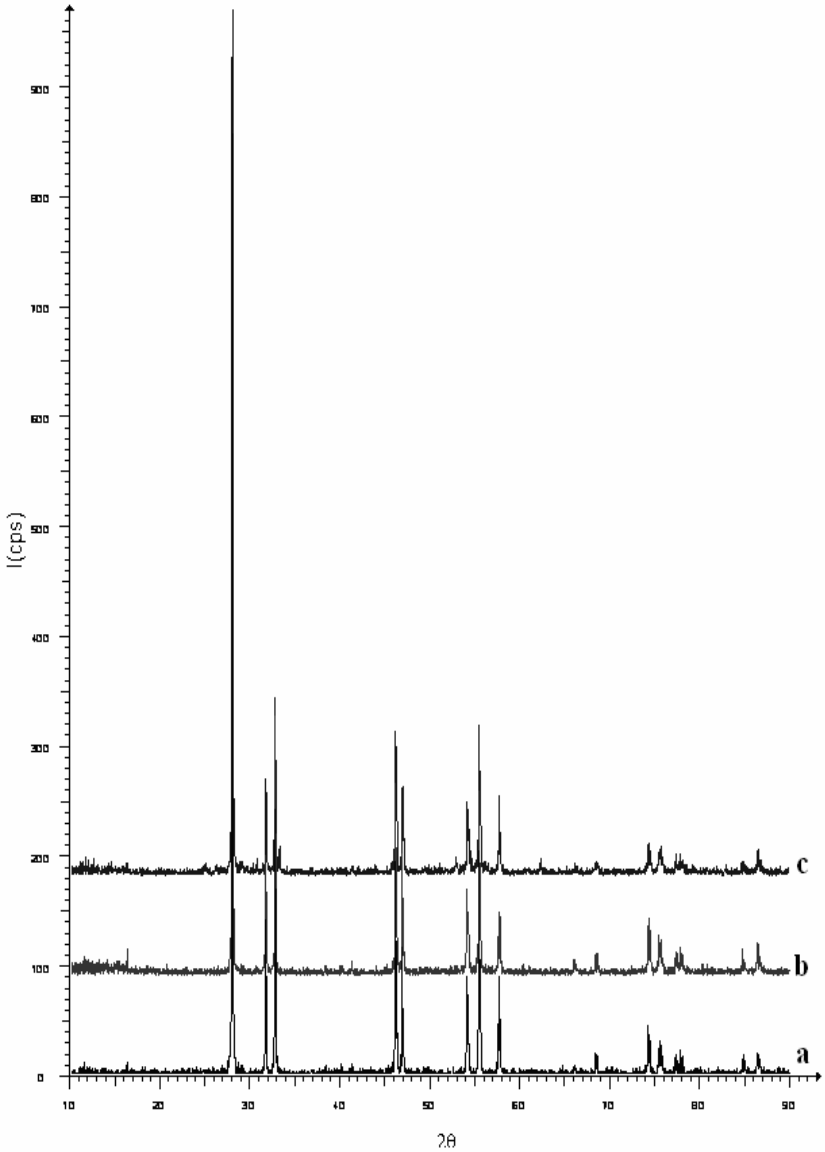
Bi_2O_3-Ho_2O_3-Eu_2O_3 üçlü sisteminde tetragonal tipi katı çözeltinin geniş bir sıcaklık aralığında oluşabildiği gözlendi (Tablo 4.1). $(Bi_2O_3)_{1-x+y}(Ho_2O_3)_x(Eu_2O_3)_y$ sisteminde kararsız diğer fazların oluşmadığı, herhangi bir faz dönüşümünün oluşmadığı, baskın olarak β tipi katı çözeltinin oluştuğu gözlendi.

Sistem ile ilgili olarak ısıl işlemler sonrasında ölçülen β-Bi_2O_3 tipi katı çözeltilerin XRD toz desenleri 4.1.1. verilmiştir.

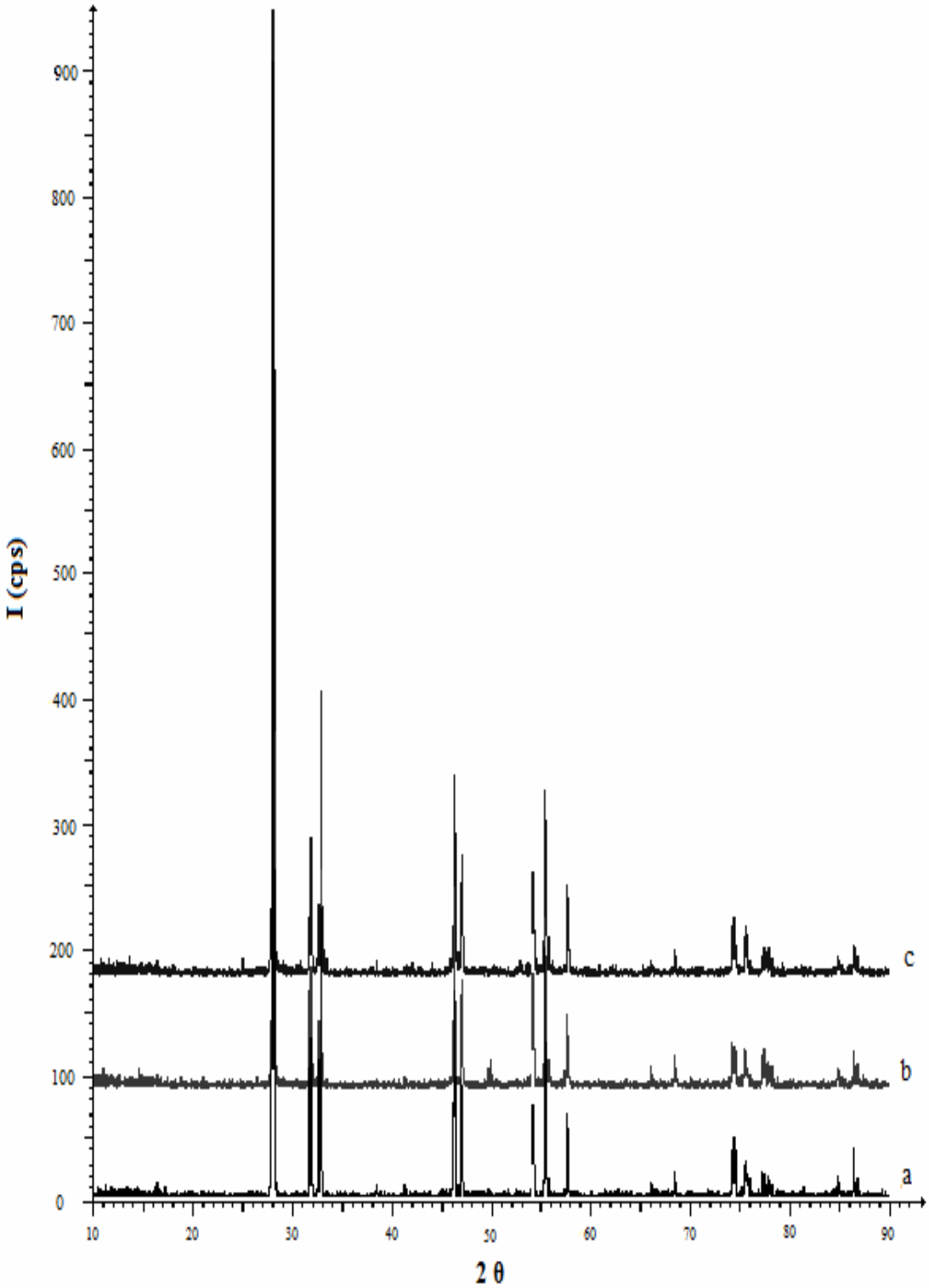
Tablo 4.1. $(Bi_2O_3)_{1-x-y}(Ho_2O_3)_x(Eu_2O_3)_y$ Üçlü Sisteminde Gözlenen Fazlar, x Değeri %1 ≤ x ≤ %4, y değeri %4 ≥ y ≥ %1

% Ho_2O_3 Katkı miktarı	% Eu_2O_3 Katkı miktarı	% Bi_2O_3 Katkı miktarı	550 ^{O}C	600 ^{O}C	650 ^{O}C	700 ^{O}C	750 ^{O}C	800 ^{O}C
1	4	95	$\alpha+\beta$	$\alpha+\beta$	$\alpha+\beta$	β	β	β
2	3	95	$\alpha+\beta$	$\alpha+\beta$	$\alpha+\beta$	β	β	β
3	2	95	$\alpha+\beta$	$\alpha+\beta$	$\alpha+\beta$	β	β	β
4	1	95	$\alpha+\beta$	$\alpha+\beta$	$\alpha+\beta$	β	β	β

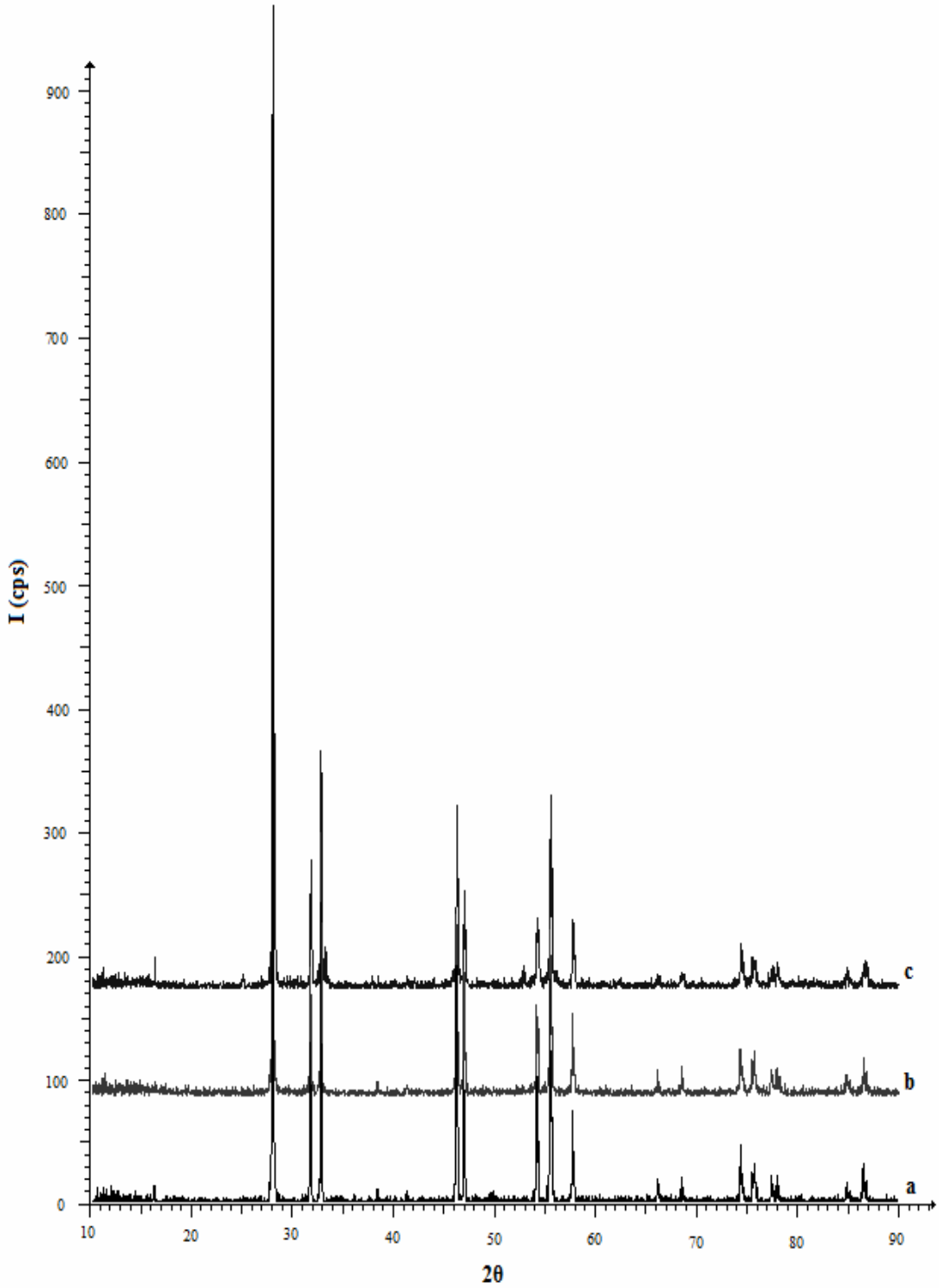
4.1.1. Homojen Fazlara Ait XRD Desenleri



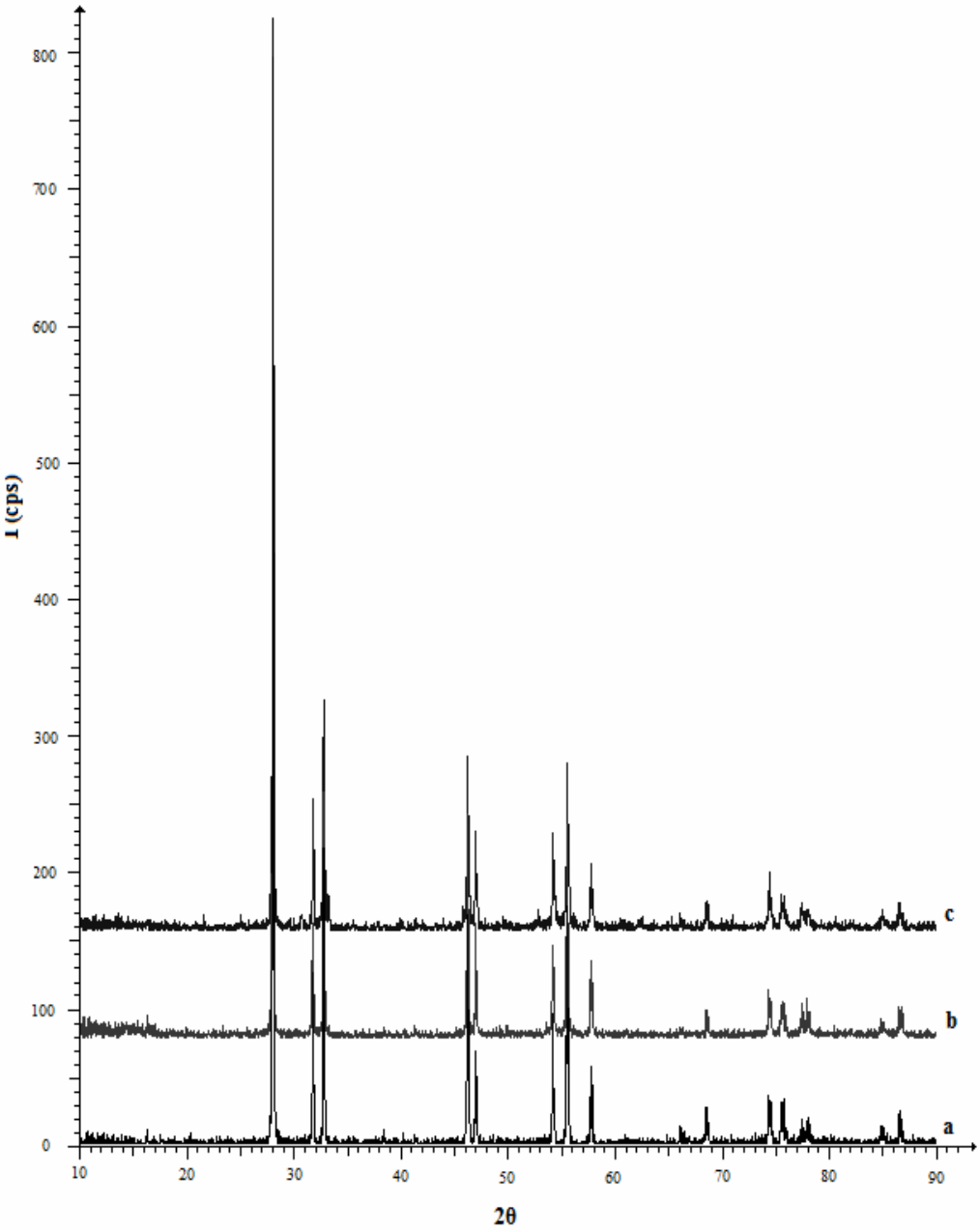
Şekil 4.1. Ho_2O_3 ve Eu_2O_3 Katkılı Edilmiş β-Bi_2O_3 Fazının XRD Spektrumu.
a. %1 Mol Ho_2O_3 % 4 Eu_2O_3 Katkılı 700°C'de Isıl İşlem Sonrası.
b. %1 Mol Ho_2O_3 % 4 Eu_2O_3 Katkılı 750°C'de Isıl İşlem Sonrası.
c. %1 Mol Ho_2O_3 % 4 Eu_2O_3 Katkılı 800°C'de Isıl İşlem Sonrası.



Şekil 4.2. Ho_2O_3 ve Eu_2O_3 Katkılı Edilmiş β-Bi_2O_3 Fazının XRD Spektrumu.
a. %2 Mol Ho_2O_3 % 3 Eu_2O_3 Katkılı 700°C'de Isıl İşlem Sonrası.
b. %2 Mol Ho_2O_3 % 3 Eu_2O_3 Katkılı 750°C'de Isıl İşlem Sonrası.
c. %2 Mol Ho_2O_3 % 3 Eu_2O_3 Katkılı 800°C'de Isıl İşlem Sonrası



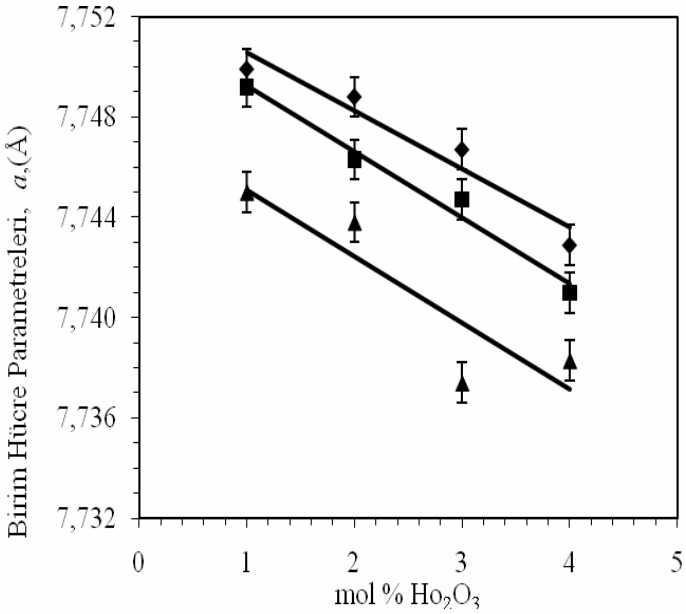
Şekil 4.3. Ho_2O_3 ve Eu_2O_3 Katkılı Edilmiş β-Bi_2O_3 Fazının XRD Spektrumu.
a. %3 Mol Ho_2O_3 % 2 Eu_2O_3 Katkılı 700°C'de Isıl İşlem Sonrası.
b. %3 Mol Ho_2O_3 % 2 Eu_2O_3 Katkılı 750°C'de Isıl İşlem Sonrası.
c. %3 Mol Ho_2O_3 % 2 Eu_2O_3 Katkılı 800°C'de Isıl İşlem Sonrası



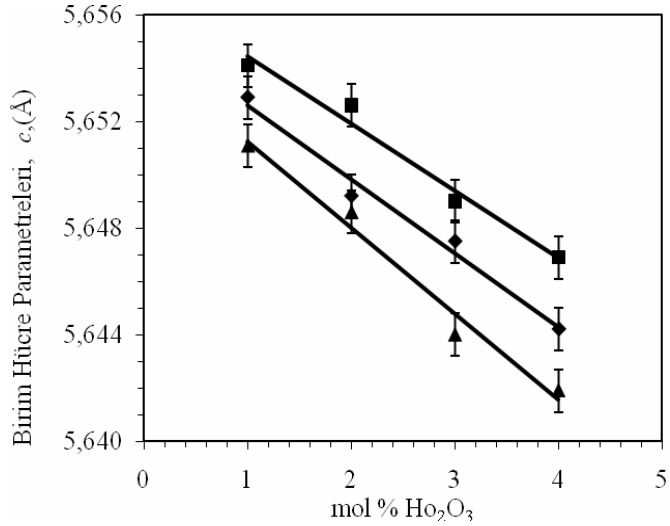
Şekil 4.4. Ho_2O_3 ve Eu_2O_3 Katkılı Edilmiş β-Bi_2O_3 Fazının XRD Spektrumu.
a. %4 Mol Ho_2O_3 % 1 Eu_2O_3 Katkılı 700°C'de Isıl İşlem Sonrası.
b. %4 Mol Ho_2O_3 % 1 Eu_2O_3 Katkılı 750°C'de Isıl İşlem Sonrası.
c. %4 Mol Ho_2O_3 % 1 Eu_2O_3 Katkılı 800°C'de Isıl İşlem Sonrası

4.1.2. Birim Hücre Parametreleri

700°C, 750°C ve 800°C'de sentezlenen tetragonal tipi katı çözeltiye ait örneklerin XRD toz desenlerindeki difraksiyon piklerinin indislemeleri yapıldı. İndislemeler sonucunda hesaplanan birim hücre sabitleri Şekil 4.5'te grafikler halinde gösterilmiştir.



(a)



(b)

Şekil 4.5. Sentezlenen Tetragonal Tipi Katı Çözeltinin Birim Hücre Parametrelerinin, artan Ho_2O_3 ve azalan Eu_2O_3 Katkı Konsantrasyonuna Bağlı Değişimi. Birim Hücre Sabiti, *a* ve b. Birim Hücre Sabiti, *c* (◆: 700 C, ■: 750 C ,▲: 800 C)

Bi_2O_3 sistemine Ho_2O_3 ve Eu_2O_3 katkılanması ile Ho^{3+} (0.090 nm, iyonik yarıçap) ve Eu^{3+} (0.095 nm, iyonik yarıçap) reaksiyon esnasında Ho^{2+} (0.112 nm, iyonik yarıçap) ve Eu^{2+} (0.109 nm, iyonik yarıçap) iyonlarına indirgenerek, kristal örgüdeki Bi^{3+} (0.102 nm, iyonik yarıçap) iyonları ile yer değiştirme tepkimesi verdiği tahmin edildi.

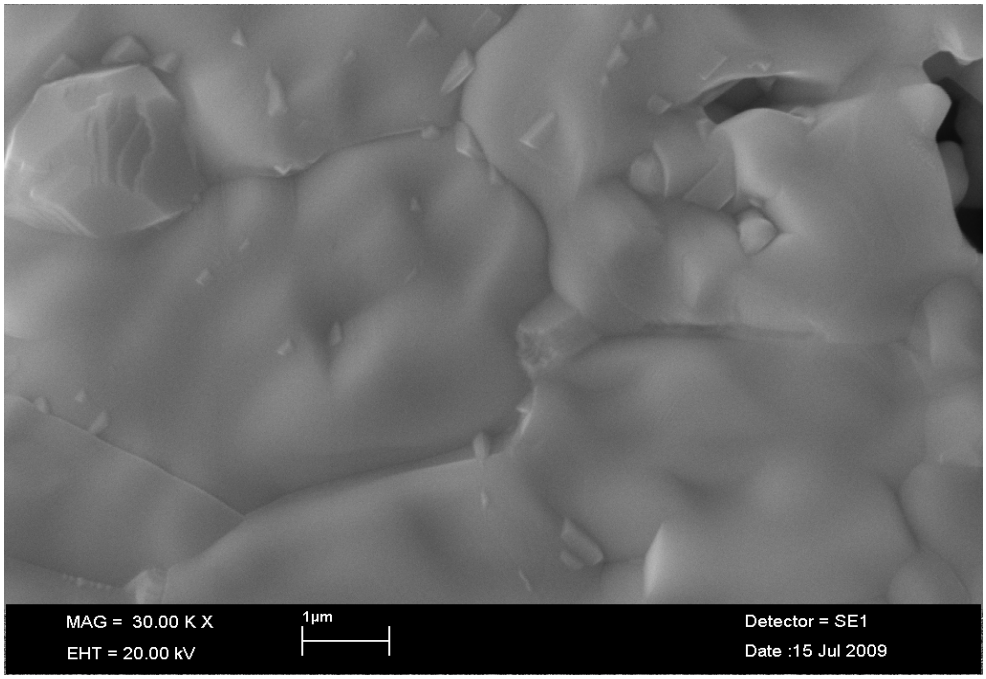
Ho(II) ve Eu(II) katyonik yarıçaplarının, Bi(III) iyonik yarıçapından büyük olması nedeniyle, buna bağlı olarak da oluşan fazın birim hücre sabitlerinin β-Bi_2O_3'e göre daha büyük olduğu belirlendi. Indirgenen katkı iyonları örgü içerisindeki Bi^{3+} iyonlarıyla yerdeğiştirmiş bunun sonucunda örgü içerisindeki bazı oksijen anyonları birleşerek moleküler oksijene dönüşmüştür. Böylece oksijen anyonlarının örgüdeki hareketini sağlayan örgü kusurları/boşlukları (oksijen non stokiyometrisi) oluşmuştur.

Grafiklerdende görüldüğü gibi artan Ho (II) katyonlarının katkısı ile birim hücre parametrelerini azalttığı gözlenmiştir. Bunun sonucunda Ho(II) katyonunun, Eu(II) katyonundan çok az büyük olmasına rağmen birim hücre parametrelerinin azalması Ho(III) katyonundan Ho(II) katyona geçme olasığının, Eu (III) katyonundan Eu(II) katyonuna geçişe göre daha az olduğu sonucuna ulaşmamıza neden oldu. Çalışılan katkı oranları için sıcaklık taraması sonucunda 700 ^{o}C ve üzeri reaksiyon sıcaklıklarında elde edilen elektrolitlerin fazlarının tetragonal tipi olduğu bulgulandı (Tablo 4.1).

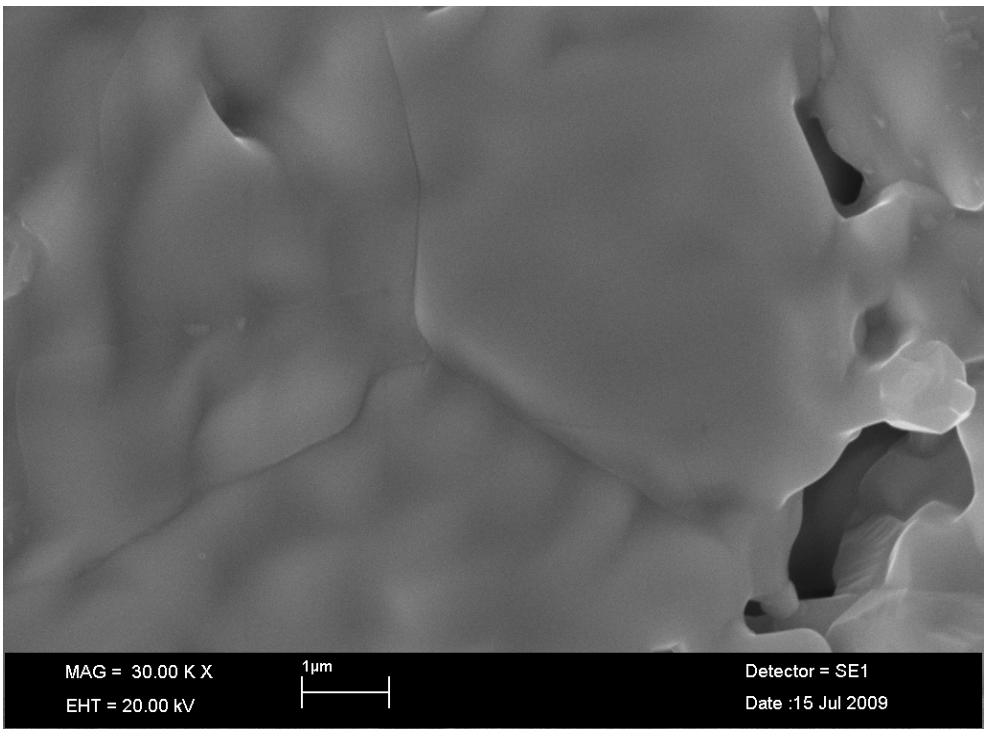
4.2. SEM Ölçüm Sonuçları

Sentezlenen katı elektrolitler için farklı büyütme oranlarında seçile farklı noktalardan SEM görüntüleri alındı. Bu görüntülerle birlikte iletkenlik sonuçları birlikte yorumlandı. SEM fotoğraflarında Şekil 4.6'da. görüldüğü gibi Grain büyüklüklerindeki Ho_2O_3 katkısındaki artışla paralel olarak artış olduğu görülmüştür.

Grainlerin büyümesi ile oksijen anyonlarının grainler arasındaki geçişlerde karşılaştığı ek direncin azaldığı, bu durumun ise iletkenliği artırdığı düşünülmüştür. Elde edilen iletkenlik grafikleri de bu görüşü destekler niteliktedir.



(a)



(b)

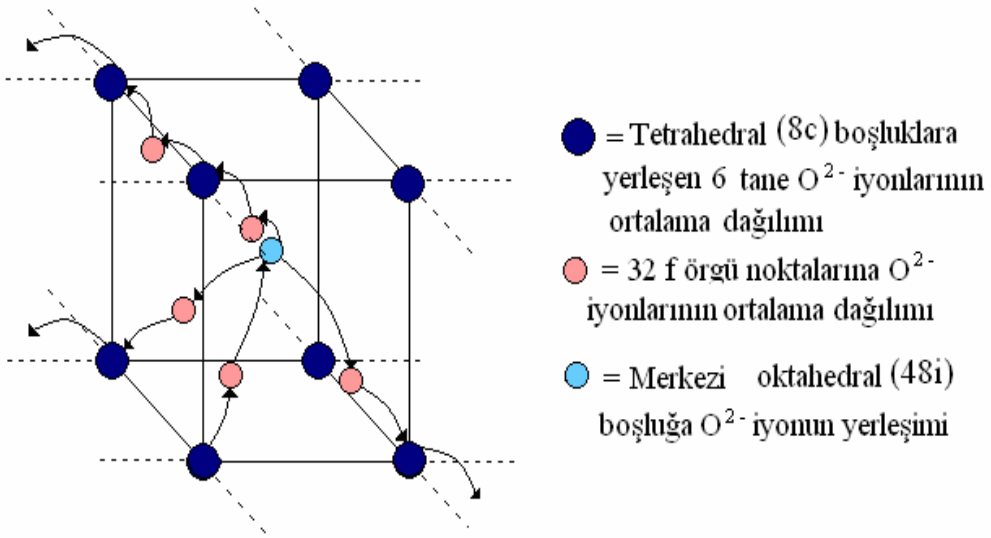
Şekil 4.6. Bi_2O_3-Ho_2O_3-Eu_2O_3 üçlü Sisteminde Sentezlenen Bazı Tetragonal Tipi Örneklerin SEM Serbest Yüzey Görüntüleri.
a. % 1 mol Ho_2O_3-% 4 Eu_2O_3 Katkı Oranı (800°C'de Isıl İşlem Sonrası),
b. % 2 Mol Ho_2O_3 -% 3 Eu_2O_3 Katkı Oranı (800°C'de Isıl İşlem Sonrası)

4.3. Elektriksel İletkenlik Ölçüm Sonuçları

Bütün üçlü sistemlerde gözlenen tetragonal tipi katı çözelti (tek faz) bölgelerine ait tüm örneklerin, dört nokta d.c. elektriksel iletkenlik metodu ile ölçümleri yapıldı. Gözlenen iletkenlik değerleri sıcaklığa bağlı olarak grafiklendi. Bu grafikler aşağıdaki şekillerde görülmektedir. Bölüm 2'de verilen (2.9) numaralı formülasyonla, elde edilen iletkenlik değerlerinden Aktivasyon enerjileri belirlendi. Bu veriler Tablo 4. 2'de gösterilmiştir. Ayrıca iletkenlik değerleri mol katkı ve sıcaklığa bağlı olarak Şekil 4.5'te grafik haline getirildi.

Sıcaklık artışının oksijen iyonlarının hareket hızlarını arttırmasından dolayı da elektriksel iletkenliklerde artış gözlenmektedir. İletkenlik mekanizması olarak, literatürdeki bilgiler ışığında, sıçrama (hopping, jumping) mekanizması öngörüldü (Şekil 4.7).

Öngördüğümüz mekanizmaya göre birim hücrede var olan 8 tetrahedral boşluğun altı tanesi gelişi güzel doldurulmuş olup, en az iki tanesi boştur. Sıcaklık etkisi ile tetrahedral boşluklarda ve uygun doğrultuda bulunan O^{2-} anyonları önce 32f diye nitelendirilen konumlara, daha sonrasında ise merkezi oktahedral boşluğa atlama yapmaktadırlar. Oktahedral örgü noktasında bulunan oksijen anyonunun ise şekilde gösterilen yönlerdeki örgü noktalarına doğru geçişi/geçişleri mümkün olabilmektedir. Şekilde görüldüğü gibi böyle iletim mekanizmasında komşu birim hücrelere de geçişler (atlamalar) söz konusudur.



Şekil 4.7. O^{2-} İyonu İletkenlik Mekanizması Modeli.

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

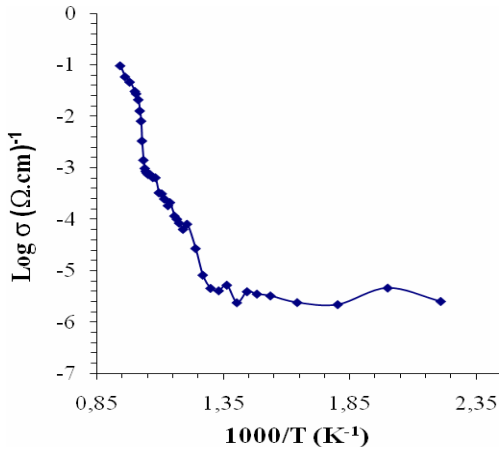
"$\sigma = \sigma_0 \exp\text{-}E_a/kT$ " Arrehenius eşitliğinde verilen *E*a enerjisi oksijen iyonlarının varsayılan geçişlerine karşın olan enerjidir. Yani oksijen iyonlarının elektrostatik çekim etkisini yenip, ilk harekete başlaması ve sonrasında da öngörülen atlamaları yapabilmesi için gerekli olan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

Ölçümlerde iletkenlik değerleri literatür değerlerine göre daha iyi sonuç verdi. İletkenlik grafikleriyle ayrıca β-Bi_2O_3 in ısıtılması ile δ- Bi_2O_3 e geçişi ve iletkenlik mekanizmasındaki değişim tam olarak gözlemlendi. Bu veriler ve termal analizlerin uyumlu olduğu görülmüştür.

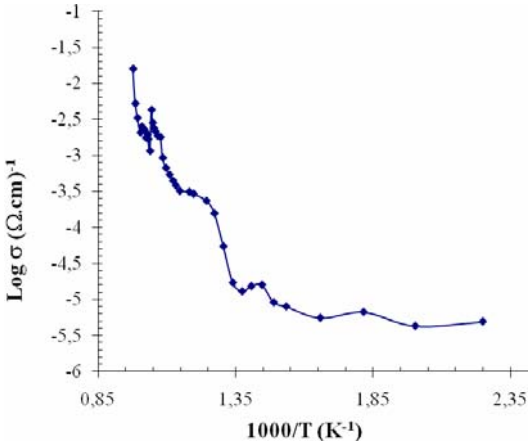
İletkenlik değeri en yüksek σ = -1,35955 $(\Omega.cm)^{-1}$olarak 643°C için %4 mol Ho_2O_3 - %1 mol Eu_2O_3 katkılı β-Bi_2O_3 800°C sentezlenen elektrolit için gözlenmiştir. Bu değer literatür değerleri ile karşılaştırıldığında aynı sıcaklık için daha iyi bir iletkenlik değeridir.

İletkenlik verileri elde edilirken hata payını en aza indirmek için her bir ölçüm sıcaklığında numunenin termal dengeye gelmesi için en az 3 dakika beklendi. Sıcaklık aralığı gerek ölçümlerde gerekse literatürde belirlenen kritik noktalar civarında düşük tutuldu ve 100–800°C aralığında yaklaşık 60 sıcaklıkta ölçümler yapıldı. Her bir ölçüm sıcaklığı için 10 ölçüm alındı. Veriler tek tek kontrol edildi ve grafik haline getirildi.

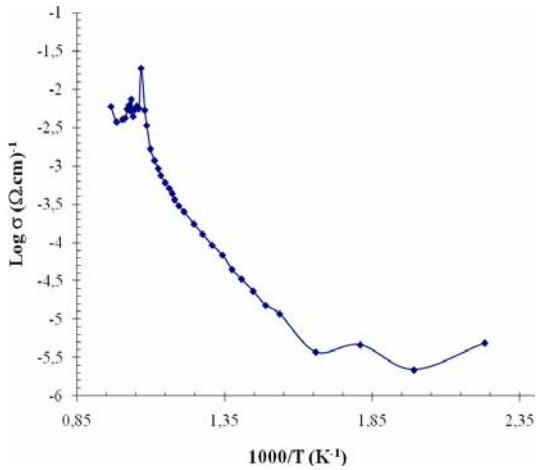
Sistemin sıcaklığını belirleyebilmek için numune yakınlarına (1-2cm) K tipi termal çift yerleştirildi ve sıcaklık değerleri multimetreden bilgisayar kontrollü olarak alındı. Elde edilen grafiklerin bazıları aşağıda sıralanmıştır.



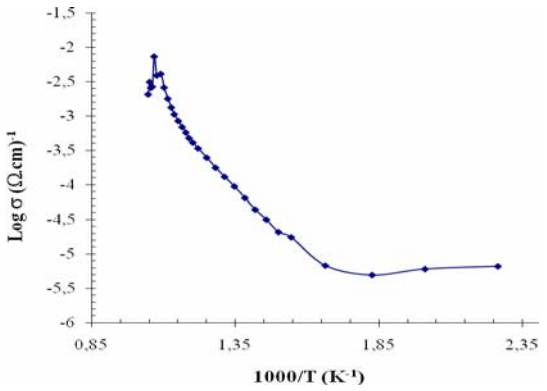
Şekil 4.8. % 1 Mol Ho_2O_3 -% 4 Eu_2O_3Katkılanarak 700°C'de Sentezlenen β-Bi_2O_3'in İletkenlik Grafiği.



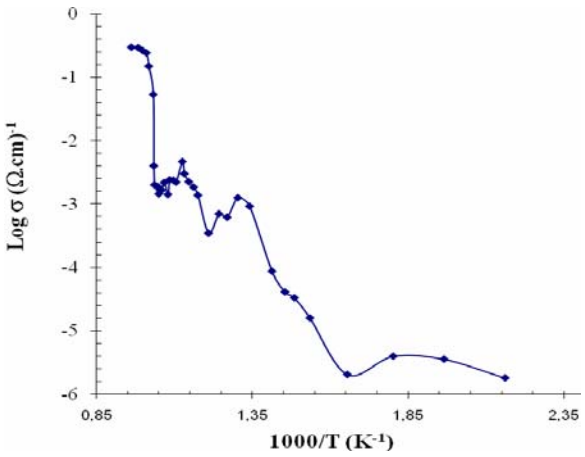
Şekil 4.9. % 2 Mol Ho_2O_3 -% 3 Eu_2O_3Katkılanarak 700°C'de Sentezlenen β-Bi_2O_3'in İletkenlik Grafiği.



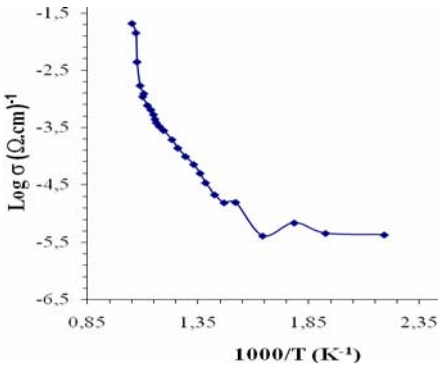
Şekil 4.10. % 3 Mol Ho_2O_3 -% 2 Eu_2O_3Katkılanarak 700°C'de Sentezlenen β-Bi_2O_3'in İletkenlik Grafiği.



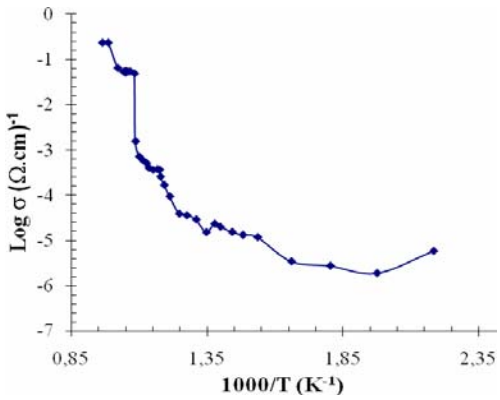
Şekil 4.11. % 4 Mol Ho_2O_3 -% 1 Eu_2O_3Katkılanarak 700°C'de Sentezlenen β-Bi_2O_3'in İletkenlik Grafiği.



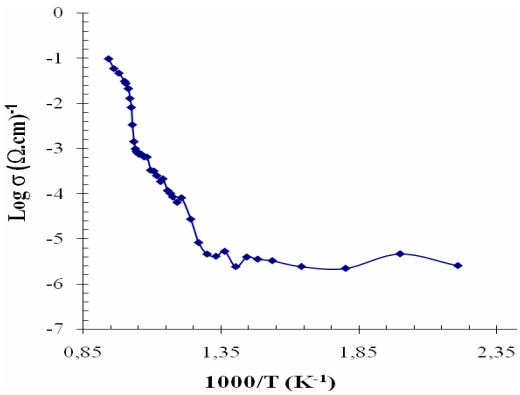
Şekil 4.12. % 1 Mol Ho_2O_3 -% 4 Eu_2O_3Katkılanarak 750°C'de Sentezlenen β-Bi_2O_3'in İletkenlik Grafiği.



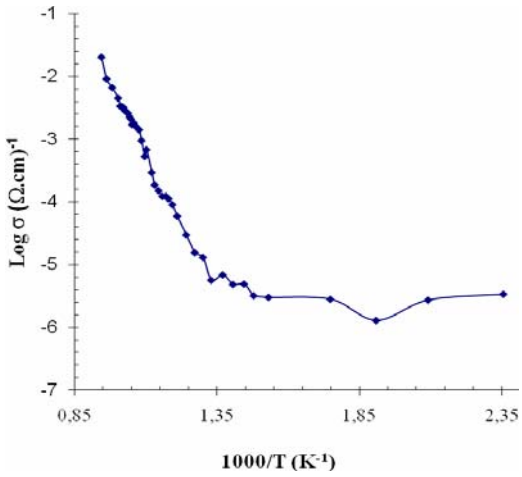
Şekil 4.13. % 3 Mol Ho_2O_3 -% 2 Eu_2O_3Katkılanarak 750°C'de Sentezlenen β-Bi_2O_3'in İletkenlik Grafiği.



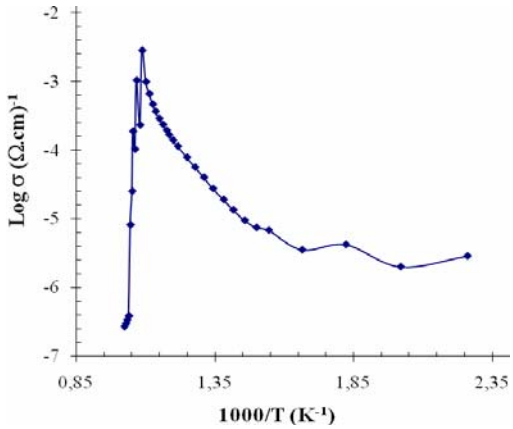
Şekil 4.14. % 4 Mol Ho_2O_3 -% 1 Eu_2O_3Katkılanarak 750°C'de Sentezlenen β-Bi_2O_3'in İletkenlik Grafiği.



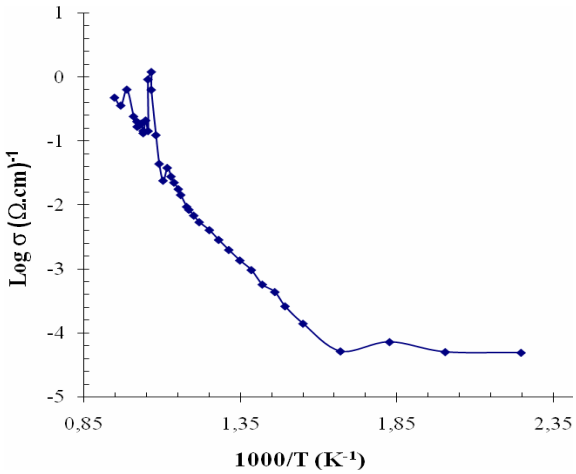
.
Şekil 4.15. % 1 Mol Ho_2O_3 -% 4 Eu_2O_3Katkılanarak 800°C'de Sentezlenen β-Bi_2O_3'in İletkenlik Grafiği.



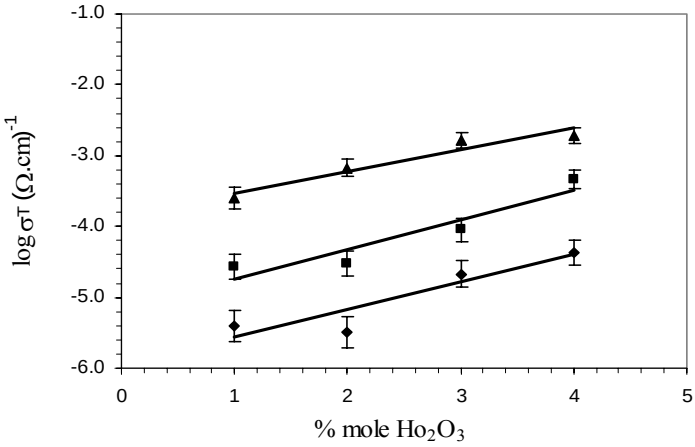
Şekil 4.16. % 2 Mol Ho_2O_3 -% 3 Eu_2O_3Katkılanarak 800°C'de Sentezlenen β-Bi_2O_3'in İletkenlik Grafiği.



Şekil 4.17. % 3 Mol Ho_2O_3 -% 2 Eu_2O_3Katkılanarak 800°C'de Sentezlenen β-Bi_2O_3'in İletkenlik Grafiği.



Şekil 4.18. % 4 Mol Ho_2O_3 -% 1 Eu_2O_3Katkılanarak 800°C'de Sentezlenen β-Bi_2O_3'in İletkenlik Grafiği.



Şekil 4.19. 800°C (48s) Isıl İşlemle Sentezlenen Katı Elektrolitlerin Elektriksel İletkenliğinin Ho_2O_3 ve Eu_2O_3 Katkı Konsantrasyonuna Bağlı değişimi, ♦: 400°C, ■: 500°C ve ▲: 600°C

Tablo 4.2. Aktivasyon Enerjileri (eV).

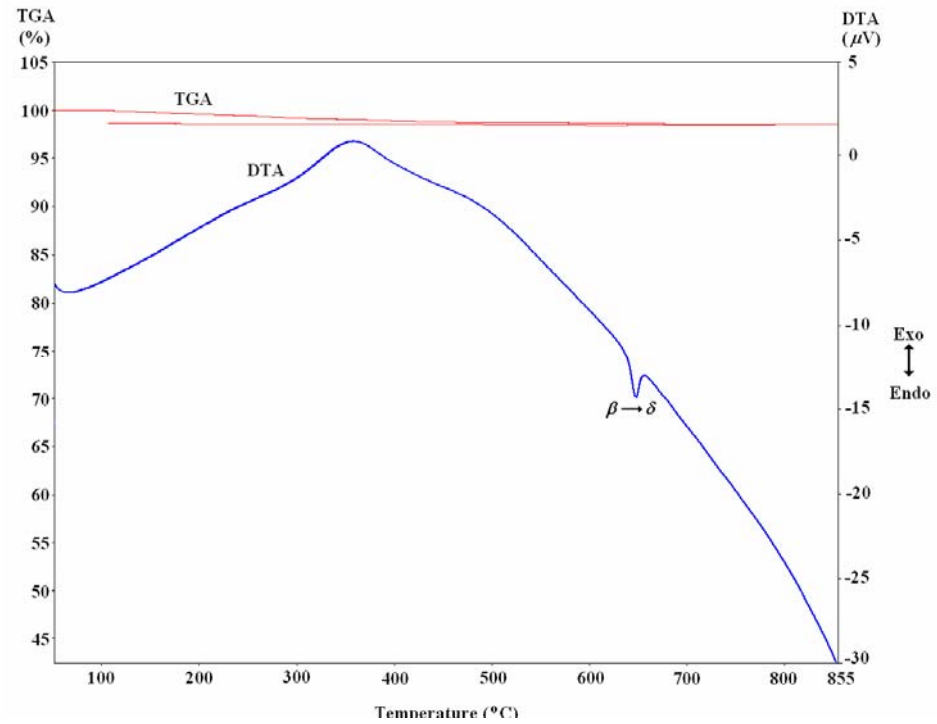
Sentez Sıcaklığı (^oC)	%Ho -%Eu	σ_1 $(\Omega.cm)^{-1}$	σ_2 $(\Omega.cm)^{-1}$	T_1(K)	T_2(K)	E_a(eV)
700	1 – 4	2,41E-06	9,87E-04	712,63	962	1,43
	2 – 3	7,95E-06	4,31E-03	652	957,75	1,11
	3 – 2	3,74E-06	1,66E-03	602,84	909,65	0,94
	4 – 1	6,84E-06	3,91E-03	601,1	928,42	0,93
750	1 – 4	1,60E-05	4,96E-03	651,12	887,53	1,21
	2 – 3	1,57E-05	1,69E-03	681,6	919	1,07
	3 – 2	2,38E-06	4,97E-04	650,21	908,84	1,05
	4 – 1	1,33E-05	7,16E-04	675,28	909,66	0,90
800	1 – 4	3,96E-06	3,31E-04	692,77	913	1,10
	2 – 3	3,03E-06	6,76E-04	652,77	906,53	1,09
	3 – 2	7,47E-06	9,93E-04	667	908,65	1,06
	4 – 1	5,20E-05	4,37E-02	598	916	1,00

Hesaplanan Aktivasyon enerjisi değerlerinin literatürle uyum içinde olduğu ve Aktivasyon enerjilerinin Ho_2O_3 katkı miktarı arttıkça azaldığı görülmüştür [67]. Bu düşüşün nedeni birim hücre parametrelerindeki küçülme olarak düşünülmüştür. Bu küçülmenin sonucu olarak birim hücredeki örgü kusurları arasındaki mesafelerin azalması, iyonların hareketi için daha az enerjiye ihtiyaç duymalarına neden olacaktır. Dolayısıyla iletkenlik artacaktır. Unutulmaması gereken nokta ise iletkenliğin sadece aktivasyon enerjisine bağlı olmayıp; ortam sıcaklığı, yük taşıyıcı sayısı, örgü boşlukları mobilite vs. gibi etkilerde iletkenlik üzerinde etkilidir.

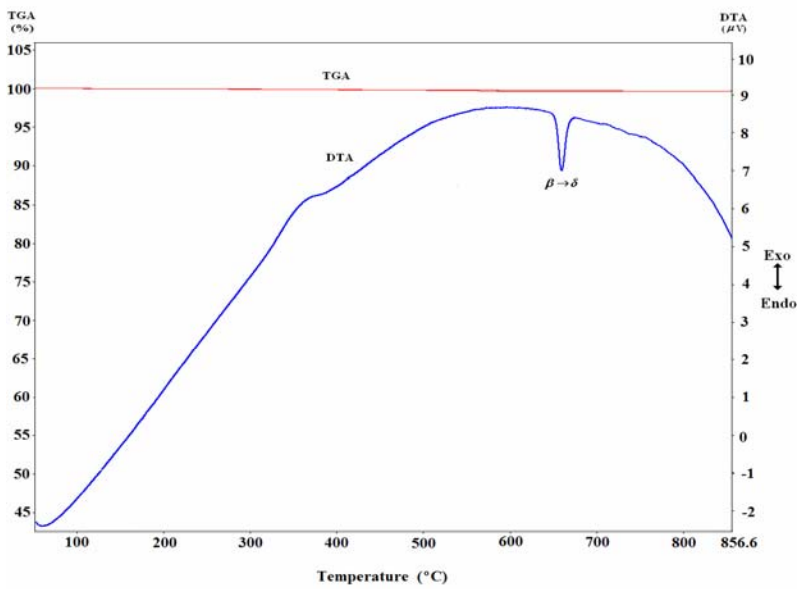
4.4. TG/DTA Analiz Sonuçları

Elde edilen homojen fazlardan sadece %4Mol Ho_2O_3 -% 1Mol Eu_2O_3 katkılı β-Bi_2O_3 700°C (48s) ısıl işlemle elde edilmiş ve %4 Mol Ho_2O_3 -% 1Mol Eu_2O_3 katkılı β-Bi_2O_3 750°C (48s) ve %1Mol Ho_2O_3 -% 4 Eu_2O_3 katkılı β-Bi_2O_3 800°C (48s) ısıl işlemle elde edilmiş numuneler için termal analizler yapılmıştır. Bu analizlerde iletkenlik verileri ile elde edilen β-Bi_2O_3'in ısıtılması ile (~650°C) δ-Bi_2O_3'e (Tablo 1.1) geçişi sıcaklık değerlerinin uyum içinde olduğu gözlenmiştir. TG/DTA yapılan numunelerde genel olarak grafiklerin 400°C civarına kadar kütle kaybının % 1 mertebesinde olduğu, bu

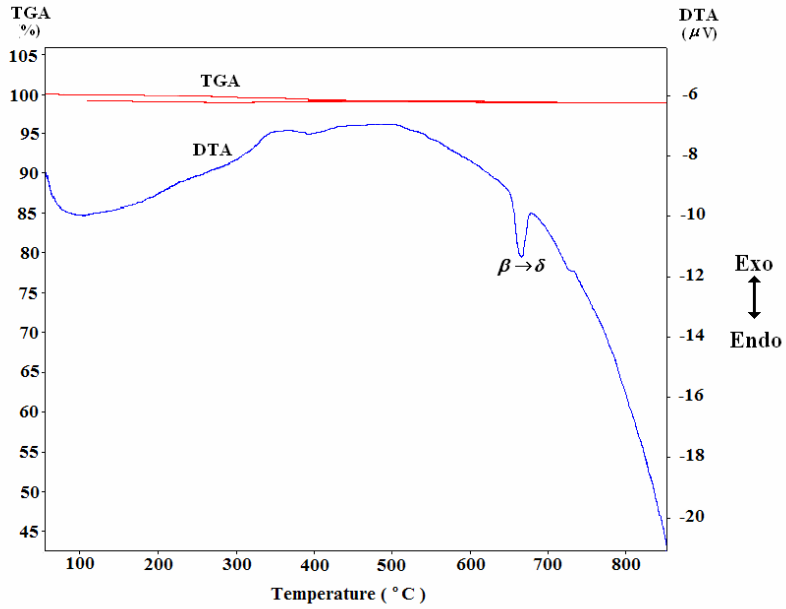
sıcaklıktan 800°C sıcaklığına kadar kütle kaybında azalma olduğu görülmektedir. Kütle kayıpları Bizmut'un bilinen süblimasyonundan kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.20. % 1 Mol Ho_2O_3 -% 4 Mol Eu_2O_3 Katkılanarak 800°C'de Sentezlenen β-Bi_2O_3'in TG/DTA Grafiği.



Şekil 4.21. % 4Mol Ho_2O_3 %1 Mol Eu_2O_3 Katkılanarak 750°C'de Sentezlenen β-Bi_2O_3'in TG/DTA Grafiği.



Şekil 4.22. % 4 Mol Ho_2O_3 %1 Eu2O3 Katkılanarak 700°C'de Sentezlenen β- Bi_2O_3'in TG/DTA Grafiği.

5.BÖLÜM

TARTIŞMA VE SONUÇ

Yapılan bu tez çalışması ile;

1. Bi_2O_3-Ho_2O_3 Eu_2O_3 üçlü sistemi üzerinde çalışılmış, oluşan tekli ve çoklu faz bölgeleri belirlenmiştir. Ayrıca kristallografik karakteristiği elektriksel iletkenlik özellikleri, grain yapısı ve termal davranışları belirlenmiştir.
2. Üçlü sistemde katkı oranı düşük tutulduğu halde daha önceki çalışmalara bakıldığında daha düşük sıcaklıklarda kararlı olarak tetragonal tipi tekli katı çözelti fazı elde edilmiştir.
3. Tetragonal tipi katı çözelti kristallografik özellikleri bakımından karakterize edilmiştir. Bu niteliğin katkı maddesinin cinsine, katkı miktarına, ısıl işlem sıcaklığına ve reaksiyon şartlarına bağlılığı bulgulanmıştır.
4. Tüm üçlü sistemlerde var olan tetragonal tipi katı çözeltilerin, O^{2-} iyonu eksikliği içermelerinden dolayı (oksijen non stokiyometrisi), kusurlu kristal örgüye sahip oldukları anlaşılmıştır.
5. O^{2-} iyonlarının kristal örgü noktalarına (tetrahedral boşluklar) yerleşimlerinin büyük bir olasılıkla gelişigüzel (ortalama, disordered) olduğu tahmin edilmiştir.
6. Sentezlenen katı çözeltilerin, oksijen iyonik iletkenlik özelliğine sahip olduğu bulunmuştur.
7. Gözlenen elektriksel iletkenliğin Arrehenius tipi elektriksel iletkenlik davranışı ve iletkenlik mekanizmasının da zıplama (hoping) iletkenlik mekanizması olduğu belirlenmiştir.
8. Sıcaklık, Ho_2O_3 ve Eu_2O_3 katkı konsantrasyonuna bağlı olarak elektriksel iletkenliğin değişkenlik gösterdiği gözlenmiştir. Genel olarak bu değişim holmiyum katkısı ile artış göstermiştir. Bunun nedeni olarak aktivasyon enerjisinde azalma ve oksijene bağlı non stokiyometrinin artışı olduğu düşünülmüştür.

9. Söz konusu üçlü sistemde de en iyi elektriksel iletkenlik % 4 mol Ho_2O_3 -%1 mol Eu_2O_3 katkılı 800^oC sentezlene elektrolit için 643^oC için iletkenlik değeri -1,35955 $(\Omega.cm)^{-1}$ sisteminde gözlenmiştir. Sistemde gözlenen iletkenlik değeri, literatürde bilinen sistemlerle karşılaştırıldığında Bizmut tabanlı elektrolitlere yakın hatta aynı fazdaki elektrolitlerden birkaç kat daha iyi olduğu gözlenmiştir.

10. Bi_2O_3-Ho_2O_3-Eu_2O_3 üçlü sisteminde elde tüm katı elektrolitlerin, diğer bilinen katı elektrolitler gibi endüstriyel uygulamalarda (SOFC) kullanılabileceği, bilinen katı elektrolitlere alternatif olabilecekleri sonucuna varılmıştır.

11. Literatürde bilinen diğer katı elektrolitlerden farklı olarak, bu çalışmada, iletkenlik derecesi ve çalışma verimi daha da yükseltilmiş, iyileştirilmiş katı elektrolit sentezi yapılmış, karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

KAYNAKLAR

1. Sammes, N.M., Tompsett, G.A., Nafe, H. Aldinger, F. Bismuth Based Oxide Electrolytes-Structure and Ionic Conductivity. J. Eur. Ceram. Soc.19, 1801- 1826. 1999.
2. Fruth, V., Popa, M., Berger, D., Ionica, C.M. , Jitianu, M., Phases investigation in the antimony doped Bi_2O_3 system. J. Eur. Ceram. Soc., 24, 1295- 1299, 2004.
3. Kharton, V.V. ark., Interfacial effects in electrochemical cells for oxygen ionic conduction measurements. Solid State Ionics, 168, 137–151, 2004.
4. Kobayashi, K. , Tsunoda, T. Oxygen permeation , electrical transport properties of 60 Vol. % $Bi_{1.6}Y_{0.4}O_3$, 40 vol. % Ag composite prepared by the sol-gel method. Solid State Ionics, 175, 405–408, 2004.
5. Löfberg, A., Boujmiai, S. Capoen, E., Steil, M.C., Pirovano, C., Vannier, R.N., Mairesse, G. , Bordes-Richard, E., Oxygen permeation versus catalytic properties of bismuth-based oxide ion conductors used for propene oxidation in a catalytic dense membrane reactor. Catal. Today. 91-92, 79-83, 2004.
6. Basu, A., Brinkman, A.W. Hashemi, T., NTC characteristics of bismuth based ceramic at high temperature. Int. J. Inorg. Mater. 3, 1219–1221, 2001.
7. Leontie, L., Caraman, M., Delibaş, M. , Rusu, G.I., Optical properties of bismuth trioxide thin films. Mater.Res.Bull., 36, 1629-1637, 2001.
8. Takeyama, T., Takahashi, N., Nakamura, T. Ito, S., Growth of the high reflectivity Bi_2O_3 glass films by atmospheric pressure halide CVD. Opt. Mater. 26, 413-415, 2004.
9. Leontie, L., Caraman, M., Visinoiu, A. Rusu, G.I., On the optical properties of bismuth oxide thin films prepared by pulsed laser deposition. Thin Solid Films, 473, 230-235, 2005.
10. Cabot, A., Marsal, A., Arbiol, J. Morante, J.R., Bi_2O_3 as a selective sensing material for NO detection. Sensor. Actuat. B-chem., 99, 74-89, 2004.
11. Drache, M. ark. Structures ,oxide mobility in Bi-Ln-O materials:Heritage of Bi_2O_3,Chem. Rev.107, 80-96, 2007.
12. Belenli, I., Turkoglu, O., Insulation coating of silver tapes using an organometallic solution of Zr , Ca for appliacation to Bi-Based superconductors. Supercond. Sci. Tech., 16, 39-44, 2003.

13. Nair, S.U.K., Warriar, P.R.S. Koshy, J., Superconducting Bi(2223) thick film on Ba_2HoNbO_6: a new perovskite ceramic substrate. Brit. Ceram. T., 102, 158-160, 2003.
14. Harwig, H.A., On the Structure of Bismuthsesquioxide: the α ,β, γ, δ -Phase. Z. Anorg. Allg. Chem., 444, 151-166, 1978.
15. Chehab, S., Conflant, P., Drache, M., Boivin, J-C. , McDonald, G., Solid-state reaction pathways of Sillenite-phase formation studied by high-temperature X-ray diffractometry , differential thermal analysis. Mater.Res.Bull., 38, 875-897, 2003.
16. Takahashi, T., Esaka, T. Iwahara, H., Oxide ion conduction in the sintered oxides of MoO_3- doped Bi_2O_3. J. Appl. Electrochem., 7, 31-35, 1977.
17. Crumpton, T.E., Francesconi, M.G. Greaves, C., The Structural chemistry of $Bi_{14}MO_{24}$ (M = Cr, Mo, W) phases: bismuth oxides containing discrete MO_4 tetrahedra. J. Solid. State. Chem., 175, 197-206, 2003.
18. Ekhelikar, S., Bichile, G.K., Synthesis structural characterization of $(Bi_2O_3)_{1-x}(Y_2O_3)_x$ solid solutions. Bull. Mater. Sci., 27, 19-22, 2004.
19. Taberp, P. Filipek, E., Synthesis , properties of a solid solution formed in the $CrVMoO_7$-$AlVMoO_7$ system. J. Therm. Anal. Calorim., 77, 183-191, 2004.
20. Cahen, H.T., Van Den Belt, T.G.M., De Wit, J.H.W. , Broers, G.H.J., The Electrical Conductivity of δ-Bi_2O_3 Stabilized by Isovalent Rare-Earth Oxides R_2O_3. Solid State Ionics, 1, 411–423, 1980.
21. Miyayama, M. Katsuta, S., Suenaga, Y. , Yanagida, H., Electrical Conduction in β-Bi_2O_3 Doped with Sb_2O_3. J.Am. Ceram. Soc., 66, 585-588, 1983.
22. Drache, M. Obbade, S., Wignacourt, J.P. , Conflant, P., Structural , Conductivity Properties of $Bi_{0.775}Ln_{0.225}O_{1.5}$ Oxide Conductors (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy) with Rhombohedral Bi-Sr-O Type. J. Solid. State. Chem., 142, 349-359,1999.
23. Cullity, B., Çeviri; Sümer, A. X-Işınlarının Difraksiyonu, İstanbul Teknik Üniversitesi Matbaası, 83-94,1966.
24. Skoog A.D. , Holler F.J. , Nieman T.A. ; Enstürümental Analiz İlkeleri, 548, 549, 272- 296, Bilim Yayıncılık, Özkan Matbaacılık, 1997.
25. Bruker AXS GmbH, Diffracplus PDF Maint Powder Diffraction Database Manage Software, Printed in the Federal Republic of Germany, 2000.
26. Turkoglu, O. Ari, M., Yilmaz, S., Soylak, M., Belenli, I.,Synthesis and Crystallographics Properties of the Tetragonal Type Bi(III)2-2xHo(II)2xO3-x x

Solid Solution, The 10th European Conference on Solid State Chemistry, Sheffield, 70, 2005.

27. Kane, P.F., Larrabee, G.B., Characterization of Semiconductor Materials ,McGraw Hilll Book Co., U.S.A., 4, 1970.
28. Kumar, P.P., Yashonath, S., Ionic Conduction in the Solid State, J. Chem.Sci., 118 (1): 135-154, 2006.
29. Caignan A.G., Holt E.M.;New 1,4-dihydropyridine Derivates with Hetero , Saturated B Rings, Journal of Chemical Crystallography 32, 315-323, 2002.
30. Yamashita, M., Resistivity Correction Factor for the Four-Probe Method, J.Phys. E: Sci. Instrum., 20: 1454-1456, 1987.
31. Yashima, M., Ishimura, D., Crystal Structure , Disorder of the Fast Oxide-Ion Conductor Cubic Bi_2O_3 , Chemical Physics Letter, 378: 395-399, 2003.
32. Boyapati, S., Wachsman, E.D., Jiang, N., Effect of Oxygen Sublattice Ordering on Intersitial Transport Mechanism , Conductivity Activation Energies in Phase-Stabilized Cubic Bismuth Oxides, Solid State Ionics, 140:149-160, 2001.
33. Shriver, D.F., Atkins, P.W., Çeviri; Özkar, S., Çetinkaya, B., Gül, A., Gök, Y., Anorganik Kimya, Bilim Yayıncılık, 3. Baskı, 515-516,1999.
34. J. Larminie , A. Dicks, Fuel Cell Systems Explained, 2nd edition, John Wiley , Sons Ltd, 2003.
35. M.H. Westbrook, The Electric Car: Development , Future of Battery, Hybrid , Fuel-Cell Cars, London: Institution of Electrical Engineers; Society of Automotive Engineers, 2001.
36. High-temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design , Applications by S.C. Singhal , K. Kendall (Eds.), Publisher: Elsevier Science, 2004.
37. Harwig, H.A. , Gerards, A.G., Electrical Properties of the α, β, γ, , δ Phases of Bismuth Sesquioxide. J. Solid. State. Chem., 26, 265-274, 1978.
38. Gattow G. , Schütze D., Zeitschrift Für Anorganische und Allgemeine Chemie B, 328, 44-68,1964.
39. Topsoe, H., Geometric Factor In Four Point Resistivity Measurement,Semiconductor Division 472-13, Vedbaek, 38-40, 1968.
40. Jiang, N., Wachsman, E. D., Jung, S. H., A Higher Conductivity Bi_2O_3-Based Electrolyte, Solid State Ionics, 150: 347-353, 2002.

41. Yaremchenko, A. A., ark., Stability of δ-Bi_2O_3-based Solid Electrolytes, Material Research Bulletin, 35: 515-520, 2000.
42. Takahashi, T., Iwahara, H., Nagai, Y., High Oxide Ion Conduction in Sintered Bi_2O_3 Containing SrO, CaO or La_2O_3, Journal of Applied Electrochemistry, 2: 97-104, 1972.
43. Cabot, A., Marsal, A., Arbiol, J., Morante, J. R., Bi_2O_3 As A Selective Sensing Material for NO Detection, Sensors , Actuators B, 99: 74-89, 2004.
44. Harwig, H.A., Gerards, A.G., "The Polymorphism of Bismuth Sesquioxide", Thermochimica Acta., 28: 121-131, 1979.
45. Medvedeva, N. I., Zhukov, V. P., Gubanov, V. A., Electronic Structure , Properties of δ-Bi2O3, Fiz. Tverd. Tela, 32: 1865-1867, 1990.
46. Boivin, J.C., Structural , Electrochemical Features of Fast Oxide Ion Conductors, International Journal of Inorganic Materials, 3: 1261-1266, 2001.
47. Turkoglu, O., Soylak, M., Synthesis of the β , δ Phases of Bi_2O_3 Stabilized by Gd_2O_3, Asian Journal of Chemistry, 14: 3-4, 2002.
48. Turkoglu, O., Altiparmak, F., Belenli, I., "Stabilization of Bi_2O_3 Polymorphs with Sm_2O_3 Doping, Chem. Pap., 57 (5): 304-308, 2003.
49. Turkoglu, O., Belenli, I., Electrical Conductivity of γ-Bi_2O_3-V_2O_5 Solid Solution, Journal of Thermal Analysis , Calorimetry, 73: 1001-1012, 2003.
50. Chiodelli, G., ark., "Electrical Properties in the Bi-rich part of the Bi, Mo/O system", Solid State Ionics, 74: 37-45, 1994.
51. Miyayama, M., Yanagida, H., Oxygen Ion Conduction in γ- Bi_2O_3 Doped with Sb_2O_3, Journal of Materials Science, 21: 1233-1236, 1986.
52. Nascimento, M.L.F. , Wanatabe, S., Universal Curve of Ionic Conductivities in Binary Alkali Tellurite Glasses. Brazilian Journal of Physics., 36,795-798, 2006.
53. Kakinuma, K., ark., Oxide-Ion conductivity of $(Ba_{1-x}La_x)_2In_2O_{5+x}$ System Based On Brownmillerite Structure, Solid State Ionics, 140: 301-306, 2001.
54. Gutierrez, D., Pena, O., Duran, P., Moure, C., "Crystal Structure, Electrical Conductivity, Seeback Coefficient of $Y(Mn,Ni)O_3$ Solution", J. Europan Cramic Society, 22: 567-572, 2002.
55. Cho, S. K., Park, S. H., Kim, K. H., Choi, J. S., Electrical Conductivity of the System ThO_2-Ho_2O_3, Bulletin Korean Chemistry Soc., 9 (1): 21-23, 1988.

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

ÖZGEÇMİŞ

Meral Gökkoyun 1981 yılında Kayseri'de doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini İncesu'da tamamladı. 1998 'de kazandığı Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü'nden 2002 yılında mezun oldu. Aynı yıl Ankara Üniversitesi Eğitim Bilimleri Enstitüsü'nde Tezsiz Yüksek Lisans ve Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Mühendisliği Bölümü'nde Tezli Yüksek Lisansa başladı. 2003'te Eğitim Bilimlerinden mezun olduktan sonra Kayseri'de 4 yıl öğretmenlik yaptı. 2007 'de Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Bölümü'nde Tezli Yüksek Lisans'a başladı. 2009 'da Iğdır Ziraat Bankası'na atandı. Halen Iğdır Ziraat Bankası'nda görevine devam etmektedir.

SYNTHESIS and CHARACTERIZATION OF β-PHASE $(Bi_2O_3)_{1-x-y}(Ho_2O_3)_x(Eu_2O_3)_y$ TERNARY SOLID SOLUTION

Meral Gokkoyun[1], Selma Erat[2, 3], Semra Durmus[1], Mehmet Bozoklu[2], Artur Braun[2], Hulya Metin[4], Mehmet Ari[1]

[1]University of Erciyes, Faculty of Science and Art, Department of Physics, 38039 Kayseri,Turkey

[2]EMPA - Swiss Federal Laboratories for Materials Testing & Research,Überlandstrasse 129, 8600 Dübendorf, Switzerland

[3] ETH-Zurich-Swiss Federal Institute of Technology, Departments of Materials, Nonmetallic Inorganic Materials, CH-8093 Zurich, Switzerland

[4]University of Mersin, Faculty of Science and Art, Department of Physics, 33343 Mersin,Turkey

Solid electrolytes such as polymorphs of Bi_2O_3 are essential components in the production of solid state electrochemical devices especially solid oxide fuel cell (SOFC), due to their high oxygen ionic conductivity. Solid oxide fuel cell technologies are expected to substantially reduce fossil based fuel dependency and important impacts compared to conventional power generation technologies. The traditional electrolyte materials used in SOFC is zirconium based material. However, high operational temperature (900-1000ºC) of such materials limits its applications. In order to overcome to this disadvantages, intermediate working temperature (400-800ºC) solid oxide electrolytes have been the focus of significant research since 1970s, especially the materials have high oxide ionic conductivity such as Bi_2O_3 based electrolytes. Bi_2O_3 based materials currently under intensive study to optimize their performance as an electrolyte for fuel cells applications. The high ionic conductivity of Bi_2O_3 at relatively low operational temperature is based on high intrinsic defect concentrations which increase with addition of doping materials such as Ho_2O_3, Eu_2O_3, Dy_2O_3 so on [1-3].

This study aims to determine new phases of bismuth trioxide-holmium trioxide-europyum trioksit tenary system and the temperature dependence of the electrical transport properties. The $\alpha+\beta$-Bi_2O_3 and β-Bi_2O_3 crystal system were obtained by doping 0,01< % Ho_2O_3<0,04 mole and 0,04< % Eu_2O_3<0,01 mole of 650ºC,700ºC 750ºC and 800ºC. Thermal behavior and stability of the phases were investigated. Surface and grain properties of the related phases were determined by SEM. The temperature dependence of the electrical properties of β-Bi_2O_3 solid solution was measured by four point probe technique.

Ho_2O_3 Doping (% mol)	Eu_2O_3 Doping (% mol)	Bi_2O_3 Doping (% mol)	650 ºC	700 ºC	750 ºC	800 ºC
1	4	95	α+ β	β	β	β
2	3	95	α+ β	β	β	β
3	2	95	α+ β	β	β	β
4	1	95	α+ β	β	β	β

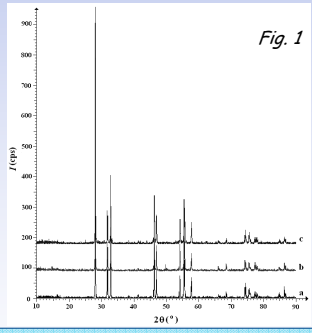


Fig. 1

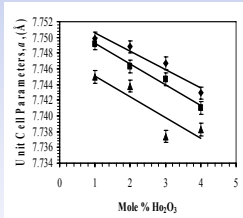


Fig. 2

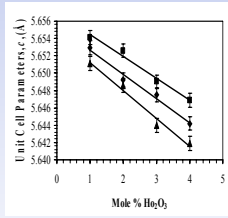
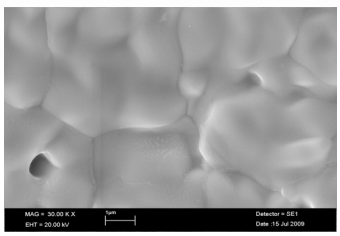


Fig. 3

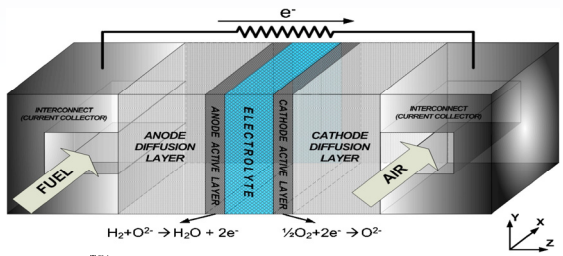
◆: 700 ºC, ■: 750 ºC , ▲: 800 ºC

In the $(Bi_2O_3)_{1-x-y}(Ho_2O_3)_x$ $(Eu_2O_3)_y$ system, formed single phases and heterogeneous solid mixtures are listed in the Table, depending on the temperature and the doping concentration. The XRD data showed that the predominant phase was tetragonal type Bi_2O_3. The tetragonal phase (β) have high oxide ionic conductivity. . The XRD patterns of the other single *b*-phase samples were quite similar to the patterns of the single phase given in Fig 1., After heating at 750ºC and 800ºC ,showed the relationship between the calculated unit cell parameters (a, c) of *b*-type solid solutions and Ho_2O_3-Eu_2O_3 addition (mol %) (Fig.2 and Fig.3). It is evident from the X-ray diffractograms that Ho and Eu ions are incorporated in the crystal structure of β-Bi_2O_3 since the lattice parameters show a systematic variation.

Fig. 4



%3Ho-%2Eu 750ºC



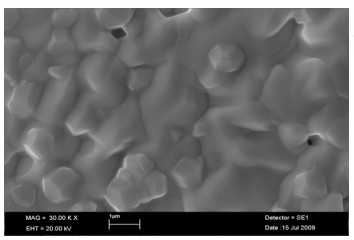


Fig.5

%4Ho-%1Eu 800ºC

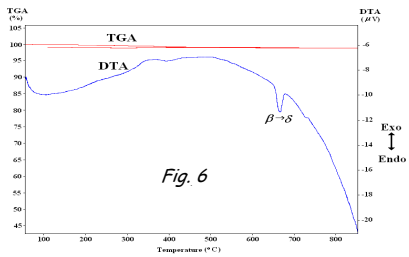


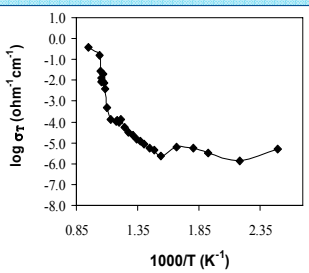
Fig. 6

SEM micrographs of the samples annealed at 750°C and 800°C are shown in Fig. 4 and Fig.5. The micrographs of the ground powders showed that grain size distribution was not uniform. We observed sub micron grains and improving connectivity of the grains with the increasing of Ho_2O_3 addition. This sample has sufficient smooth of particles, more densification and better homogeneity of the particle distributions.

TG-DTA curves of β-Bi_2O_3 doped with 4 mole % Ho_2O_3 - 1 mole % Eu_2O_3 (700ºC). The TG-DTA curves of the other single β-phase samples were quite similar to the curves given in Fig. 6. On the DTA curve, a small endothermic peak is present at temperature around 650ºC. According to the literature [1,2], this peak was identified the phase transition β-Bi_2O_3 → δ-Bi_2O_3. TG curve recorded a very slow and gradual weight loss of ~1-2 % which is corresponding to the well known sublimation of Bi_2O_3.

ELECTRICAL CONDUCTIVITY of the solid solution increases systematically with increasing holmium ion substitution . The electrical properties of 3 mole % Ho_2O_3 - 2 mole % Eu_2O_3 addition at 750ºC. DTA/TG measurements also suggest that a polymorphic transition takes place, and the endothermic phase transition reaction was observed on the DTA curve at around this temperature. Fig. 8. shows cconcentration ddependence of the total conductivity of β-type solid solution doped with Ho_2O_3 after heating at 800ºC (■: 700ºC) and at 700ºC (▲: 600ºC). The increasing of the lattice parameters and O^{2-} vacancy concentration resulted the rising of the free volume of the lattice which can initiate increasing the mobility of the oxygen ions and electrical conductivity.

Fig. 7



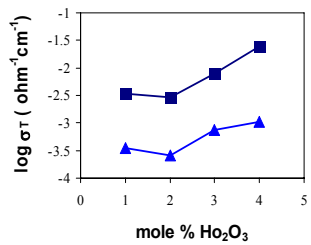


Fig.8

REFERENCES

1. K. Kobayashi and T. Tsunoda: *Solid State Ionics*, 2004, **175**, 405-40.
2. N.M. Sammes, G.A. Tompsett, H. Nafe and F. Aldinger: *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1999, **19**, 1801-1826.
3. A. Löfberg, S. Boujmiai, E. Capoen, M.C. Steil, C. Pirovano, R.N. Vannier, G. Mairesse and E. Bordes Richard: *Catal. Today.*, 2004, **91**, 79-83.

FNSNF MARIE CURIE ACTIONS
FONDS NATIONAL SUISSE
SCHWEIZERISCHER NATIONALFONDS
FONDO NAZIONALE SVIZZERO
SWISS NATIONAL SCIENCE FOUNDATION

The authors would like thank to the Erciyes University research fund for financial support (project no: FBA-07-41). Financial support by the European Union (MIRG # CT-2006-042095) and the Swiss National Science Foundation (SNF # 200021-116688) (for A. Braun and S. Erat) is gratefully acknowledged.

Contact: Assc. Prof. Mehmet Ari: ari@erciyes.edu.tr