

T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ
KOORDİNASYON BİRİMİ

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

Proje No:
FBY-10-2995

Yüksek Lisans

SONUÇ RAPORU

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

Araştırmacı:
Murat DEMİREL
Fen Fakültesi/Fizik Bölümü

Aralık 2010
KAYSERİ

Doç. Dr. Mehmet ARI danışmanlığında **Murat DEMİREL** tarafından hazırlanan “**Terbiyum Peroksit Katkılanmış Bizmut Trioksit Polimorflarının Sentezlenmesi, Karakterizasyonu ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi**” adlı bu çalışma, jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında **Yüksek Lisans** tezi olarak kabul edilmiştir.

29.07.2010

JÜRİ:

Başkan :Prof.Dr Necmettin MARAŞLI

M. Maraşlı

Üye :Doç.Dr. Mehmet ARI

M. ARI

Üye : Doç.Dr. Yılmaz DAĞDEMİR

Y. Dağdemir

ONAY:

Bu tezin kabulü, Enstitü Yönetim Kurulunun 30/07/2010 tarih ve 2010/26-07 sayılı kararı ile onaylanmıştır.

30/07/2010



N. Ayyıldız
Prof. Dr. Nusret AYYILDIZ

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.

Ayrıca çalışmalarında ilgi, destek ve manevi yardımlarını esirgemeyen Sayın Semra DURMUŞ'a, Sultan GÖKÇEN'e, Mevlüt KESİM'e ve Zeynep GENCER'e teşekkür ederim.

Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezindeki analiz çalışmalarında titizlik ve yakın ilgilerinden dolayı İhsan AKŞİT, Altınay BOYRAZ ve Fatma KILIÇ' a teşekkür ederim.

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

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

Murat DEMİREL

Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü

Yüksek Lisans Tezi, Temmuz 2010

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Mehmet ARI

ÖZET

Bu çalışmada bizmut trioksit-terbiyum peroksit ikili sisteminde bilinmeyen yeni fazların elde edilmesine çalışıldı. Açık atmosferde yürütülen tepkimelerde Tb_4O_7 katkılanmış katı çözeltileri karakterize edebilmek için X ışınları toz difraksiyon (XRD) analizi yöntemi kullanıldı. Tb_4O_7 oksijen bileşikleri x değeri $0,1 \leq x \leq 0,25$ mol katkı aralığında olacak şekilde saf monoklinik Bi_2O_3 içerisine katı hal reaksiyonu yöntemiyle katılandı. Sonuç olarak bazı bölgelerde homojen ve heterojen katı çözeltiler tespit edildi. Çalışmalarda Bi_2O_3 ve Tb_4O_7 karışımlarının 24, 48 ve 72 saatlik sürelerle porselen kayıkçıklar içerisinde $600^\circ C$ - $850^\circ C$ arasında ısı işlem yapılarak katı hal reaksiyonları gerçekleştirildi. Tespit edilen homojen fazlar için dört nokta d.c. elektriksel iletkenlik ölçümü, SEM, EDX ve TG/DTA analizleri yapıldı.

Gerçekleştirilen sentezde katı elektrolit sistemlerin bir çok endüstriyel uygulamalarda, örneğin katı oksit yakıt hücrelerinin (SOFC) üretiminde kullanılabilecekleri öngörüldü.

Anahtar Kelimeler: Bi_2O_3 , Tb_4O_7 , Katı çözelti, X-ışınları toz difraksiyonu (XRD), Oksijen iyonik iletkenliği

**ELECTRICAL PROPERTIES AND CRYSTALLOGRAPHIC
CHARACTERISATION OF Tb₄O₇ DOPED Bi₂O₃ POLYMORPHS**

Murat DEMİREL

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences

M. Sc. Thesis, July 2010

Thesis Supervisor: Assoc. Prof.Dr. Mehmet ARI

ABSTRACT

In this study, the synthesis of bismuth trioxide polymorph in the Bi₂O₃-Tb₄O₇ binary system were investigated. The reactions carried out in the open atmosphere, X-rays powder diffraction (XRD) has been used for characterization of the Tb₄O₇ doped solid solutions. $0,1 \leq x \leq 0,25$ moles amounts of Tb₄O₇ compounds were doped in to the pure Bi₂O₃ by the solid state reactions. In some areas as a result of homogeneous and heterogeneous solid solution was found. Solid state reactions of the pure oxides were performed for a period of 24 hours, 48 hours and 72 hours at 600°C - 850°C. The temperature dependence of the electrical properties of δ -Bi₂O₃ solid solution was measured by four point probe d.c. conductivity method.

The solid electrolytes we have synthesized can be used in diverse industrial applications such as solid oxide fuel cells (SOFC).

Keywords: Bismuth trioxide, Bi₂O₃, Terbium Peroxide, Tb₄O₇, Solid oxide electrolyte, XRD, Oxygen ionic conduction,.

İÇİNDEKİLER

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

1. BÖLÜM

GİRİŞ

2. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER

2.1. X-Işınları Difraksiyon Metodu(XRDS).....	7
2.1.1. X-Işını Difraksiyonu (XRD).....	8
2.1.2. Kristal Yapı Analizi ve Bragg Yasası	9
2.1.3. Difraksiyon Desenlerinin Yorumu.....	10
2.2. X-Işınları Toz Difraksiyon Çalışmalarında Kullanılan Aletler ve Uygulanışı.....	12
2.2.1. X-ışınları Toz Difraktometresi.....	12
2.2.2. Sistemdeki Fazların Analizi (Elde Edilen Fazların Analizi).....	13
2.3. XRD Evaluation Programı Kullanımı.....	14
2.4. Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) Ölçümleri.....	17
2.5. Elektriksel İletkenlik	22
2.5.1. Elektriksel İletkenliğin Açıklaması	22
2.5.2. Özdirencin Ölçülmesi.....	27
2.5.3. Bi ₂ O ₃ ve Polimorflarında İyonik İletkenlik.....	30
2.5.4. 4-Nokta D.C. İletkenlik Ölçüm Metodunda Kullanılan Cihazlar ve Uygulanışı..	35
2.6. Aktivasyon Enerjilerinin Hesaplanması.....	37
2.7. Termal Analiz.....	40
2.7.1. Termal Analiz Yöntemleri.....	40

2.7.2. Termogravimetri (TG)	41
2.7.3. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)	44

3. BÖLÜM

DENEYSEL YÖNTEMLER

3.1. Başlangıç Maddeleri.....	46
3.1.1. Bizmut (Bi).....	46
3.1.2. Bizmut (III) oksit (Bi_2O_3).....	49
3.1.3. Terbiyum (Tb).....	52
3.1.4. Terbiyum (III, IV) oksit (terbiyum peroksit), (Tb_4O_7).....	54
3.2. Karışımların Hazırlanması.....	56
3.3. Fazların Sentezlenmesi.....	59

4. BÖLÜM

DENEYSEL SONUÇLAR

4.1. XRD Ölçüm Sonuçları.....	61
4.1.1. Homojen Fazlara Ait Veriler.....	63
4.1.1.1 %15 mol Tb_4O_7 Katkılanmış Numunenin 750°C de 24 saat için XRD Ölçüm Sonuçları.....	63
4.1.1.2. %20 mol Tb_4O_7 Katkılanmış Numunenin 750°C de 24 saat için XRD Ölçüm Sonuçları.....	67
4.1.1.3. %17,%22,%25 mol Tb_4O_7 Katkılanmış Numunenin 750°C 24 Saat için XRD Ölçüm Sonuçları.....	70
4.1.1.4. %15,%17,%20,%22,%25 mol Tb_4O_7 Katkılanmış Numunenin 750°C 48 Saat için XRD Ölçüm Sonuçları.....	74
4.1.1.5.%15,%17,%20,%22,%25 mol Tb_4O_7 Katkılanmış Numunenin 750°C 72 Saat için XRD Ölçüm Sonuçları.....	77
4.1.1.6. %15 mol Tb_4O_7 Katkılanmış Numunenin 800°C 24 saat için XRD Ölçüm Sonuçları.....	80
4.1.1.7. %17,%20 %22,%25 mol Tb_4O_7 Katkılanmış Numunenin 800°C 24 Saat için XRD Ölçüm Sonuçları.....	84

4.1.1.8. %15,%17,%20 %22,%25 mol Tb_4O_7 Katkılanmış Numunenin 800°C 48 Saat için XRD Ölçüm Sonuçları.....	87
4.1.1.9. %15,%17,%20 %22,%25 mol Tb_4O_7 Katkılanmış Numunenin 800°C 72 Saat için XRD Ölçüm Sonuçları.....	90
4.1.1.10. %15,%17,%20 %22,%25 mol Tb_4O_7 Katkılanmış Numunenin 850°C 24 Saat için XRD Ölçüm Sonuçları.....	93
4.1.1.11. %15,%17,%20 %22,%25 mol Tb_4O_7 Katkılanmış Numunenin 850°C 48 Saat için XRD Ölçüm Sonuçları.....	96
4.1.1.12. %15,%17,%20 %22,%25 mol Tb_4O_7 Katkılanmış Numunenin 850°C 72 Saat için XRD Ölçüm Sonuçları	99
4.1.1.13. %10 mol Tb_4O_7 Katkılanmış Numunenin 750°C 48 Saat için XRD Ölçüm Sonuçları.....	102
4.1.2. Homojen Olmayan Fazlara Ait Veriler.....	107
4.1.2.1. %15,%17,%20 %22,%25 mol Tb_4O_7 Katkılanmış Numunenin 700°C 24 Saat için XRD Ölçüm Sonuçları.....	107
4.1.3. Birim Hücre Parametreleri.....	112
4.2. SEM ve EDX Ölçüm Sonuçları.....	114
4.2.1. %15 mol Tb_4O_7 Katkılanmış Numunenin 750°C de 24 saat için SEM Görüntüsü ve EDX Grafiği.....	114
4.2.2. %20 mol Tb_4O_7 Katkılanmış Numunenin 750°C de 24 saat için SEM Görüntüsü ve EDX Grafiği.....	115
4.2.3. %15 mol Tb_4O_7 Katkılanmış Numunenin 800°C de 24 saat için SEM Görüntüsü ve EDX Grafiği.....	116
4.3. Elektriksel İletkenlik Ölçüm Sonuçları.....	117
4.3.1. %15 mol Katkılanmış Tb_4O_7 'in 750°C de 24 saat de Isıtma ve Soğutma Alınmış İlk 2 Elektriksel Ölçüm Sonuçları.....	117
4.3.2. %15 mol Katkılanmış Tb_4O_7 'in 750°C de 24 saat de Isıtma ve Soğutma Alınmış Son 3 Elektriksel İletkenlik Sonuçları.....	118
4.3.3. %20 mol Katkılanmış Tb_4O_7 'in 750°C de 24 saat de Isıtma ve Soğutma Alınmış İlk 3 Elektriksel Ölçüm Sonuçları.....	119
4.3.4. %20 mol Katkılanmış Tb_4O_7 'in 750°C de 24 saat de Isıtma ve Soğutma Alınmış Son 2 Elektriksel Ölçüm Sonuçları.....	120

4.3.5. %17 mol Katkılanmış Tb_4O_7 'in 750°C de 24 saat de Isıtma ve Soğutma Alınmış Elektriksel Ölçüm Sonuçları.....	121
4.3.6. %22 mol Katkılanmış Tb_4O_7 'in 750°C de 24 saat de Isıtma ve Soğutma Alınmış Elektriksel Ölçüm Sonuçları.....	121
4.3.7. %25 mol Katkılanmış Tb_4O_7 'in 750°C de 24 saat de 2 Isıtma Alınmış Ölçüm Sonuçları.....	122
4.3.8. %15 mol Katkılanmış Tb_4O_7 'in 800°C de 24 saat de Isıtma ve Soğutma Alınmış İlk 3 Elektriksel Ölçüm Sonuçları.....	122
4.3.9. %15 mol Katkılanmış Tb_4O_7 'in 800°C de 24 saat de Isıtma ve Soğutma Alınmış Son Elektriksel Ölçüm Sonuçları.....	123
4.3.10. %17 mol Katkılanmış Tb_4O_7 'in 800°C de 24 saat de Isıtma ve Soğutma Alınmış Elektriksel Ölçüm Sonuçları.....	124
4.3.11. %20 mol Katkılanmış Tb_4O_7 'in 800°C de 24 saat de Isıtma Alınmış Elektriksel Ölçüm Sonucu.....	124
4.3.12. %22 mol Katkılanmış Tb_4O_7 'in 800°C de 24 saat de Isıtma ve Soğutma Alınmış Elektriksel Ölçüm Sonuçları.....	125
4.3.13. %25 mol Katkılanmış Tb_4O_7 'in 800°C de 24 saat de Isıtma ve Soğutma Alınmış Elektriksel Ölçüm Sonuçları.....	125
4.3.14. %15 mol Katkılanmış Tb_4O_7 'in 850°C de 24 saat de Isıtma ve Soğutma Alınmış Elektriksel Ölçüm Sonuçları.....	126
4.3.15. %17 mol Katkılanmış Tb_4O_7 'in 850°C de 24 saat de Isıtma ve Soğutma Alınmış Elektriksel Ölçüm Sonuçları.....	126
4.3.16. %20 mol Katkılanmış Tb_4O_7 'in 850°C de 24 saat de Isıtma ve Soğutma Alınmış Elektriksel Ölçüm Sonuçları.....	127
4.3.17. %15 mol Katkılanmış Tb_4O_7 'in 750°C de 48 saat de Isıtma Alınmış Elektriksel Ölçüm Sonucu.....	127
4.3.18. %17 mol Katkılanmış Tb_4O_7 'in 750°C de 48 saat de Isıtma ve Soğutma Alınmış Elektriksel Ölçüm Sonuçları.....	128
4.3.19. %20 mol Katkılanmış Tb_4O_7 'in 750°C de 48 saat de Isıtma ve Soğutma Alınmış Elektriksel Ölçüm Sonuçları.....	128
4.3.20. %22 mol Katkılanmış Tb_4O_7 'in 750°C de 48 saat de Isıtma Alınmış Elektriksel Ölçüm Sonuçları.....	129

4.3.21. %25 mol Katkılanmış Tb_4O_7 'in 750°C de 48 saat de Isıtma Alınmış Elektriksel Ölçüm Sonucu.....	129
4.3.22. %15 mol Katkılanmış Tb_4O_7 'in 800°C de 48 saat de Isıtma Alınmış Elektriksel Ölçüm Sonuçları.....	130
4.3.23. %17 mol Katkılanmış Tb_4O_7 'in 800°C de 48 saat de Isıtma ve Soğutma Alınmış Elektriksel Ölçüm Sonuçları.....	130
4.3.24. %20 mol Katkılanmış Tb_4O_7 'in 800°C de 48 saat de Isıtma ve Soğutma Alınmış Elektriksel Ölçüm Sonuçları.....	131
4.3.25. %22 mol Katkılanmış Tb_4O_7 'in 800°C de 48 saat de Isıtma ve Soğutma Alınmış Elektriksel Ölçüm Sonuçları.....	132
4.3.26. %25 mol Katkılanmış Tb_4O_7 'in 800°C de 48 saat de Isıtma Alınmış Elektriksel Ölçüm Sonucu.....	133
4.3.27. %15 mol Katkılanmış Tb_4O_7 'in 750°C de 72 saat de Isıtma ve Soğutma Alınmış Elektriksel Ölçüm Sonuçları.....	133
4.3.28. %20 mol Katkılanmış Tb_4O_7 'in 750°C de 72 saat de Isıtma ve Soğutma Alınmış Elektriksel Ölçüm Sonuçları.....	134
4.3.29. %10 mol Katkılanmış Tb_4O_7 'in 750°C de 48 saat de Isıtma ve Soğutma Alınmış İlk 2 Elektriksel Ölçüm Sonuçları.....	134
4.3.30. %10 mol Katkılanmış Tb_4O_7 'in 750°C de 48 saat de 3 Kez Isıtma ve Soğutma Alınmış Elektriksel Ölçüm Sonuçları.....	135
4.4. Aktivasyon Enerjilerinin Hesaplanması.....	137
4.5. TG/DTA Analiz Sonuçları	138

5. BÖLÜM

TARTIŞMA ve SONUÇLAR	143
KAYNAKLAR	145
ÖZGEÇMİŞ.....	151

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 1.1. Yakıt Pili Türlerinin Karşılaştırmalı Özellikleri	3
Tablo 1.2. Farklı Sıcaklıklarda Bi_2O_3 Bileşiğine Ait Fazlar	5
Tablo 1.3. Bi_2O_3 Bileşiğine Ait Fazların Birim Hücre Parametreleri.....	6
Tablo 2.1. İletkenliğin Sınıflandırılması	22
Tablo 2.2. Malzemelerin Elektriksel İletkenlik Değerleri	23
Tablo 2.3. Yakıt Pilleri	27
Tablo 2.4. Termal Analiz Yöntemleri	40
Tablo 3.1. Saf $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 'in XRD Toz Deseni Verileri	51
Tablo 3.2. Saf Tb_4O_7 'in XRD Toz Deseni Verileri	56
Tablo 3.3. Katı Karışım İçin Bi_2O_3 ve Tb_4O_7 Miktarı	58
Tablo 4.1. $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Tb}_4\text{O}_7)_x$ İkili Sisteminde Gözlenen Fazlar, x Değeri 0.25 $\leq x \leq$ 0.10.....	62
Tablo 4.2. %15 Mol Tb_4O_7 Katkılı 750°C 24 Saat'de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ Fazının XRD Spektrumu Verileri.....	64
Tablo 4.3. %15 Mol Tb_4O_7 Katkılı 750°C 24 Saat (2 kez Elektriksel İletkenlik Ölçüm Sonrası) Elde Edilmiş $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ Fazının XRD Spektrumu Verileri.....	66
Tablo 4.4. %15 Mol Tb_4O_7 Katkılı 750°C 24 Saat (5 kez Elektriksel İletkenlik Ölçüm Sonrası) Elde Edilmiş $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ Fazının XRD Spektrumu Verileri.....	66
Tablo 4.5. %20 Mol Tb_4O_7 Katkılı 750°C 24 Saat'de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ Fazının XRD Spektrumu Verileri.....	68
Tablo 4.6. %20 Mol Tb_4O_7 Katkılı 750°C 24 Saat (3 kez Elektriksel İletkenlik Ölçüm Sonrası) Elde Edilmiş $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ Fazının XRD Spektrumu Verileri.....	70
Tablo 4.7. %20 Mol Tb_4O_7 Katkılı 750°C 24 Saat (5 kez Elektriksel İletkenlik Ölçüm Sonrası) Elde Edilmiş $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ Fazının XRD Spektrumu Verileri.....	70
Tablo 4.8. %17 Mol Tb_4O_7 Katkılı 750°C 24 Saat'de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ Fazının XRD Spektrumu Verileri.....	72
Tablo 4.9. %22 Mol Tb_4O_7 Katkılı 750°C 24 Saat'de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ Fazının XRD Spektrumu Verileri.....	73
Tablo 4.10. %22 Mol Tb_4O_7 Katkılı 750°C 24 Saat'de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ Fazının XRD Spektrumu Verileri.....	73

Tablo 4.11. %15 Mol Tb_4O_7 Katkılı 750°C 48 Saat’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş δ - Bi_2O_3 Fazının XRD Spektrumu Verileri.....	75
Tablo 4.12. %17 Mol Tb_4O_7 Katkılı 750°C 48 Saat’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş δ - Bi_2O_3 Fazının XRD Spektrumu Verileri.....	75
Tablo 4.13. %20 Mol Tb_4O_7 Katkılı 750°C 48 Saat’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş δ - Bi_2O_3 Fazının XRD Spektrumu Verileri.....	76
Tablo 4.14. %22 Mol Tb_4O_7 Katkılı 750°C 48 Saat’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş δ - Bi_2O_3 Fazının XRD Spektrumu Verileri.....	76
Tablo 4.15. %25 Mol Tb_4O_7 Katkılı 750°C 48 Saat’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş δ - Bi_2O_3 Fazının XRD Spektrumu Verileri.....	76
Tablo 4.16. %15 Mol Tb_4O_7 Katkılı 750°C 72 Saat’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş δ - Bi_2O_3 Fazının XRD Spektrumu Verileri.....	78
Tablo 4.17. %20 Mol Tb_4O_7 Katkılı 750°C 72 Saat’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş δ - Bi_2O_3 Fazının XRD Spektrumu Verileri.....	78
Tablo 4.18. %22 Mol Tb_4O_7 Katkılı 750°C 72 Saat’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş δ - Bi_2O_3 Fazının XRD Spektrumu Verileri.....	79
Tablo 4.19. %25 Mol Tb_4O_7 Katkılı 750°C 72 Saat’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş δ - Bi_2O_3 Fazının XRD Spektrumu Verileri.....	79
Tablo 4.20. %15 Mol Tb_4O_7 Katkılı 800°C 24 Saat’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş δ - Bi_2O_3 Fazının XRD Spektrumu Verileri.....	81
Tablo 4.21. %15 Mol Tb_4O_7 Katkılı 800°C 24 Saat (3 kez Elektriksel İletkenlik Ölçüm Sonrası) Elde Edilmiş δ - Bi_2O_3 Fazının XRD Spektrumu Verileri.....	83
Tablo 4.22. %15 Mol Tb_4O_7 Katkılı 800°C 24 Saat (4 kez Elektriksel İletkenlik Ölçüm Sonrası) Elde Edilmiş δ - Bi_2O_3 Fazının XRD Spektrumu Verileri.....	83
Tablo 4.23. %17 Mol Tb_4O_7 Katkılı 800°C 24 Saat’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş δ - Bi_2O_3 Fazının XRD Spektrumu Verileri.....	85
Tablo 4.24. %20 Mol Tb_4O_7 Katkılı 800°C 24 Saat’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş δ - Bi_2O_3 Fazının XRD Spektrumu Verileri.....	85
Tablo 4.25. %22 Mol Tb_4O_7 Katkılı 800°C 24 Saat’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş δ - Bi_2O_3 Fazının XRD Spektrumu Verileri.....	86

Tablo 4.26. %25 Mol Tb_4O_7 Katkılı 800°C 24 Saat’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş δ Bi_2O_3 Fazının XRD Spektrumu Verileri.....	86
Tablo 4.27. %15 Mol Tb_4O_7 Katkılı 800°C 48 Saat’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş δ Bi_2O_3 Fazının XRD Spektrumu Verileri.....	88
Tablo 4.28. %17 Mol Tb_4O_7 Katkılı 800°C 48 Saat’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş δ Bi_2O_3 Fazının XRD Spektrumu Verileri.....	88
Tablo 4.29. %20 Mol Tb_4O_7 Katkılı 800°C 48 Saat’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş δ Bi_2O_3 Fazının XRD Spektrumu Verileri.....	89
Tablo 4.30. %22 Mol Tb_4O_7 Katkılı 800°C 48 Saat’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş δ Bi_2O_3 Fazının XRD Spektrumu Verileri.....	89
Tablo 4.31. %25 Mol Tb_4O_7 Katkılı 800°C 48 Saat’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş δ Bi_2O_3 Fazının XRD Spektrumu Verileri.....	89
Tablo 4.32. %15 Mol Tb_4O_7 Katkılı 800°C 72 Saat’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş δ Bi_2O_3 Fazının XRD Spektrumu Verileri.....	91
Tablo 4.33. %17 Mol Tb_4O_7 Katkılı 800°C 72 Saat’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş δ Bi_2O_3 Fazının XRD Spektrumu Verileri.....	91
Tablo 4.34. %20 Mol Tb_4O_7 Katkılı 800°C 72 Saat’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş δ Bi_2O_3 Fazının XRD Spektrumu Verileri.....	92
Tablo 4.35. %22 Mol Tb_4O_7 Katkılı 800°C 72 Saat’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş δ Bi_2O_3 Fazının XRD Spektrumu Verileri.....	92
Tablo 4.36. %25 Mol Tb_4O_7 Katkılı 800°C 72 Saat’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş δ Bi_2O_3 Fazının XRD Spektrumu Verileri.....	92
Tablo 4.37. %15 Mol Tb_4O_7 Katkılı 850°C 24 Saat’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş δ Bi_2O_3 Fazının XRD Spektrumu Verileri.....	94
Tablo 4.38. %17 Mol Tb_4O_7 Katkılı 850°C 24 Saat’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş δ Bi_2O_3 Fazının XRD Spektrumu Verileri.....	94
Tablo 4.39. %20 Mol Tb_4O_7 Katkılı 850°C 24 Saat’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş δ Bi_2O_3 Fazının XRD Spektrumu Verileri.....	95
Tablo 4.40. %22 Mol Tb_4O_7 Katkılı 850°C 24 Saat’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş δ Bi_2O_3 Fazının XRD Spektrumu Verileri.....	95
Tablo 4.41. %25 Mol Tb_4O_7 Katkılı 850°C 24 Saat’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş δ Bi_2O_3 Fazının XRD Spektrumu Verileri.....	95

Tablo 4.42. %15 Mol Tb_4O_7 Katkılı 850°C 48 Saat’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş δ Bi_2O_3 Fazının XRD Spektrumu Verileri.....	97
Tablo 4.43. %17 Mol Tb_4O_7 Katkılı 850°C 48 Saat’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş δ Bi_2O_3 Fazının XRD Spektrumu Verileri.....	97
Tablo 4.44. %20 Mol Tb_4O_7 Katkılı 850°C 48 Saat’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş δ Bi_2O_3 Fazının XRD Spektrumu Verileri.....	98
Tablo 4.45. %22 Mol Tb_4O_7 Katkılı 850°C 48 Saat’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş δ Bi_2O_3 Fazının XRD Spektrumu Verileri.....	98
Tablo 4.46. %25 Mol Tb_4O_7 Katkılı 850°C 48 Saat’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş δ Bi_2O_3 Fazının XRD Spektrumu Verileri.....	98
Tablo 4.47. %15 Mol Tb_4O_7 Katkılı 850°C 72 Saat’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş δ Bi_2O_3 Fazının XRD Spektrumu Verileri.....	100
Tablo 4.48. %17 Mol Tb_4O_7 Katkılı 850°C 72 Saat’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş δ Bi_2O_3 Fazının XRD Spektrumu Verileri.....	100
Tablo 4.49. %20 Mol Tb_4O_7 Katkılı 850°C 72 Saat’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş δ Bi_2O_3 Fazının XRD Spektrumu Verileri.....	101
Tablo 4.50. %22 Mol Tb_4O_7 Katkılı 850°C 72 Saat’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş δ Bi_2O_3 Fazının XRD Spektrumu Verileri.....	101
Tablo 4.51. %25 Mol Tb_4O_7 Katkılı 850°C 72 Saat’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş δ Bi_2O_3 Fazının XRD Spektrumu Verileri.....	101
Tablo 4.52. %10 Mol Tb_4O_7 Katkılı 750°C 48 Saat’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş δ Bi_2O_3 Fazının XRD Spektrumu Verileri.....	103
Tablo 4.53. %10 Mol Tb_4O_7 Katkılı 750°C 48 Saat’de 2 Kez Elektriksel İletkenlik Ölçüm Sonrası Elde Edilmiş δ Bi_2O_3 Fazının XRD Spektrumu Verileri...	105
Tablo 4.54. %10 Mol Tb_4O_7 Katkılı 750°C 48 Saat’de 5 Kez Elektriksel İletkenlik Ölçüm Sonrası Elde Edilmiş δ Bi_2O_3 Fazının XRD Spektrumu Verileri...	106
Tablo 4.55. %15 Mol Tb_4O_7 Katkılı 700°C 24 Saat’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş $\gamma + \delta$ Bi_2O_3 Fazının XRD Spektrumu Verileri.....	108
Tablo 4.56. %17 Mol Tb_4O_7 Katkılı 700°C 24 Saat’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş $\gamma + \delta$ Bi_2O_3 Fazının XRD Spektrumu Verileri.....	109
Tablo 4.57. %20 Mol Tb_4O_7 Katkılı 700°C 24 Saat’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş $\gamma + \delta$ Bi_2O_3 Fazının XRD Spektrumu Verileri.....	110

Tablo 4.58. %22 Mol Tb_4O_7 Katkılı $700^\circ C$ 24 Saat’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş $\gamma + \delta$ Bi_2O_3 Fazının XRD Spektrumu Verileri.....	110
Tablo 4.59. %25 Mol Tb_4O_7 Katkılı $700^\circ C$ 24 Saat’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş $\gamma + \delta$ Bi_2O_3 Fazının XRD Spektrumu Verileri.....	111
Tablo 4.60. 24 Saat için Aktivasyon Enerjileri (eV).....	137
Tablo 4.61. 48 Saat için Aktivasyon Enerjileri (eV).....	137

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. (a.) Tabakalı Katı Elektrolit, (b). Çubuk Katı Elektrolit.....	2
Şekil 1.2. Bizmut Trioksit Bileşiğinin Faz Dönüşümleri	4
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 (XRD) İçin Kullanılan Bruker AXS D8 Advance Tipi Difraktometre.....	11
Şekil 2.4. Goniometre Ünitesi.....	12
Şekil 2.5. XRD EVA Programında Açılan [EVA-doc1] dosyası şekli.....	14
Şekil 2.6. ToolBox Ekranı.....	15
Şekil 2.7. ToolBox Ekranında Peak Görünümü.....	16
Şekil 2.8. Taramalı Elektron Mikroskop Blok Diyagramı.....	20
Şekil 2.9. Ölçümlerde Kullanılan SEM Sistemi.....	21
Şekil 2.10. PEM Yakıt Hücresi.....	25
Şekil 2.11. SOFC (Katı Oksit Yakıt Hücresi).....	26
Şekil 2.12. İki Nokta Elektriksel İletkenlik Ölçüm Tekniğinin Şematik Gösterimi.....	28
Şekil 2.13. Dört Nokta D.C. Elektriksel İletkenlik Ölçüm Tekniğinin Şematik Gösterimi.....	30
Şekil 2.14. Florit (CaF ₂) Yapı Modeli.....	33
Şekil 2.15. Gattow Modeli'ne Göre Bi ₂ O ₃ 'ün Bozuk Florit Tipi Kristal Yapısı.....	34
Sekil 2.16. Sillen Modeli'ne Göre Bi ₂ O ₃ 'ün Bozuk Florit Tipi Kristal Yapısı.....	34
Şekil 2.17. Willis Modeli'ne Göre Bi ₂ O ₃ 'ün Bozuk Florit Tipi Kristal Yapısı.....	35
Şekil 2.18. Hidrolik Pres Makinesi.....	36
Şekil 2.19. İletkenlik Ölçüm Kiti.....	36
Şekil 2.20. Dört Nokta D.C. Elektriksel İletkenlik Ölçüm Tekniği Çalışma Prensibi....	37
Şekil 2.21. $\left(\ln(\sigma) - \frac{1}{T}\right)$ Grafiği.....	38
Şekil 2.22. İki Bölge $\left(\ln(\sigma) - \frac{1}{T}\right)$ Grafiği.....	39
Şekil 2.23. % 10 Mol Tb ₄ O ₇ Katkılı δ -Bi ₂ O ₃ 'in (750 °C, 48saat) Elektriksel İletkenliği.....	40
Şekil 2.24. Termik Terazı Diyagramı.....	41

Şekil 2.25. DTA Eğrisi.....	44
Şekil 3.1. Bizmut kristalinin görünümü.....	46
Şekil 3.2. Bi_2O_3 'ün Kristal Yapısı.....	49
Şekil 3.3. Saf Bi_2O_3 'ün XRD Toz Deseni.....	50
Şekil 3.4. Terbiyum kristalinin görünümü.....	53
Şekil 3.5. Saf Tb_4O_7 'ün XRD Toz Deseni.....	55
Şekil 3.6. Agat Havan.....	57
Şekil 3.7. Numunelerin Isıl İşlem Öncesi Görüntüsü.....	57
Şekil 3.8. Numunelerin Isıl İşlem Sonrası Görüntüsü.....	57
Şekil 3.9. Katı Hal Reaksiyonları İçin Kullanılan Nabertherm Marka Kül Fırını	59
Şekil 4.1. Tb_4O_7 Katkılı Edilmiş $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ Fazının XRD Spektrumu a. %15 Mol Tb_4O_7 Katkılı 750°C 24 Saat'de Isıl İşlem Sonrası	63
Şekil 4.2. a. %15 Mol Tb_4O_7 Katkılı 750°C 24 Saat'de Isıl İşlem Sonrası b. %15 Mol Tb_4O_7 Katkılı 750°C 24 Saat (2 kez Elektriksel İletkenlik Ölçüm Sonrası) c. %15 Mol Tb_4O_7 Katkılı 750°C 24 Saat (5 kez Elektriksel İletkenlik Ölçüm Sonrası).....	65
Şekil 4.3. Tb_4O_7 Katkılı Edilmiş $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ Fazının XRD Spektrumu a. %20 Mol Tb_4O_7 Katkılı 750°C 24 Saat'de Isıl İşlem Sonrası	67
Şekil 4.4. Tb_4O_7 Katkılı Edilmiş $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ Fazlarının XRD Spektrumları a. %20 Mol Tb_4O_7 Katkılı 750°C 24 Saat'de Isıl İşlem Sonrası b. %20 Mol Tb_4O_7 Katkılı 750°C 24 Saat (3 kez Elektriksel İletkenlik Ölçüm Sonrası) c. %20 Mol Tb_4O_7 Katkılı 750°C 24 Saat (5 kez Elektriksel İletkenlik Ölçüm Sonrası)	69
Şekil 4.5. Tb_4O_7 Katkılı Edilmiş $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ Fazlarının XRD Spektrumları a. %15 Mol Tb_4O_7 Katkılı 750°C 24 Saat'de Isıl İşlem Sonrası b. %17 Mol Tb_4O_7 Katkılı 750°C 24 Saat'de Isıl İşlem Sonrası c. %20 Mol Tb_4O_7 Katkılı 750°C 24 Saat'de Isıl İşlem Sonrası d. %22 Mol Tb_4O_7 Katkılı 750°C 24 Saat'de Isıl İşlem Sonrası e. %25 Mol Tb_4O_7 Katkılı 750°C 24 Saat'de Isıl İşlem Sonrası	71
Şekil 4.6. Tb_4O_7 Katkılı Edilmiş $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ Fazlarının XRD Spektrumları a. %15 Mol Tb_4O_7 Katkılı 750°C 48 Saat'de Isıl İşlem Sonrası b. %17 Mol Tb_4O_7 Katkılı	

- 750°C 48 Saat’de Isıl İşlem Sonrası **c.** %20 Mol Tb₄O₇ Katkılı 750°C 48 Saat’de Isıl İşlem Sonrası **d.** %22 Mol Tb₄O₇ Katkılı 750°C 48 Saat’de Isıl İşlem Sonrası **e.** %25 Mol Tb₄O₇ Katkılı 750°C 48 Saat’de Isıl İşlem Sonrası.....74
- Şekil 4.7. Tb₄O₇ Katkılı Edilmiş δ -Bi₂O₃ Fazlarının XRD Spektrumları **a.** %15 Mol Tb₄O₇ Katkılı 750°C 72 Saat’de Isıl İşlem Sonrası **b.** %20 Mol Tb₄O₇ Katkılı 750°C 72 Saat’de Isıl İşlem Sonrası **c.** %22 Mol Tb₄O₇ Katkılı 750°C 72 Saat’de Isıl İşlem Sonrası **d.** %25 Mol Tb₄O₇ Katkılı 750°C 72 Saat’de Isıl İşlem Sonrası.....77
- Şekil 4.8. Tb₄O₇ Katkılı Edilmiş δ -Bi₂O₃ Fazının XRD Spektrumu **a.**%15 Mol Tb₄O₇ Katkılı 800°C 24 Saat’de Isıl İşlem Sonrası..... 80
- Şekil 4.9. Tb₄O₇ Katkılı Edilmiş δ -Bi₂O₃ Fazlarının XRD Spektrumları **a.**%15 Mol Tb₄O₇ Katkılı 800°C 24 Saat’de Isıl İşlem Sonrası **b.** %15 Mol Tb₄O₇ Katkılı 800°C 24 Saat (3 kez Elektriksel İletkenlik Ölçüm Sonrası) **c.** %15 Mol Tb₄O₇ Katkılı 800°C 24 Saat (4 kez Elektriksel İletkenlik Ölçüm Sonrası).82
- Şekil 4.10.Tb₄O₇ Katkılı Edilmiş δ -Bi₂O₃ Fazlarının XRD Spektrumları **a.** %15 Mol Tb₄O₇ Katkılı 800°C 24 Saat’de Isıl İşlem Sonrası **b.** %17 Mol Tb₄O₇ Katkılı 800°C 24 Saat’de Isıl İşlem Sonrası **c.** %20 Mol Tb₄O₇ Katkılı 800°C 24 Saat’de Isıl İşlem Sonrası **d.** %22 Mol Tb₄O₇ Katkılı 800°C 24 Saat’de Isıl İşlem Sonrası**e.** %25 MolTb₄O₇ Katkılı 800°C 24 Saat’de Isıl İşlemSonrası84
- Şekil 4.11. Tb₄O₇ Katkılı Edilmiş δ -Bi₂O₃ Fazlarının XRD Spektrumları **a.** %15 Mol Tb₄O₇ Katkılı 800°C 48 Saat’de Isıl İşlem Sonrası **b.** %17 Mol Tb₄O₇ Katkılı 800°C 48 Saat’de Isıl İşlem Sonrası **c.** %20 Mol Tb₄O₇ Katkılı 800°C 48 Saat’de Isıl İşlem Sonrası **d.** %22 Mol Tb₄O₇ Katkılı 800°C 48 Saat’de Isıl İşlem Sonrası**e.** %25 MolTb₄O₇ Katkılı800°C48 Saat’de Isıl İşlem Sonrası87
- Şekil 4.12. Tb₄O₇ Katkılı Edilmiş δ -Bi₂O₃ Fazlarının XRD Spektrumları **a.** %15 Mol Tb₄O₇ Katkılı 800°C 72 Saat’de Isıl İşlem Sonrası**b.** %17 Mol Tb₄O₇ Katkılı 800°C 72 Saat’de Isıl İşlem Sonrası**c.** %20 Mol Tb₄O₇ Katkılı 800°C 72 Saat’de Isıl İşlem Sonrası**d.**%22 Mol Tb₄O₇ Katkılı 800°C 72 Saat’de Isıl İşlem Sonrası**e.**%25Mol Tb₄O₇ Katkılı 800°C72 Saat’de Isıl İşlem Sonrası90
- Şekil 4.13.Tb₄O₇ Katkılı Edilmiş δ -Bi₂O₃ Fazlarının XRD Spektrumları **a.** %15 Mol Tb₄O₇ Katkılı 850°C 24 Saat’de Isıl İşlem Sonrası **b.** %17 Mol Tb₄O₇ Katkılı 850°C 24 Saat’de Isıl İşlem Sonrası **c.** %20 Mol Tb₄O₇ Katkılı 850°C 24

Saat’de Isıl İşlem Sonrası d. %22 Mol Tb_4O_7 Katkılı 850°C 24 Saat’de Isıl İşlem Sonrası e. %25Mol Tb_4O_7 Katkılı 850°C 24 Saat’de Isıl İşlemSonrası	93
Şekil 4.14. Tb_4O_7 Katkılı Edilmiş δ - Bi_2O_3 Fazlarının XRD Spektrumları a. %15 Mol Tb_4O_7 Katkılı 850°C 48 Saat’de Isıl İşlem Sonrası b. %17 Mol Tb_4O_7 Katkılı 850°C 48 Saat’de Isıl İşlem Sonrası c. %20 Mol Tb_4O_7 Katkılı 850°C 48 Saat’de Isıl İşlem Sonrası d. %22 Mol Tb_4O_7 Katkılı 850°C 48 Saat’de Isıl İşlem Sonrası e. %25Mol Tb_4O_7 Katkılı 850°C 48 Saat’de Isıl İşlem Sonrası	96
Şekil 4.15. Tb_4O_7 Katkılı Edilmiş δ - Bi_2O_3 Fazlarının XRD Spektrumları a. %15 Mol Tb_4O_7 Katkılı 850°C 72 Saat’de Isıl İşlem Sonrası b. %17 Mol Tb_4O_7 Katkılı 850°C 72 Saat’de Isıl İşlem Sonrası c. %20 Mol Tb_4O_7 Katkılı 850°C 72 Saat’de Isıl İşlem Sonrası d. %22 Mol Tb_4O_7 Katkılı 850°C 72 Saat’de Isıl İşlem Sonrası e. %25Mol Tb_4O_7 Katkılı 850°C 72 Saat’de Isıl İşlem Sonrası	99
Şekil 4.16. Tb_4O_7 Katkılı Edilmiş δ - Bi_2O_3 Fazlarının XRD Spektrumları a. %10 Mol Tb_4O_7 Katkılı 750°C 48 Saat’de Isıl İşlem Sonrası.....	102
Şekil 4.17. Tb_4O_7 Katkılı Edilmiş δ - Bi_2O_3 Fazlarının XRD Spektrumları a. %10 Mol Tb_4O_7 Katkılı 750°C 48 Saat’de 2 Kez Elektriksel İletkenlik Ölçüm Sonrası.....	104
Şekil 4.18. Tb_4O_7 Katkılı Edilmiş δ - Bi_2O_3 Fazlarının XRD Spektrumları %10 Mol Tb_4O_7 Katkılı 750°C 48 Saat’de 5Kez Elektriksel İletkenlik Ölçüm Sonrası	
Şekil 4.19. Tb_4O_7 Katkılı Edilmiş γ + δ - Bi_2O_3 İkili Fazlarının XRD Spektrumları a. %15 Mol Tb_4O_7 Katkılı 700°C 24 Saat’de Isıl İşlem Sonrası b. %17 Mol Tb_4O_7 Katkılı 700°C 24 Saat’de Isıl İşlem Sonrası c. %20 Mol Tb_4O_7 Katkılı 700°C 24 Saat’de Isıl İşlem Sonrası d. %22 Mol Tb_4O_7 Katkılı 700°C 24 Saat’de Isıl İşlem Sonrası e. %25 Mol Tb_4O_7 Katkılı 700°C 24 Saat’de Isıl İşlem Sonrası.....	107
Şekil 4.20. 750°C 24 Saat’ de Isıl İşlem Sonrası Birim Hücre Parametreleri.....	112
Şekil 4.21. 800°C 24 Saat’ de Isıl İşlem Sonrası Birim Hücre Parametreleri.....	112
Şekil 4.22. 850°C 24 Saat’ de Isıl İşlem Sonrası Birim Hücre Parametreleri.....	112
Şekil 4.23. 750°C, 800°C ve 850°C 24 Saat’ de Isıl İşlem Sonrası Birim Hücre Parametreleri.....	113
Şekil 4.24. %15 mol Tb_4O_7 Katkılanmış Numunenin 750°C de 24 saat de SEM Görüntüsü.....	114

Şekil 4.25. %15mol Tb ₄ O ₇ Katkılanmış Numunenin 750°C de 24 saat de EDX Grafiği	114
Şekil 4.26. %20 mol Tb ₄ O ₇ Katkılanmış Numunenin 750°C de 24 saat de SEM Görüntüsü.....	115
Şekil 4.27. %20 mol Tb ₄ O ₇ Katkılanmış Numunenin 750°C de 24 saatde EDX Grafiği	115
Şekil 4.28. %15 mol Tb ₄ O ₇ Katkılanmış Numunenin 800°C de 24 saat de SEM Görüntüsü.....	116
Şekil 4.29. %15 mol Tb ₄ O ₇ Katkılanmış Numunenin 800°C de 24 saatde EDX Grafiği	116
Şekil 4.30. %15 Mol 750°C 24H 1.ISITMA.....	117
Şekil 4.31. %15 Mol 750°C 24H 1.SOĞUTMA.....	117
Şekil 4.32. %15 Mol 750°C 24H 2.ISITMA.....	117
Şekil 4.33. %15 Mol 750°C 24H 2.SOĞUTMA.....	117
Şekil 4.34. %15 Mol 750°C 24H 3.ISITMA.....	118
Şekil 4.35. %15 Mol 750°C 24H 3.SOĞUTMA.....	118
Şekil 4.36. %15 Mol 750°C 24H 4.ISITMA.....	118
Şekil 4.37. %15 Mol 750°C 24H 4.SOĞUTMA.....	118
Şekil 4.38. %15 Mol 750°C 24H 5.ISITMA.....	118
Şekil 4.39. %15 Mol 750°C 24H 5.SOĞUTMA.....	118
Şekil 4.40. %20 Mol 750°C 24H 1.ISITMA.....	119
Şekil 4.41. %20 Mol 750°C 24H 1.SOĞUTMA.....	119
Şekil 4.42. %20 Mol 750°C 24H 2.ISITMA.....	119
Şekil 4.43. %20 Mol 750°C 24H 2.SOĞUTMA.....	119
Şekil 4.44. %20 Mol 750°C 24H 3.ISITMA.....	119
Şekil 4.45. %20 Mol 750°C 24H 3.SOĞUTMA.....	119
Şekil 4.46. %20 Mol 750°C 24H 4.ISITMA.....	120
Şekil 4.47. %20 Mol 750°C 24H 4.SOĞUTMA.....	120
Şekil 4.48. %20 Mol 750°C 24H 5.ISITMA.....	120
Şekil 4.49. %20 Mol 750°C 24H 5.SOĞUTMA.....	120
Şekil 4.50. %17 Mol 750°C 24H 1.ISITMA.....	121
Şekil 4.51. %17 Mol 750°C 24H 1.SOĞUTMA.....	121
Şekil 4.52. %22 Mol 750°C 24H 1.ISITMA.....	121
Şekil 4.53. %22 Mol 750°C 24H 1.SOĞUTMA.....	121

Şekil 4.54.%25 Mol 750°C	24H	1.ISITMA.....	122
Şekil 4.55.%20 Mol 750°C	24H	1.SOĞUTMA.....	122
Şekil 4.56.%15 Mol 800°C	24H	1.ISITMA.....	122
Şekil 4.57.%15 Mol 800°C	24H	1.SOĞUTMA.....	122
Şekil 4.58.%15 Mol 800°C	24H	2.ISITMA.....	123
Şekil 4.59.%15 Mol 800°C	24H	2.SOĞUTMA.....	123
Şekil 4.60.%15 Mol 800°C	24H	3.ISITMA.....	123
Şekil 4.61.%15 Mol 800°C	24H	3.SOĞUTMA.....	123
Şekil 4.62.%15 Mol 800°C	24H	4.ISITMA.....	123
Şekil 4.63.%15 Mol 800°C	24H	4.SOĞUTMA.....	123
Şekil 4.64.%17 Mol 800°C	24H	1.ISITMA.....	124
Şekil 4.65.%17 Mol 800°C	24H	1.SOĞUTMA.....	124
Şekil 4.66.%20 Mol 800°C	24H	1.ISITMA.....	124
Şekil 4.67.%22 Mol 800°C	24H	1.ISITMA.....	125
Şekil 4.68.%22 Mol 800°C	24H	1.SOĞUTMA.....	125
Şekil 4.69.%25 Mol 800°C	24H	1.ISITMA.....	125
Şekil 4.70.%25 Mol 800°C	24H	1.SOĞUTMA.....	125
Şekil 4.71.%15 Mol 850°C	24H	1.ISITMA.....	126
Şekil 4.72.%15 Mol 850°C	24H	1.SOĞUTMA.....	126
Şekil 4.73.%17 Mol 850°C	24H	1.ISITMA.....	126
Şekil 4.74.%17 Mol 850°C	24H	1.SOĞUTMA.....	126
Şekil 4.75.%20 Mol 850°C	24H	1.ISITMA.....	127
Şekil 4.76.%20 Mol 850°C	24H	1.SOĞUTMA.....	127
Şekil 4.77.%15 Mol 750°C	48H	1.ISITMA.....	127
Şekil 4.78.%17 Mol 750°C	48H	1.ISITMA.....	128
Şekil 4.79.%17 Mol 750°C	48H	1.SOĞUTMA.....	128
Şekil 4.80.%20 Mol 750°C	48H	1.ISITMA.....	128
Şekil 4.81.%20 Mol 750°C	48H	1.SOĞUTMA.....	128
Şekil 4.82.%22 Mol 750°C	48H	1.ISITMA.....	129
Şekil 4.83.%22 Mol 750°C	48H	2.ISITMA.....	129
Şekil 4.84.%25 Mol 750°C	48H	1.ISITMA.....	129

Şekil 4.85.%15 Mol 800°C	48H	1.ISITMA.....	130
Şekil 4.86.%15 Mol 800°C	48H	2.ISITMA.....	130
Şekil 4.87.%17 Mol 800°C	48H	1.ISITMA.....	130
Şekil 4.88.%17 Mol 800°C	48H	1.SOĞUTMA.....	130
Şekil 4.89.%20 Mol 800°C	48H	1.ISITMA.....	131
Şekil 4.90.%20 Mol 800°C	48H	1.SOĞUTMA.....	131
Şekil 4.91.%20 Mol 800°C	48H	2.ISITMA.....	131
Şekil 4.92.%20 Mol 800°C	48H	2.SOĞUTMA.....	131
Şekil 4.93.%22 Mol 800°C	48H	1.ISITMA.....	132
Şekil 4.94.%22 Mol 800°C	48H	1.SOĞUTMA.....	132
Şekil 4.95.%22 Mol 800°C	48H	2.ISITMA.....	132
Şekil 4.96.%22 Mol 800°C	48H	2.SOĞUTMA.....	132
Şekil 4.97.%25 Mol 800°C	48H	1.ISITMA.....	133
Şekil 4.98.%15 Mol 750°C	72H	1.ISITMA.....	133
Şekil 4.99.%15 Mol 750°C	72H	1.SOĞUTMA.....	133
Şekil 4.100.%20 Mol 750°C	72H	1.ISITMA.....	134
Şekil 4.101.%20 Mol 750°C	72H	1.SOĞUTMA.....	134
Şekil 4.102.%10 Mol 750°C	48H	1.ISITMA.....	134
Şekil 4.103.%10 Mol 750°C	48H	1.SOĞUTMA.....	134
Şekil 4.104.%10 Mol 750°C	48H	2.ISITMA.....	135
Şekil 4.105.%10 Mol 750°C	48H	2.SOĞUTMA.....	135
Şekil 4.106.%10 Mol 750°C	48H	3.ISITMA.....	135
Şekil 4.107.%10 Mol 750°C	48H	3.SOĞUTMA.....	135
Şekil 4.108.%10 Mol 750°C	48H	4.ISITMA.....	135
Şekil 4.109.%10 Mol 750°C	48H	4.SOĞUTMA.....	135
Şekil 4.110.%10 Mol 750°C	48H	5.ISITMA.....	136
Şekil 4.111.%10 Mol 750°C	48H	5.SOĞUTMA.....	136
Şekil 4.112.% 15 Mol Tb ₄ O ₇ Katkılanarak 750°C 24 Saat’de Sentezlenen 2 Kez Elektriksel İletkenlik Sonrası δ -Bi ₂ O ₃ ’in TG/DTA Grafiği.....			138
Şekil 4.113.% 15 Mol Tb ₄ O ₇ Katkılanarak 750°C 24 Saat’de Sentezlenen 5 Kez Elektriksel İletkenlik Sonrası δ -Bi ₂ O ₃ ’in TG/DTA Grafiği.....			139

Şekil 4.114.% 20 Mol Tb_4O_7 Katkılanarak $750^{\circ}C$ 24 Saat’de Sentezlenen 3 Kez	
Elektriksel İletkenlik Sonrası $\delta-Bi_2O_3$ ’in TG/DTA Grafiği.....	139
Şekil 4.115.% 20 Mol Tb_4O_7 Katkılanarak $750^{\circ}C$ 24 Saat’de Sentezlenen 5 Kez	
Elektriksel İletkenlik Sonrası $\delta-Bi_2O_3$ ’in TG/DTA Grafiği.....	140
Şekil 4.116.% 15 Mol Tb_4O_7 Katkılanarak $800^{\circ}C$ 24 Saat’de Sentezlenen 3 Kez	
Elektriksel İletkenlik Sonrası $\delta-Bi_2O_3$ ’in TG/DTA Grafiği.....	140
Şekil 4.117.% 15 Mol Tb_4O_7 Katkılanarak $800^{\circ}C$ 24 Saat’de Sentezlenen 4 Kez	
Elektriksel İletkenlik Sonrası $\delta-Bi_2O_3$ ’in TG/DTA Grafiği.....	141
Şekil 4.118.% 10 Mol Tb_4O_7 Katkılanarak $750^{\circ}C$ 48 Saat’de Sentezlenen ve Isıl İşlem	
Sonrası $\delta-Bi_2O_3$ ’in TG/DTA Grafiği.....	141
Şekil 4.119.% 10 Mol Tb_4O_7 Katkılanarak $750^{\circ}C$ 48 Saat’de Sentezlenen 2 Kez	
Elektriksel İletkenlik Sonrası $\delta-Bi_2O_3$ ’in TG/DTA Grafiği.....	142
Şekil 4.120. % 10 Mol Tb_4O_7 Katkılanarak $750^{\circ}C$ 48 Saat’de Sentezlenen 5 Kez	
Elektriksel İletkenlik Sonrası $\delta-Bi_2O_3$ ’in TG/DTA Grafiği.....	142

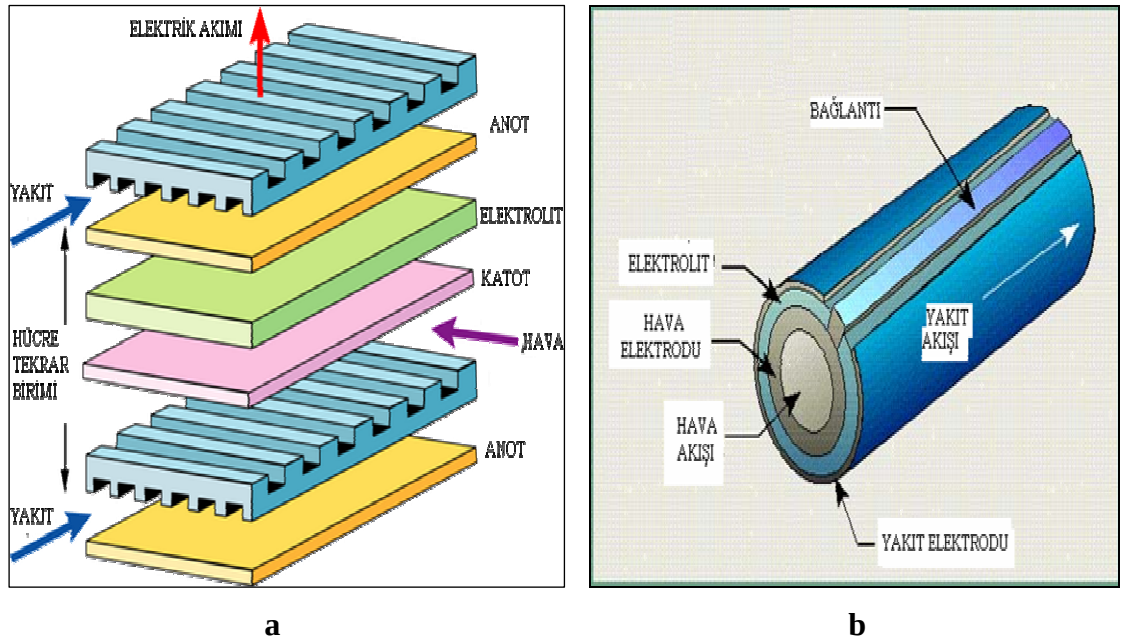
1. BÖLÜM

GİRİŞ

Bizmut trioksit (Bi_2O_3 , BiO) tabanlı katı elektrolit sistemleri uzunca bir süreden beri bilim insanları tarafından; sentezleri, kristallografik ve elektriksel iletkenlikleri v.s... yönünden araştırılmakta ve tartışılmaktadır. BiO tipi katı elektrolitlerin en çarpıcı özelliği oldukça iyi bir O^{2-} iyonik elektriksel iletkenliği gösterebilmesidir. Bu özelliğinden dolayı BiO katı elektrolitleri geniş bilimsel, endüstriyel ve teknolojik uygulama alanı/alanlarına sahiptir. Örneğin, seramik elektrot ve membranların yapımında, bazı heterojen reaksiyonların katalizlenmesinde, hidrokarbonların kısmi oksidasyonunda, egzoz gazlarının zararlı etkilerinin giderilmesinde katalitik dönüştürücü olarak kullanılması gibi uygulamaları bilinmektedir. En önemli bir diğer uygulama alanı ise elektrokimyasal enerji üretiminde katı oksit yakıt hücresi (SOFC) olarak örneğin hidrojen katı oksit yakıt hücresi (Hidrojen-SOFC) kullanılmasıdır [1-6]. Öte yandan yüksek oksijen iyonik elektriksel iletkenlik özelliğine sahip olan BiO tipi elektrolitler foto iletkenlik, foto lüminesans, düşük band gap enerjisi, dielektrik permitive, magneto optik, piezo elektrik, negatif sıcaklık katsayı (NTC), yüksek termal stabilite gibi özelliklerinden dolayı da modern katı hal teknolojisinde, elektronik ve seramik endüstrisinde de yaygın olarak kullanılmaktadırlar [3-10].

Söz konusu katı elektrolitler aynı zamanda optik kaplamalarda, fiber amplifier ve fotovoltaiik hücre yapımında, yalıtkan-yarı iletken (MIS) kapasitörlerinin ve seramik refraktörlerinin üretiminde, boya pigmentlerinin yapımında, ortamın oksijen gaz basıncına bağlı olarak iletkenliklerinin değişmesi nedeniyle, oksijen dedektörü yapımında, bizmut tabanlı süper iletkenlerin (BSCCO) sentezlerinde de kullanım alanlarına sahiptirler [7-11].

Endüstriyel uygulamalarda çoğunlukla elektrolitlerin tabaka şekline veya çubuk şekline getirilerek kullanıldıkları anlaşılmaktadır. Şekil 1.1’ de elektrolitlerin tabaka ve çubuk şekli gösterilmektedir. Son zamanlarda yapılan BiO tipi katı elektrolitler ile ilgili yapılan bilimsel araştırma çalışmalarının, daha çok katı elektrolitlerin iletkenlik özelliklerini iyileştirmeye yönelik olduğu bilinmektedir. Çalışmaların daha düşük sıcaklıklarda, daha yüksek oksijen iyonik iletkenlik özelliğine sahip yeni elektrolitlerin sentezlenmesi, karakterize edilmesi, performansı daha yüksek SOFC hücresinin üretilmesi gibi konularda yoğunlaştığı ve hala günümüzde de güncelliğini koruduğu anlaşılmaktadır.[11-23].



Şekil 1.1. (a.) Tabakalı Katı Elektrolit, (b.) Çubuk Katı Elektrolit.

Katı oksit yakıt hücresi (SOFC), 40 yıl gibi geçmişe sahip olmasına rağmen, belki de gelecekte ticari olarak kullanılan ilk yakıt hücresi olabilecek, ümit veren bir yakıt hücresidir. SOFC bileşenleri diğer yakıt hücreleri ile karşılaştırıldığında pahalı olmayan seramiklerdir. Eğer yakıt pili türlerini özelliklerine göre karşılaştıracak olursak genel gösterim Tablo(1.1)’deki gibidir.

Tablo (1.1). Yakıt Pili Türlerinin Karşılaştırmalı Özellikleri.

	ELEKTROLİT	TAŞINAN YÜK	T (İŞLETİM) °C	KATALİZÖR	VERİM (%)	PİL BİLEŞENLERİ	YAKIT ÇEŞİTLERİ
FOSFORİK ASİT YAKIT PİLİ	Fosforik Asit (H ₃ PO ₄)	H ⁺	150-220	Platin	37-42	Karbon Yapılı	H ₂ , Metanol
ERİMiŞ KARBONAT YAKIT PİLİ	Eriyik Karbonat	CO ₃ ²⁻	600-700	Nikel	55-65	Paslanmaz Çelik Yapılı	H ₂ , Doğalgaz
ALKALİ YAKIT PİLİ	Potasyum Hidroksit (Sıvı KOH)	OH ⁻	120-250	Platin	45-60	Karbon Yapılı	H ₂
POLİMER ELEKTROLİT YAKIT PİLİ	Polimer Membran	H ⁺	50-100	Platin	40-55	Karbon Yapılı	H ₂ , Metanol
KATI OKSİT YAKIT PİLİ	Seramik (ZrO ₂ v.b.)	O ²⁻	500-1000	Seramik	55-70	Seramik Yapılı	H ₂ , CH ₄ Doğalgaz

Katı oksit yakıt hücresinin çalışma sıcaklığının düşük olması düşük maliyet, daha büyük sistem güvenilirliği ve daha uzun çalışma ömrü gibi pek çok avantajlara sahiptir

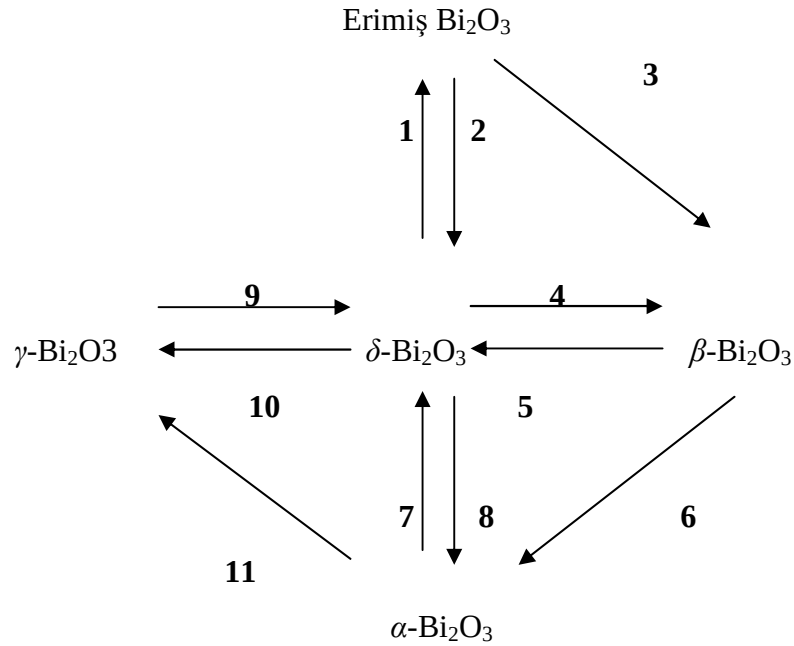
1.1. Bi₂O₃ Polimorflarına Ait Fazlar ve Özellikleri

Literatürde şu ana kadar yapılmış olan çalışmalardan edinilen bilgilere göre; Bi₂O₃ bileşiği üzerinde yoğun olarak çalışılan 4 farklı kristal faza sahiptir. Bu fazlar monoklinik faz (α -Bi₂O₃), tetragonal faz (β -Bi₂O₃), iç merkezli kübik (bcc) fazı (γ -Bi₂O₃), yüzey merkezli kübik (fcc) fazıdır (δ -Bi₂O₃). Saf Bi₂O₃ bileşiğine ait hakkında az bilgi bulunan iki faz daha vardır. Bunlar ortorombik faz (ϵ -Bi₂O₃) ve triklinik fazdır (ω -Bi₂O₃). Ortorombik tek kristal ϵ -fazı 240°C sıcaklıkta, triklinik ω -fazı 800°C sıcaklıkta oldukça özel sentezleme reaksiyonları ve hidrotermal ısıt işlemlerle elde edilmiştir [14,19].

Monoklinik α -fazı oda sıcaklığında kararlı halde bulunurken; δ -fazı yüksek sıcaklıkta kararlı olan fazdır ve yaklaşık 825°C olan erime noktasına kadar kararlı halde bulunmaktadır. Saf α -fazından yüksek sıcaklık δ -fazına geçiş araştırmacıların önemli gözlem konusu olmuştur. Bu geçiş için değerler 717°C 'dan 740°C 'a kadar çeşitlilik göstermiştir. Harwig ve Gerards tarafından yapılan çalışmalarda; bu geçişin 729°C - 730°C aralığında meydana geldiği saptanmış ve bunların yaptığı son çalışma şuan geçiş sıcaklığı olarak kabul edilmiştir.

Yüksek sıcaklık δ -fazından soğutmada oda sıcaklığına geçişte iki orta sıcaklık yarı kararlı faz oluşur. Bunlar ; β ve γ fazlarıdır. Yaklaşık 730°C 'da meydana gelen δ -fazı oda sıcaklığına soğutulurken 650°C 'de β -fazına, 640°C 'de γ -fazına dönüşür. Bu soğutma işlemi devam edecek olursa yaklaşık de bu fazlar tekrar α -fazına dönüşmektedir.

Bi_2O_3 bileşiğine ait faz dönüşümleri Şekil 1.2 ve Tablo 1.2'de verilmiştir.



Şekil 1.2. Bizmut Trioksit Bileşiğinin Faz Dönüşümleri.

Tablo 1.2. Farklı Sıcaklıklarda Bi₂O₃ Bileşiğine Ait Fazlar.

T(°C)	FAZLAR				
	SIVI	SIVI	SIVI	SIVI	δ- fazı
900-- 825--					
	δ- fazı	δ- fazı	δ- fazı	δ- fazı	
800--					ω- fazı
	fcc				
730--					triklinik
650-- 639--					
		β- fazı	γ- fazı		
		tetragonal	bcc		
500--					
			α- fazı	α- fazı	
400--			veya muhtemelen		
330--					
240--		α- fazı	γ- fazı	ε- fazı	
	α- fazı			ortorombik	

Literatürde şimdiye kadar Bi₂O₃ bileşiği üzerinde yapılan çalışmalarda bileşiğin saf halde iken kararsız modifikasyonlarını oda sıcaklığında kararlı hale getirmek mümkün olmamıştır. Ancak bu fazlar diğer oksit bileşiklerinin, katı hal reaksiyonları ile saf Bi₂O₃ içerisine yabancı madde olarak katılanmasıyla oda sıcaklığında kararlı hale getirilebilmektedirler. Örneğin saf Bi₂O₃ içerisine MoO₃, ZrO₂, Y₂O₃, CoO, WO₃, SrO, CaO, La₂O₃, SeO₂, V₂O₅, Eu₂O₃, Gd₂O₃, Sb₂O₃ ve Dy₂O₃ gibi oksitler katılanacak olursa, oda sıcaklığında kararlı hale gelebilmektedir. [15,24-27].

Birim hücre parametreleri; genellikle katkı maddesinin cinsine ve katkı oranına bağlı olarak değişmektedir. Bi_2O_3 bileşiğine ait fazların birim hücre parametreleri Tablo1.3’de gösterilmiştir.

Tablo 1.3. Bi_2O_3 Bileşiğine Ait Fazların Birim Hücre Parametreleri.

Bi_2O_3 ‘e ait fazlar	Kristal hücre
α - monoklinik	$a = 5.844 \text{ \AA}$ $b = 8.157 \text{ \AA}$ $c = 7.503 \text{ \AA}$ $\beta = 112.97^\circ$ uzay grubu $P2_1/c$
β -tetragonal	$a = 7.741 \text{ \AA}$ $c = 5.634 \text{ \AA}$ uzay grubu $P\bar{4}2_1c$, $Z=4$
γ - kübik (bcc)	$a = 10.2501 \text{ \AA}$ uzay grubu $I23$, $Z=13$
δ - kübik (fcc)	$a = 5.66 \text{ \AA}$ uzay grubu $Fm\bar{3}m$
ϵ - ortorombik	$a = 4.956 \text{ \AA}$ $b = 5.585 \text{ \AA}$ $c = 12.730 \text{ \AA}$ uzay grubu $Pbnb$
ω - triklinik	$a = 7.269 \text{ \AA}$ $b = 8.639 \text{ \AA}$ $c = 11.970 \text{ \AA}$ $\alpha = 87.713^\circ$ $\beta = 93.227^\circ$ $\gamma = 86.653^\circ$ olası uzay grubu $P\bar{1}1$

Yapılan tez çalışmasında, $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Tb}_4\text{O}_7)_x$ ($0,1 \leq x \leq 0,25$ stokiyometrik aralığı) ikili sistemi çalışıldı. Kübik (fcc) δ -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)

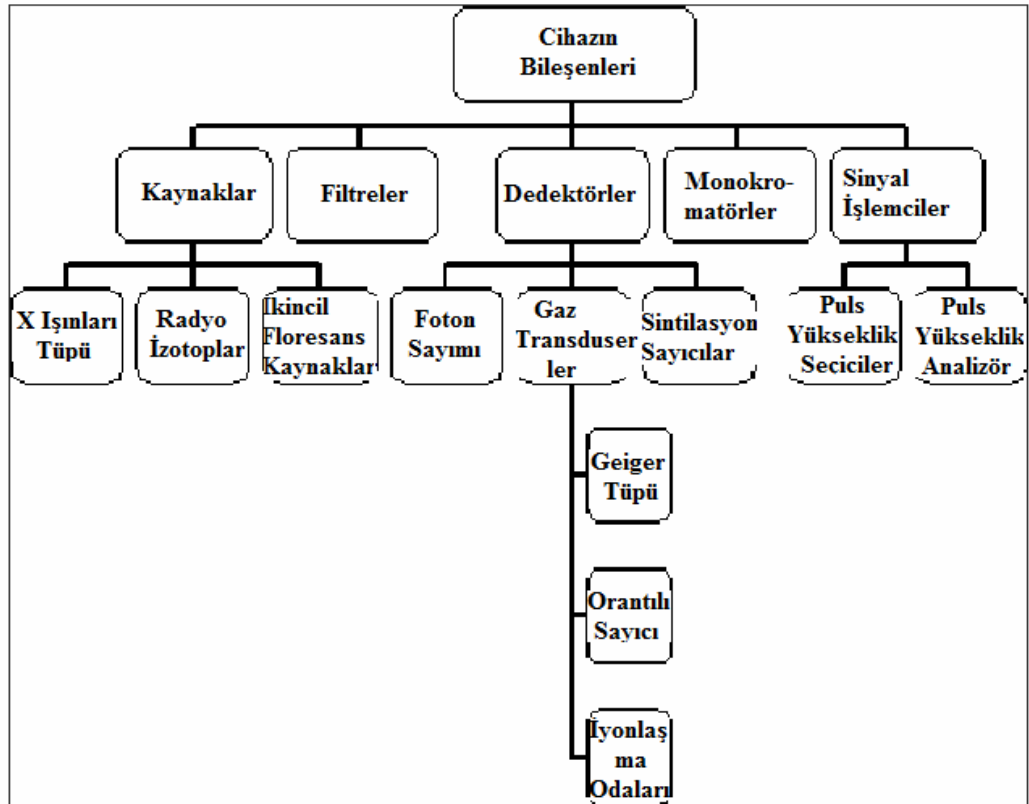
1912 yılında Von Laue tarafından keşfedildikten sonra, x-ışınları difraksiyonu analiz yöntemi bugüne kadar endüstri ve bilime çok önemli bilgi akışı sağlamıştır. Örneğin; kristal malzemelerin atomlarının geometrik düzeni (örgü yapısı) ve aralarındaki mesafe hakkındaki bilgilerin çoğu doğrudan difraksiyon 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 [28,29].

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 [28,29].

2.1.1. X-ışını Difraksiyonu (XRD)



Şekil 2.1. X-ışınları Toz Difraktometresinin Bileşenleri.

2.1.2. Kristal Yapı Analizi ve Bragg Yasası

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

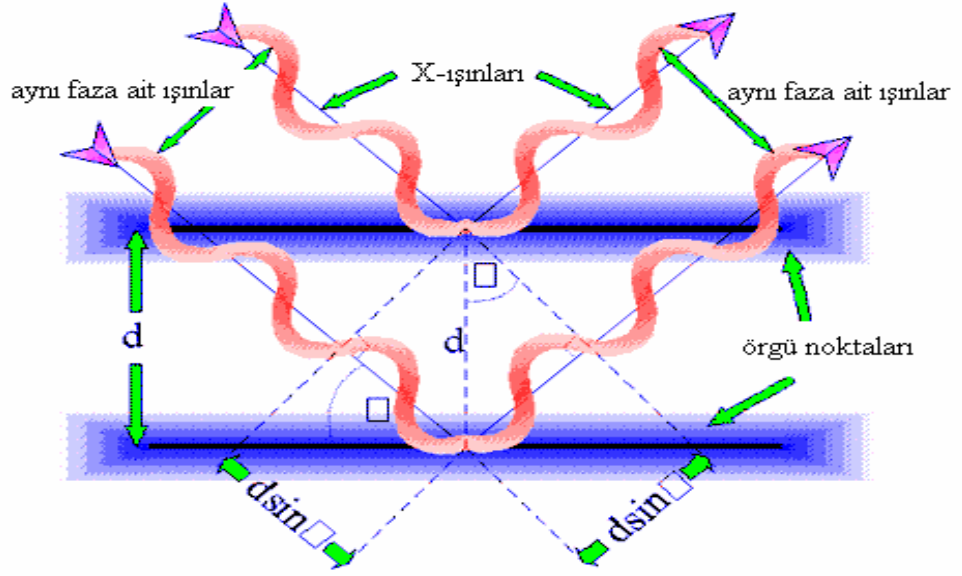
Numunelerin ölçüme hazırlanma şekilleri, ince duvarlı cam veya selofan kapiler tüpler içine yerleştirilebilirler. Diğer bir seçenek bir miktar numunenin kristalin özelliği bulunmayan bir bağlayıcı ile karıştırılması ve eritilerek uygun bir şekil verilmesidir. İki ya da daha fazla örneğin bir mika plaka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

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

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

Her bir yüzeyden yansıyan dalgalar arasındaki yol farkı $\overline{AB} + \overline{BC} = 2d \sin \theta$ ile ifade edilir. Yapıcı girişim olması için bu ifadenin dalga boyunun tam katlarına, $n\lambda$, eşit olması gerekir. Bunun için gerekli şart, komşu iki düzlemden yansıyan ışınlar arasındaki yol farkı $2d \sin \theta$ olmalı ve yol farkı dalga boyunun tam katı olmalıdır. Bragg kanunu olarak bilinen bu ifade aşağıdaki matematiksel eşitlikte verilmiştir [28,29].

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



Şekil 2.2. X-Işınlarının Bir Kristal Tarafından Difraksiyonu.

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

Difraksiyon desenleri, genellikle otomatik cihazlarla elde edilir. Burada kaynak, uygun filtreleri bulunan bir x-ışını tüpüdür. Toz halindeki örnek numune tutucuya yerleştirilir. Kristallerin yönlenmesindeki 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 [28].

2.1.3. Difraksiyon Desenlerinin Yorumu

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

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

Eğer numune iki veya daha fazla kristal bileşiği içeriyorsa, bunların tanımlanması daha karmaşık olmaktadır. Bu durumda denemeler sonucu bir uygunluk sağlanana kadar daha şiddetli çizgilerin çeşitli kombinasyonları kullanılır. Difraksiyon çizgilerinin şiddetleri ölçülerek ve standartlarla karşılaştırılarak kristal karışımlarının kantitatif analizini yapmak mümkündür [28].

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

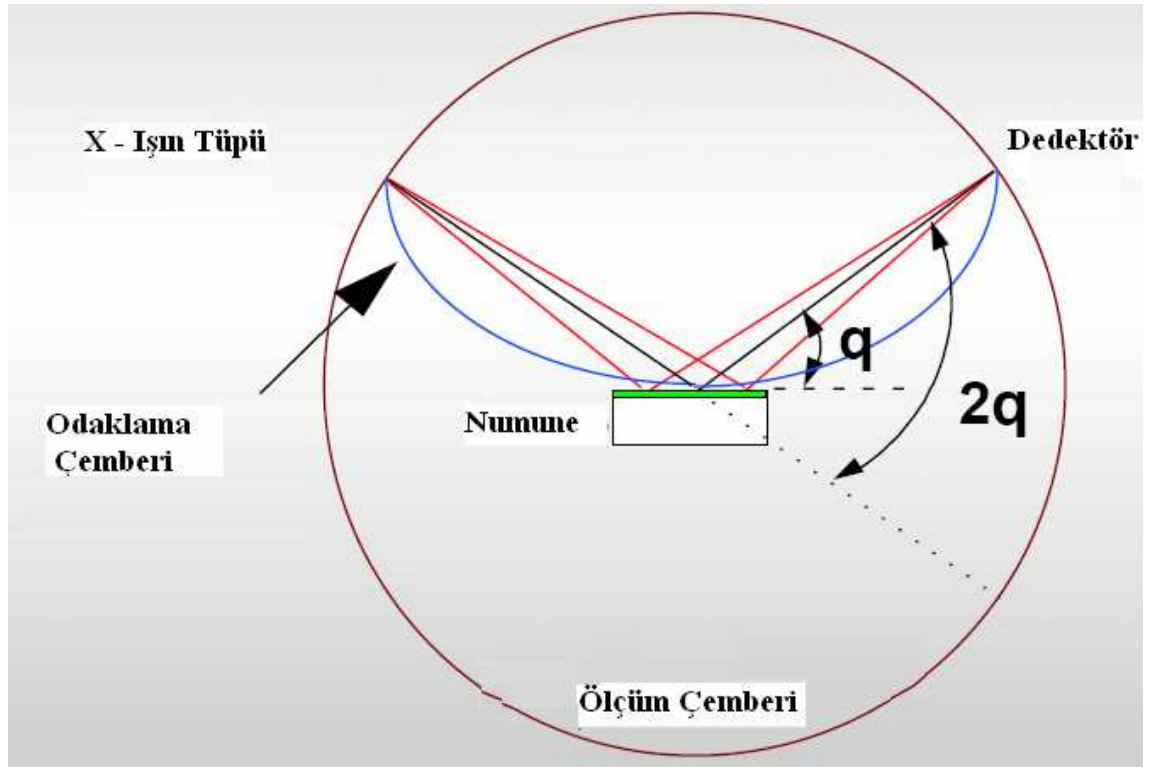
2.2.1. X-Işınları Toz Difraktometresi



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

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

Şekil 2.3’de blok şeması verilen sistem Bragg Brentano geometrisine göre çalışan bir sistem olup, ölçümlerde 40 kV ve 40 mA’de elde edilen Cu K α ışınları kullanıldı. Sistemde monokromatize X-ışını elde etmek için grafit monokromatör veya filtreler kullanılmaktadır. Ölçümler $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ aralığında 0.002° (2θ)’lık açı tarama miktarı ile yapıldı. X-ışını demetinin kalınlığını uygun hale getirmek için difraktometre girişine 1 mm’lik ve çıkışına da 0.1 mm’lik 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 (Elde Edilen 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 stokiometrik 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 stokiometrik katkı aralığında, artma veya azalma göstermesi halinde sistemin heterojen katı karışım (karışık kristal sistemi, çoklu faz sistemi) olduğu sonucuna varıldı.

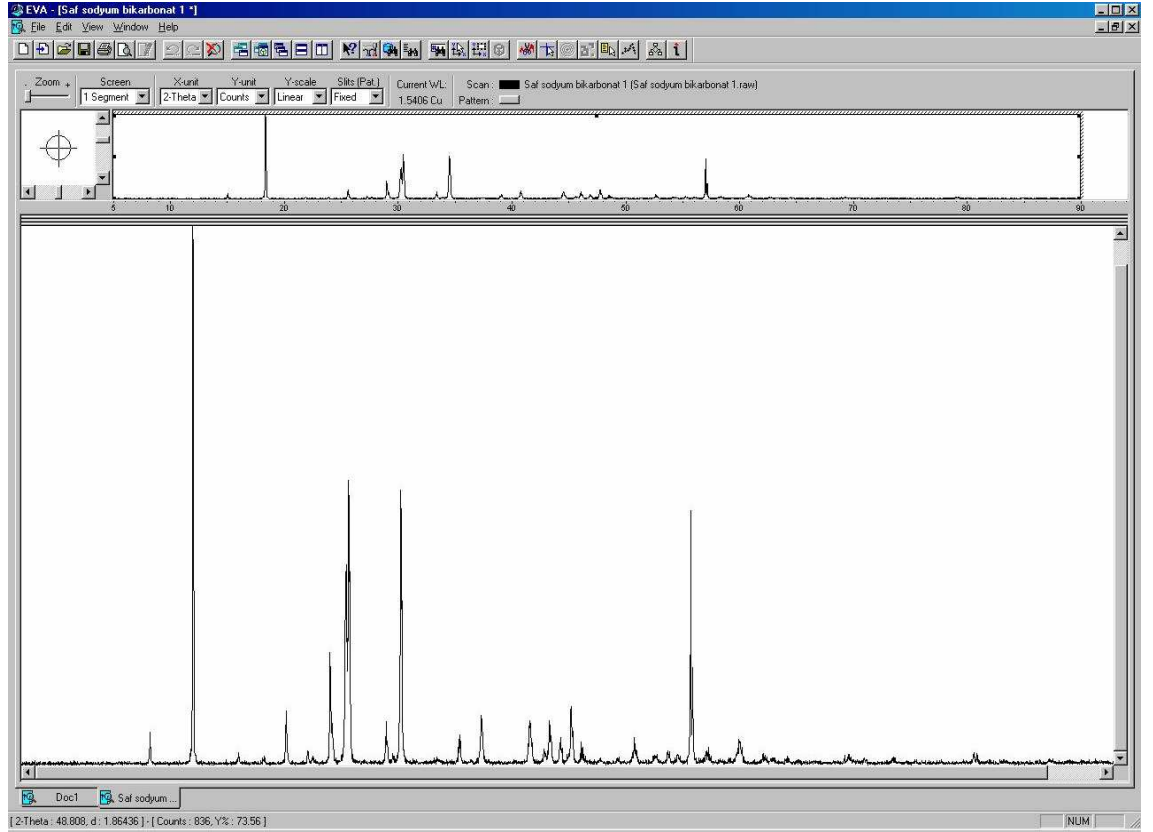
Ölçülen x-ışınları toz desenlerindeki zemin ışınlarını elimine etmek ve ön değerlendirme işlemleri yapmak için Diffrac Plus Eva paket programı kullanıldı [30]. Toz desenlerindeki difraksiyon piklerinin indekslenmesi için Diffrac Plus Win-Index Professional Powder Indexing hazır paket programı kullanıldı [30]. Tek bir kristal sistemine sahip olan örneklerin birim hücre sabitlerinin % mol Tb_4O_7 katkılamaya bağlı değişimleri grafiğe aktararak, değişimin niteliği incelendi. XRD toz desenlerinin hangi birim hücre tipine karşılık geldiği, XRD verilerinin literatür verileri ile karşılaştırılması yapılarak bulundu [29].

Standart ölçüm modunda ölçüm süresi 60 dakikadır. Sistem yüksek sıcaklık toz difraksiyon ölçümleri için de donanımlı olup XRD ölçümleri oda sıcaklığı ile 1600 °C sıcaklık aralığında yapılabilir. 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. XRD Evaluation Programı Kullanımı

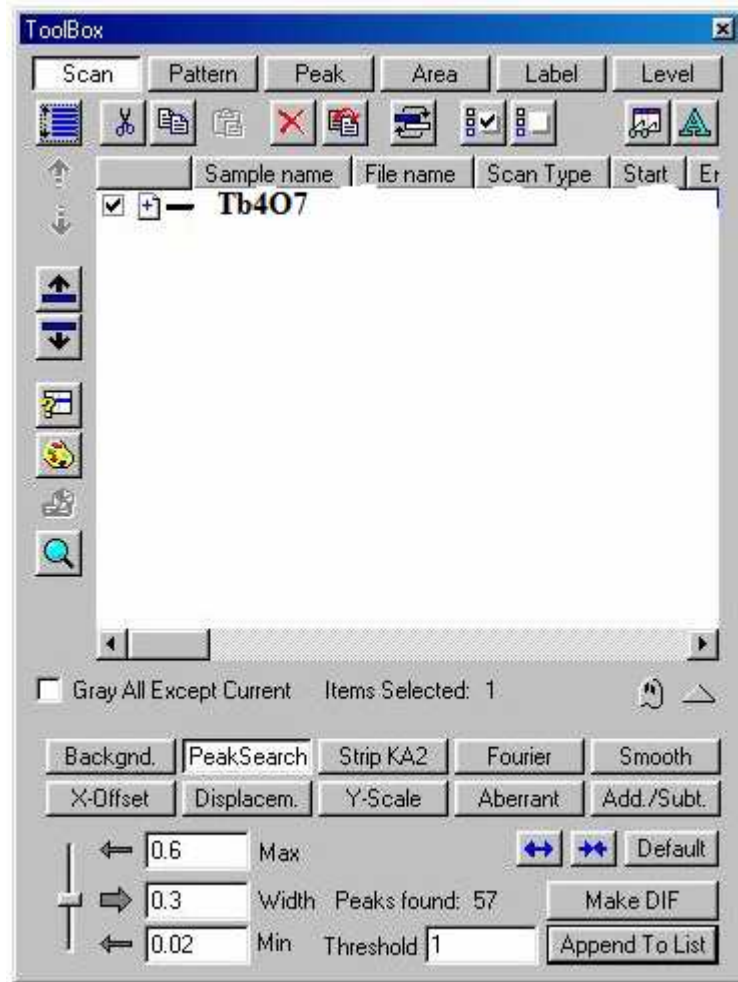
- İlk olarak XRD Evaluation Programı açılır. XRD EVA Programı açıldığında [EVA-doc1] adı altında dosya karşımıza çıkmaktadır. Bu dosyanın üstünde de ToolBox sayfası çıkmaktadır.
- Herhangi bir dosyayı açmak için [EVA-doc1] dosyasından Files-Open dememiz gerekir ve açmak istediğimiz dosyanın raw uzantısına tıklamamız gerekmektedir.



Şekil 2.5. XRD EVA Programında Açılan [EVA-doc1] dosyası şekli.

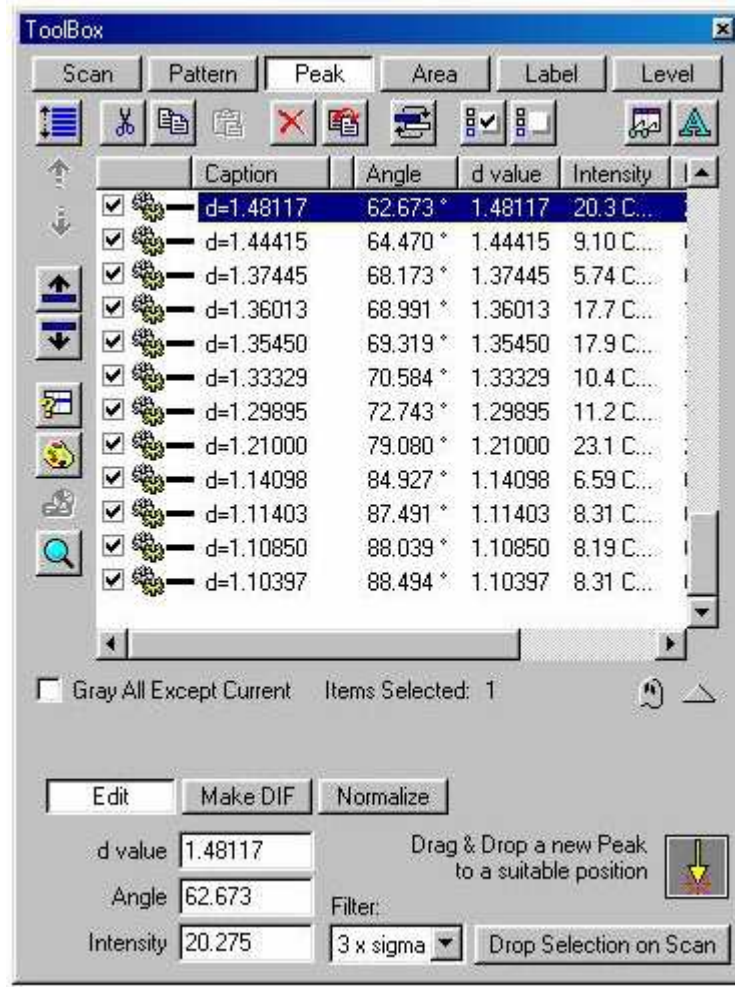
- ToolBox Ekranında Scan modunda Replace yapmamız gerekir. Bu işlemi yapmamızın nedeni raw uzantılı dosyamızın zeminini düzeltmek yani zemin ışımlarını (gürültüleri) en aza indirmek için yapılır. Bu zemin ışımlarının oluşmasının

sebebi XRD'ye gönderdiğimiz numunelerin cinsinden, öğütülmesinden , Breumstrahlung ışınlarından, Compton ve Thomson saçılmasından oluşabilir.



Şekil 2.6. ToolBox Ekranı.

- 2.aşamada ToolBox ekranında sırasıyla Strip KA2 ve Replace yapılır. Strip KA2 yapmak numunemiz üzerindeki pik profillerindeki yarılmaları yok etmesi ve pik profillerini daha düzenli hale getirmesi için yapılır.
- 3.aşamada ToolBox ekranında sırasıyla PeakSearch ve Append To List yapılır. Bunu yaptığımız zaman numunemiz üzerindeki tüm piklerimiz işaretlenmiş olur ve liste halinde önümüze çıkmaktadır.
- Append To List dedikten sonra karşımıza ToolBox ekranında Şekil 2.7 de görünen numunelerin Peak'te listelenmiş hali olur. Görünüm Şekil 2.7 de verilmektedir.



Şekil 2.7. ToolBox Ekranında Peak Görünümü.

- Bu ekranda bizim için önemli olan değerler d, Angle, Intensity'dir.
d=Düzlemler arası sabit (uzaklık)
Angle=Yansıma Açısı
Intensity=Şiddet
anlamına gelmektedir. Burada sarı renkte olan ok işareti'de işaretlenmeyen piklerin yerini ayarlamak için kullanılmaktadır.
- Karşımıza çıkan listelenmiş piklerden %2 ye kadar olan küçük şiddetli piklerin silinmesi gerekir çünkü bize %2 den büyük şiddetli pikler gerekmektedir.
- Elimizde geri kalan piklerimizi $\theta=10-90$ arasını yavaşça tarayarak piklerin üzerindeki okların yerinde olup olmadığı kontrol edilir eğer yoksa sarı renkli ok taşınarak uygun yere yerleştirilir.Bütün piklerimiz için bu işlem sırasıyla

yapıldıktan sonra MakeDif yapılır ve dif uzantılı dosya oluşturulmuş olur. Sonra bu dif uzantılı dosyayı EVA[doc1] sayfasında sırayla File-Export-Current Dif Pattern diyerek, yeni bir Export Dif File adı altında dosya açılır ve bu oluşturduğumuz dosyayı nereye kaydedeceğimizi göstermektedir.

- Daha sonra INDEX programı açılarak oluşturulan dif uzantılı dosyalar teker teker incelenerek indisleme işlemi yapılır. Numunelerimizin hangi birim hücre parametrelerine ve hangi yapıya sahip olduğu en son işlem olan indisleme yöntemiyle elde edilmiş olur.

2.4. Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) Ölçümleri

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

Bu tekniklerin her biri ile bir görüntü elde etmek için katı numunenin yüzeyi, hassas bir şekilde odaklanan elektron demetiyle (1) yüzey boyunca düz bir doğru üzerinde (x yönünde) tarama yapılır, (2) demet başlangıç pozisyonuna döner ve (3) aşağı doğru (y yönünde) standart belirlenmiş bir miktar kadar kaydırılır. Bu işlem söz konusu yüzey alanı tamamen taranana kadar tekrarlanır. Bu tarama işlemi sırasında yüzey üstünde (z yönü) bir sinyal alınır ve görüntüye dönüştürüleceği bir bilgisayarda toplanır [29].

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 [29].

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 ışınlatabilir. 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 [29].

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)

$$M = W / w$$

(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 ($10 \times$) 100 000 kat ($100\,000 \times$) arasında sınırlar [29].

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.

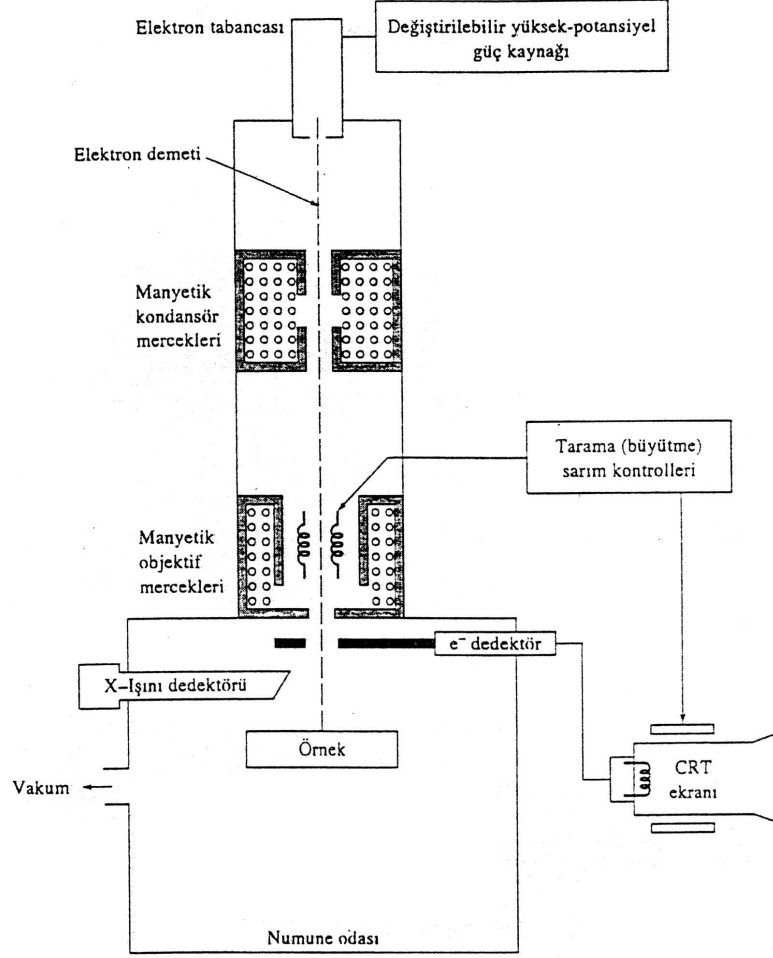
Numune tutucular veya raflar, çoğu cihazda bir kenarı birkaç cm'den fazla numuneleri tutabilecek özelliktedir. Ayrıca numune tutucular x , y , ve z yönlerinde hareket ettirilebilir ve her bir eksen etrafından döndürülebilir. Sonuç olarak çoğu numunelerin yüzeyleri hemen hemen her yönden gözlenebilir [29].

Çalışması en kolay olan numuneler elektriği iletenlerdir. Çünkü engellenmemiş veya yavaşlatılmamış bir şekilde toprağa akan elektronlar, yük birikimi nedeniyle oluşan gerçek olmayan yapay verileri en aza indirir. Ayrıca, elektrikçe iyi iletken numuneler genellikle ısıyı iyi 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 [29].



Şekil 2.8. Taramalı Elektron Mikroskop Blok Diyagramı.

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

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

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

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

(2.4) eşitliğindeki B_m ölçülen ve hesaplanan pik yarı genişliklerinin doğrulamasından elde edilen değer ve B_s yapı için iç yansımalarının elde edilen pik yarı genişliğidir [31].



Şekil 2.9. Ölçümlerde Kullanılan SEM Sistemi.

Tek faz olarak elde edilen kübik (fcc) tipi katı elektrolitlerin mikro yapı özellikleri ve mikroprob analizleri Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde bulunan Şekil 2.9'daki LEO 440 marka taramalı elektron mikroskobu ile yapıldı.

2.5. Elektriksel İletkenlik

2.5.1. 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.

<u>ELEKTRİKSEL İLETKENLİK</u>		
<u>Elektronik İletkenlik</u> (Yük taşıyıcılar elektronlar)	<u>İyonik İletkenlik</u> (Yük taşıyıcılar iyonlar O^{2-} , Li^{+})	<u>Karma İletkenlik</u> (Yük taşıyıcılar iyonlar+elektronlar)
1.Metalik 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 [32]. 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 [32]. 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 katılara da özel olarak katı elektrolit denir.

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

Tablo 2.2. Malzemelerin Elektriksel İletkenlik Değerleri.

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

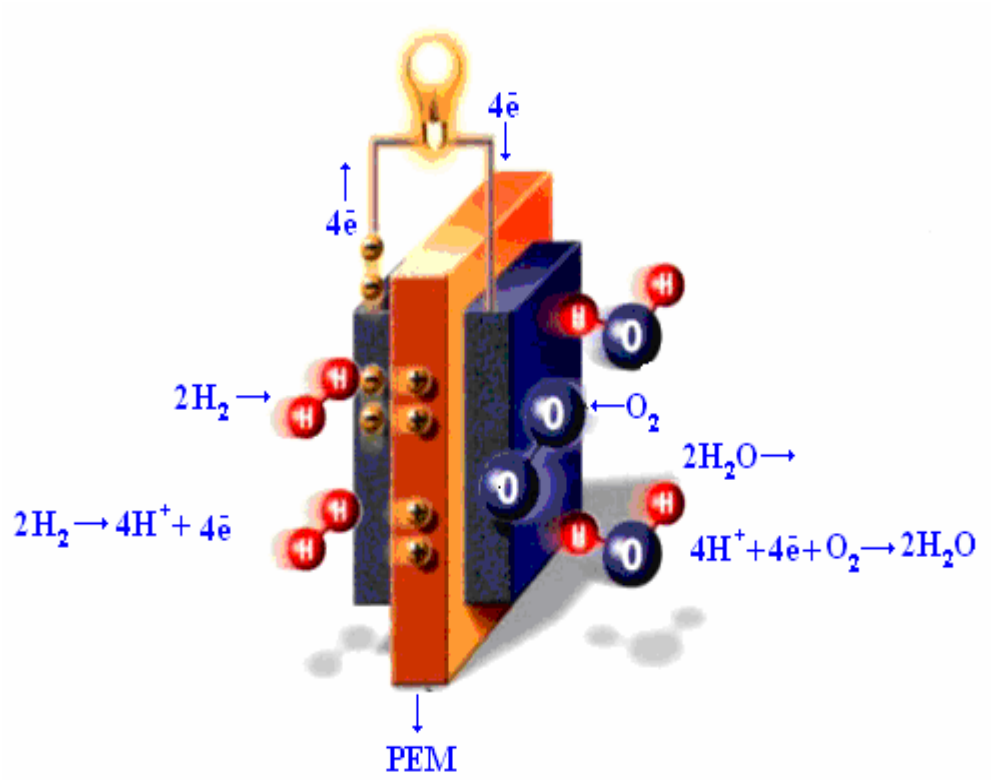
Genel olarak kristal içinde iyonik iletkenliğin ortaya çıkması için şu şartlar gereklidir; tek tip iyonların çoğu hareketli olmalıdır, hareketli iyonların atlayabilmesi için çok sayıda boş örgü noktaları olmalıdır, iki komşu örgü noktası arasında atlamının olabilmesi için düşük bir aktivasyon enerji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

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

İyonik iletkenlik için iyonların bir ya da daha fazla tipinin malzeme boyunca iletilmesi gerekir. Düşük sıcaklıklarda, bir iyonun örgü içinde hareket etmesi için küçük bir alan

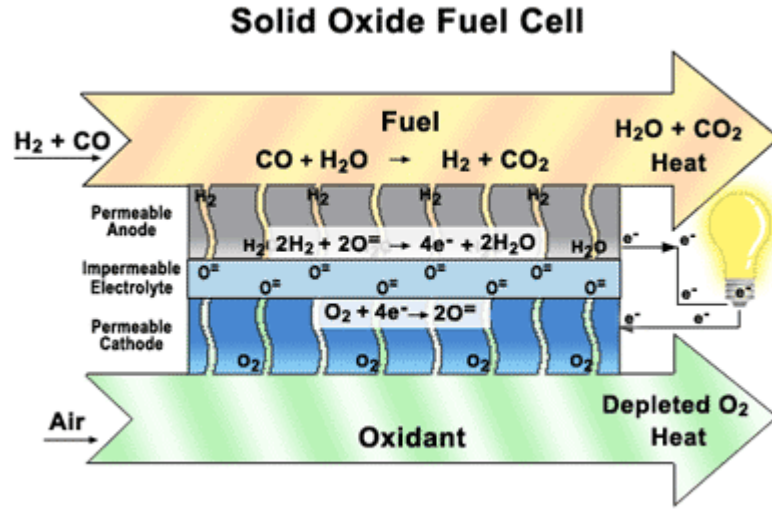
vardır. Bu alan sadece atomların, bulundukları nokta civarında titreşimi için yeterlidir. İyonların örgü içindeki hareketine örgü çeşitli kısıtlamalar getirir ve hareket rasgele olmaz. Ancak sıfırdan farklı bir sıcaklıkta örgüde kusur meydana getirilirse iyonlar hareket edebileceklerdir. Sıfır sıcaklıkta 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 [33]. Taneciklerin bu hareketi bir elektrik alan ile yönlendirilerek iletkenlik meydana getirilir. Katı haldeki malzemenin iletkenliği, yük taşıyıcıları konsantrasyonu, kristalin sıcaklığı, iyonun örgü içinde hareket edebilirliği, kristal içindeki kusurun miktarı gibi özelliklerden etkilenir. Örgüde boşluk kusurları normalde iki metotla meydana getirilir. Bunlardan biri kristalin ısıtılması sonucunda meydana gelen örgü kusurlarıdır. Bir diğer yolu ise safsızlık katkılanmasıdır. Sıcaklık ve safsızlık iyonik iletkenliği büyük oranda etkiler. Safsızlık katkılanmış bileşiklerde yüksek sıcaklıkta bu iki etki de iletkenlikte rol oynar. Düşük sıcaklıklarda, elektriksel iletkenlik oldukça azdır. Bu durumda safsızlık etkisi ile meydana gelen kusurlar daha baskındır. Ancak yüksek sıcaklıklara çıktıkça sıcaklık etkisiyle oluşan kusurlar artacağından katı karışık tip örgü kusur içermeye başlar bu durumda gözlenen iletkenlik türü karışık tip iletkenliktir. Elektriksel iletkenliğin artmasının ana nedeni kristal örgüde oluşan örgü kusurlarıdır.

İyonik iletkenlik “Katyon İyonik İletkenliği” ve “Anyon İyonik İletkenliği” olarak iki grupta 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 2.10).



Şekil 2.10. 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 2.11).



Şekil 2.11. SOFC (Katı Oksit Yakıt Hücresi).

SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) birçok bakımdan PEM (Proton Exchange Membrane) yakıt hücresine göre üstün yanları vardır. Bunlardan bazıları şunlardır;

- SOFC tipi enerji kaynaklarının verimi PEM enerji kaynağına göre daha fazladır (Tablo 2.3).
- PEM yakıt hücrelerinde sadece H_2 kullanılabilirken, SOFC de H_2 yanında doğal gaz, metan, etil alkol ve diğer çoğu organik bileşikler yakıt olarak kullanılabilinmektedir.
- SOFC' lerin endüstriyel uygulaması daha kolaydır. Aynı zamanda mekanik ve termal stabilizasyonu PEM lere göre daha fazladır.
- SOFC' lerin endüstriyel uygulama alanları daha fazladır [33-37].

Tablo 2.3. Yakıt Pilleri.

Yakıt pili	Elektrolit	T_{işletim} (°C)	Verim%
Alkali Yakıt Pili	KOH	50-90	50-60
PEM	Polimer	50-125	50-60
Fosforik Asit Yakıt Pili	H ₃ PO ₄	180-210	55
Erimiş Karbonat Yakıt Pili	Lityum -Potasyum Karbonat	630-650	55-60
SOFC	ZrO ₂	900-1000	55-65
	Bi ₂ O ₃	500-700	60-70
Doğrudan Metanol Yakıt Pili	Polimer	50-120	30-40

2.5.2. Özdirencin Ölçülmesi

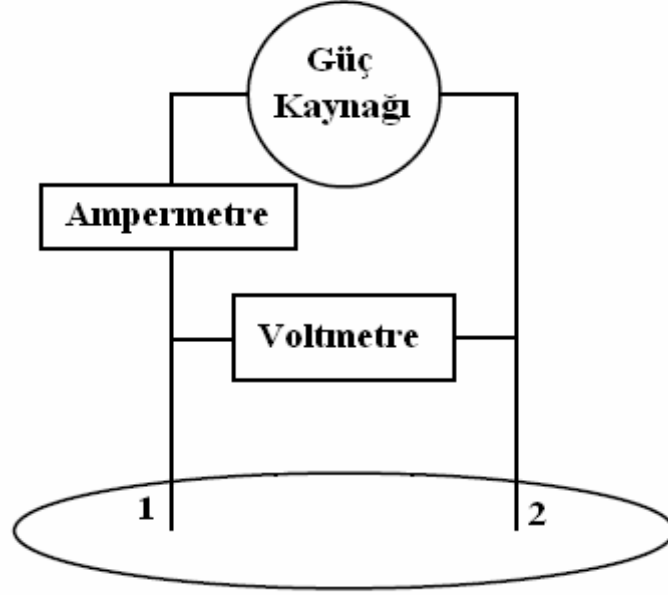
İletkenlik ve özdirenc (dirençlilik) bir malzemenin karakteristik özelliğidir. Bir numunenin elektriksel iletkenliğinin belirlenmesi için ölçülen voltaj ve akım şiddeti ile hesaplanan özdirenc değeri ile numunenin geometrik yapısı arasında bir ilişki vardır. Bu nedenle özdirencin hesaplanmasında kullanılan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

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

eşitliğine geometrik yapıya bağlı olan bir düzeltme faktörü (Resistivity Correction Factor) değeri ilave edilerek özdirenc 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 [26].

Malzemelerin özdirenclerinin 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 2.12. İki Nokta Elektriksel İletkenlik Ölçüm Tekniğinin Şematik Gösterimi.

İki metal iletken kontak tel ile yapılan bu ölçüm yöntemi iki nokta elektriksel iletkenlik ölçümü olarak adlandırılır (Şekil 2.12). Burada direncin belirlenebilmesi için V ve I değerinin doğrudan belirlenmesi yeterlidir. Bu yöntemle yapılan direnç belirleme ölçümünde elde edilen R değeri ileride de belirteceğimiz şartlara bağlı olarak en azından kontaktların direncini de içerir. Bu durumda elde edeceğimiz R direnci ve buna bağlı elde edilen ρ öz direnç değeri sadece numuneye ait olmayacaktır.

Direncin elde edilmesi numunenin öz direncini belirlenmesini sağlar. Homojen bir numunenin öz direnci belirlenmek istendiğinde malzemenin geometrik özelliklerini de içerir. Öz direnç ifadesi aşağıdaki şekilde verilebilir [38].

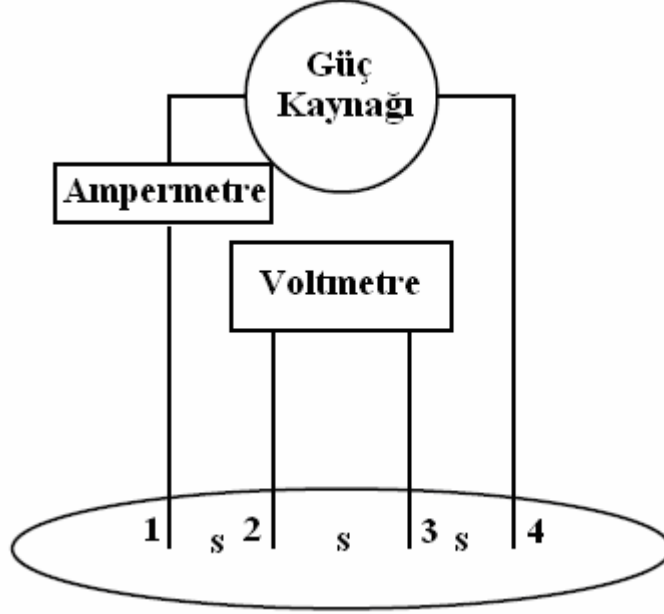
$$\rho = \frac{V}{I} \cdot G \quad (2.6)$$

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

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

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

Bu amaçla kurulan düzende kontaklardan ikisi numune üzerinden akan akımı ölçmek için, ikisi ise herhangi iki nokta arasındaki potansiyel farkı ölçmek için kullanılır (Şekil 2.13). Şekil 2.13'te görüldüğü gibi 1.ve 4. problemlerden akım ve 2.ve 3. problemlerden ise potansiyel fark ayrı ayrı ölçüldüğü için İki nokta iletkenlik ölçüm tekniğindeki gibi kontak dirençleri ölçüme doğrudan dâhil olmaz. Yine bu sistemde de kontak direnci söz konusudur ama ölçümün sonucunu çok az etkileyeceğinden ihmal edilebilir.



Şekil 2.13.Dört Nokta D.C. Elektriksel İletkenlik Ölçüm Tekniğinin Şematik Gösterimi.

Bu ölçüm tekniğinde öz direnç denklemi yukarıda verilenden farklı olmamakla beraber (2.7) denklemindeki gibidir.

$$\rho = \frac{V_{23}}{I_{14}} \cdot G \quad (2.7)$$

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 2.13). Böyle bir ölçüm düzeneğinde yukarıda yer alan ρ öz direnç 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.

2.5.3. Bi_2O_3 ve Polimorflarında İyonik İletkenlik

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

β , γ , δ fazlarında iletkenlik baskın olarak iyoniktir. Oksijen iyonları mobil yük taşıyıcılarıdır. Oksijen örgü kusuru içeren δ -Bi₂O₃ fazının iyonik iletkenliği diğer üç fazdan daha yüksektir. α -fazı baskın olarak 400-729°C arasında elektronik iletkenlik gösterir ve yüklü boşluklar (holler) ana yük taşıyıcılarıdır. Saf β -Bi₂O₃ fazının yüksek sıcaklıkta hızlı iyonik iletkenlik gösterdiği daha önce Harwig ve Gerards (1979) tarafından belirlenmiştir. δ -Bi₂O₃ ortalama bir basınç altında elektron yoğunluğu, boşluk (hole) yoğunluğundan daha küçüktür ve ayrıca bu fazda p-tipi elektronik iletkenlik daha baskındır. δ -Bi₂O₃ karışık iletkenlik gösterir ancak yüksek sıcaklıkta oksijen iyonları en büyük yük taşıyıcılarıdır. δ -Bi₂O₃ genel formülü Bi³⁺O_{1,5}□_{0,5} şeklindedir ve yapısında %25 oranında O²⁻ örgü boşluğu içerir. Bi₂O₃ içerisine yapılan katkıdan dolayı kristal yapıda meydana gelen oksijen kusurları, her üç faz da oksijen anyon iyonik elektriksel iletkenlik oluşumuna yol açar. Bundan dolayı Bi₂O₃ polimorfları olan β -Bi₂O₃ (tetragonal), γ -Bi₂O₃ (bcc) ve δ -Bi₂O₃ (fcc) fazları O²⁻ iyonik elektriksel iletkenliği gösterir. Polimorflarda gözlenen bu özellik iletkenlik ölçümü ile karakterize edilebilir. Elektriksel iletkenlik kristal yapıdaki O²⁻ anyonu boşluk konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlı olarak değişir. O²⁻ boşluk konsantrasyonunu ise katkı maddesinin cinsi ve stokiometrik katkı miktarı etkiler. Genellikle katkı maddesinin miktarı arttıkça kristaldeki örgü kusuru ve boşluk konsantrasyonu artacağından iletkenliğin artması beklenir. Aynı zamanda tanecik boyutları ve ortamın O₂ kısmi basıncı da elektriksel iletkenlik üzerinde rol oynamaktadır [2,11,19,21,24,25,33,35,39-54].

Bi₂O₃ 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 genellikle artırmaz. Sıcaklığın artmasıyla iletkenliğin artması, sıcaklıkla artan iyonik mobilite ile ilgilidir. Düşük sıcaklıkta kristal yapıda oksijen boşluklarının var olmasına rağmen (200°C altında) anyonların termal enerjisi O²⁻ örgü boşluklarına geçiş yapabilmeleri için yeterince yüksek değildir. Diğer taraftan sıcaklığa bağlı mobilite (2.8) denklemi ile tanımlanır.

$$\mu = (Dze) / kT \quad (2.8)$$

Burada D ; O²⁻ difüzyon katsayısı , e ; elektronun yükü, z ; mobil tanecik yükü, T ; mutlak sıcaklık, k ; Boltzman sabiti' dir.

Difüzyon katsayısı (D) ise;

$$D = D_0 e^{(-E_m/kT)} \quad (2.9)$$

formülü ile tanımlanır. Burada D_0 ; exponensiyal terim , E_m ; difüzyon aktivasyon enerjisi'dir.

Mobilite ve yük taşıyıcı konsantrasyonuna bağlı elektriksel iletkenlik ise (2.10) deklemini ile tanımlanır.

$$\sigma_T = 2ne\mu \quad (2.10)$$

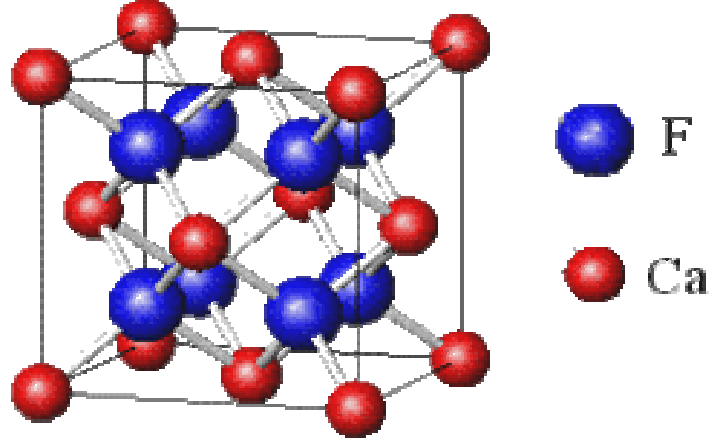
Burada σ_T ; toplam elektriksel iletkenlik, n ; yük taşıyıcı konsantrasyonu, μ ; mobilite ,difüzyon hızı

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 [21].

Bi_2O_3 katı elektrolitine benzer şekilde diğer elektrolitler ile ilgili bilimsel araştırma çalışmaları uzunca bir süreden beri devam etmektedir. Bu katı elektrolitlere örnek olarak ZrO_2 veya CeO_2 katı elektrolitleri verilebilir. Ancak elektriksel iletkenlik derecesi bakımından, Bi_2O_3 tabanlı katı elektrolitler benzer diğer katı elektrolitlere göre daha üstün özelliklere sahip olduğu bilinmektedir. Bu yüzden Bi_2O_3 tabanlı katı elektrolitler üzerindeki çalışmalar yoğunca devam etmektedir. Araştırmaların daha çok Bi_2O_3 ' in elektriksel iletkenliğini iyileştirmeye (düşük sıcaklıkta yüksek iyonik iletkenlik) doğrultusunda olduğu göze çarpmaktadır. Bunun temel nedeni ise yüksek verimli enerji üretebilen SOFC sistemlerinin fabrikasyonu içindir [54-59].

Bi_2O_3 fazlarına ait O^{2-} iyonlarının göstermiş olduğu iyonik iletkenlikte üç farklı model kabul görmektedir. Bunlar Sillen, Gattow ve Willis modelleridir. $\delta-Bi_2O_3$ *fcc* örgü yapısı bakımından Florit tipi (CaF_2) yapının bozulmuş biçimi ile aynıdır. Tetragonal $\beta-Bi_2O_3$ ise kristal örgüsü bakımından, $\delta-Bi_2O_3$ örgüsüne çok yakın benzerlik gösterir. İki örgü arasındaki tek fark tetragonal yapıda $\langle 111 \rangle_F$ doğrultularındaki atomik pozisyonlarda $s=0,002$ birimlik bir sapmanın var oluşudur. Çok az incelenmiş olmasına karşılık tetragonal yapıda yapıtaşlarının düzeni *fcc* $\delta-Bi_2O_3$ benzerliğinden yararlanılarak açıklanır. Florit yapı, katı oksit elektrolit sınıfının en fazla çalışılan ve

bilinen yapısıdır [14,15,19,25,49,60]. Florit yapıda tüm örgü noktaları doludur ve kübiktir. Bozulmuş Florit yapının alt örgüsünde ise (düzlemler arası boşluklar, örgü noktaları) bazı noktalar boştur ve örgüde iyon eksikliğinden ileri gelen kusur vardır. Aşağıda görülen Florit yapıda köşelerde ve yüzeylerde toplam 4 adet Ca^{2+} iyonu, tetragonal boşlukta ise 8 adet F^- iyonu yer alır.

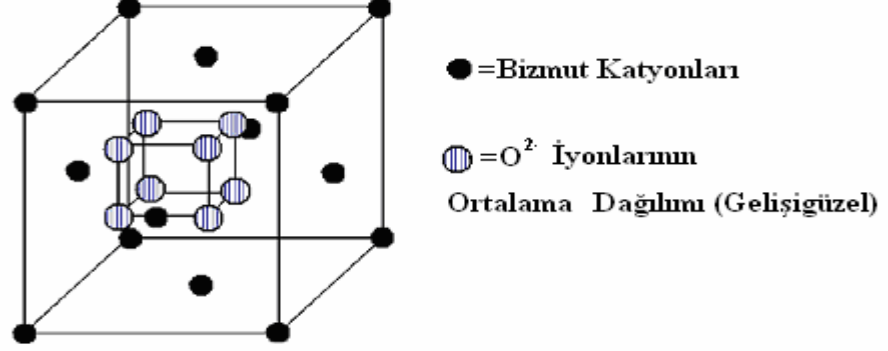


Şekil 2.14. Florit (CaF_2) Yapı Modeli.

Florit (CaF_2) yapı modeli Bi_2O_3 için düşünüldüğünde ise bu yapının yine köşelerinde ve yüzeylerinde toplam 8 adet Bi^{3+} iyonlarını yerleşmesine karşılık 8 tane tetrahedral boşluğa 6 adet O^{2-} iyonu yerleşmiştir. 2 adet örgü noktası (tetrahedral) ise boştur. Bu yapı bozuk Florit yapı olarak adlandırılır. Alt-örgüdeki oksijen iyonlarının yerleşimleri bakımından kristal örgü yapısını açıklayan birkaç model günümüzde hala tartışılmaktadır. Bunlardan önemli bazıları; Sillen, Gattow ve Willis modelleridir. Bu modellerden hangisinin en geçerli olduğu ile ilgili kesin bir kanıt 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 [2,3,14,60-62].

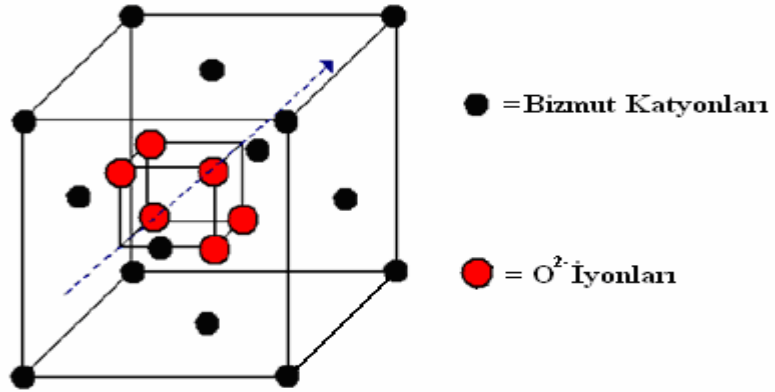
Şekil 2.15’de görülen Gattow modelinde O^{2-} iyonlarının yer aldığı her bir anyon altörgü noktaları 8c olarak adlandırılan tetrahedral örgü noktalarıdır. Bu tetrahedral noktaların %75’i eşdeğer olasılıkla ve rast gele O^{2-} iyonları tarafından doldurulmuş, %25’i ise boş O^{2-} iyonu noktalarıdır. Bunu sonucunda yapının 8c örgü noktalarında örgü kusuru

bulunur. Gattow modeli oksijen alt örgüsünün düzensiz(disorder) olduğunu belirtir ve yüksek iyonik iletkenliğin nedenini de açıklanmasını sağlar [53,62].



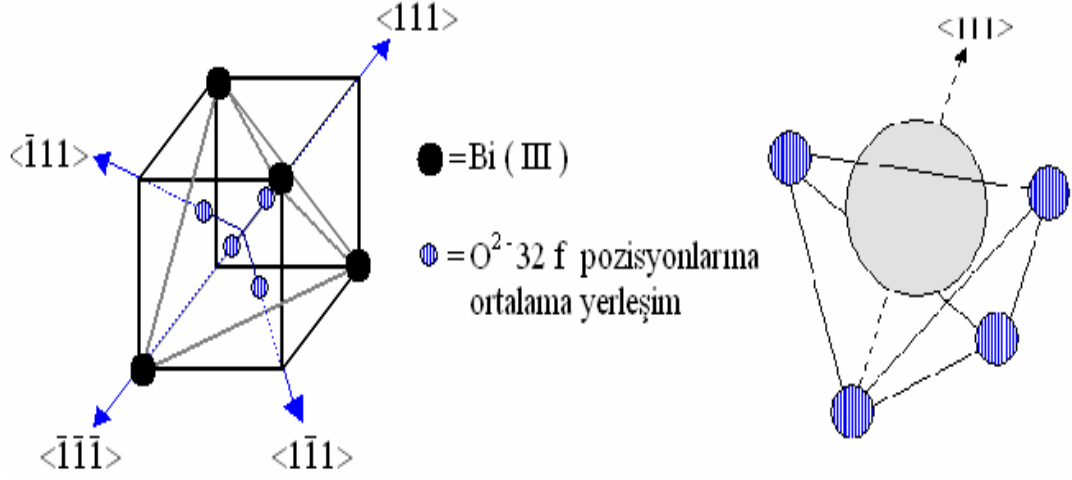
Şekil 2.15. Gattow Modeli'ne Göre Bi₂O₃'ün Bozuk Florit Tipi Kristal Yapısı.

Şekil 2.16'de Görülen Sillen modelinde ise aynı atom düzeni geçerlidir. Ancak O²⁻ iyonlarının rast gele değil de sabit belirli noktalarda bulunduğu, oksijen alt örgüsünün <111>_F doğrultusunda ve düzenli olduğunu öne sürer. Bu durum yüksek sıcaklıkta düzensiz örgü haline geçişini ve iyonik iletkenliğin artışı açıklamada yetersiz kalır [62].



Şekil 2.16. Sillen Modeli'ne Göre Bi₂O₃'ün Bozuk Florit Tipi Kristal Yapısı.

Şekil.2.17'deki Willis Modelinde ise oksijen iyonları kristal yapı içerisinde 32f olarak tarif edilen boşluklardan hareket ederek yapı içerisinde iletir. Kısaca tüm bu modellerde oksijen boşluklarının yeri ve iletkenliğin yönü farklı bir şekilde modellenmiştir.



Şekil 2.17. Willis Modeli'ne Göre Bi₂O₃'ün Bozuk Florit Tipi Kristal Yapısı.

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

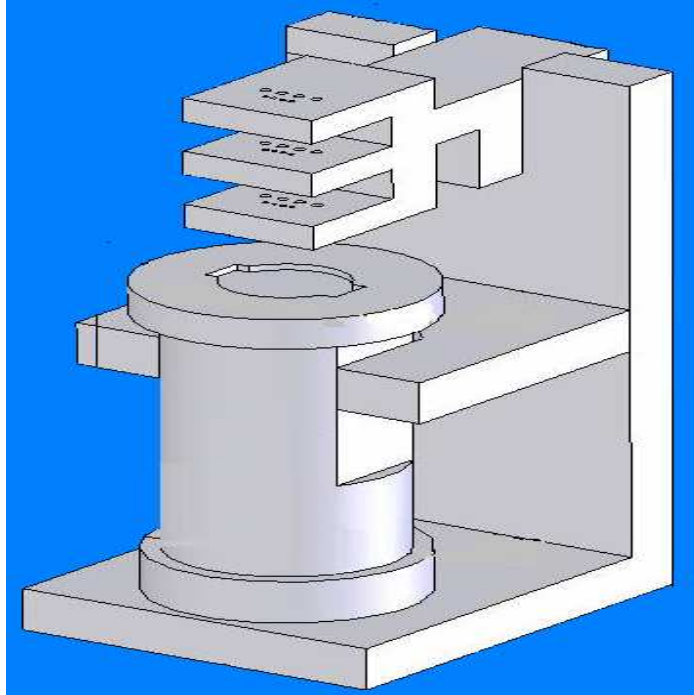
Tb₄O₇ katkılanarak elde edilmiş γ -Bi₂O₃ ve δ -Bi₂O₃ toz numunelerin elektriksel iletkenlikleri four-probe DC iletkenlik ölçüm tekniği ile ölçüldü. Bütün ölçüm DAQ (Data Acquisition) kontrol sistemi ile yapıldı. Bu sistem PC, IEEE-488.2 Bus, Interface kart, scanner kartlı multimetre, programlanabilir 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 örnekler 5 ton basınç altında pres makinesi ile preslenerek, 13 mm çapında ve yaklaşık 1 mm kalınlığında palet örnekler haline getirildi. Bu işlem Şekil 2.18'deki Specac marka pres makinası ile gerçekleştirildi. Paletler 48 s ve 550 °C sıcaklıkta kül fırında sinterlendi. Sinterleme işlemi tabletleri sertleştirmek ve grain oluşumunu sağlamak için yapıldı. İletkenlik ölçümleri sırasında paletler üzerine yaklaşık 0,6 mm çaplı platin teller numunenin dört ayrı noktasına temas ettirilerek direkt kontak yapmaları sağlandı.

Bu tabletler daha sonra iletkenlik ölçümü için özel olarak tasarladığımız Şekil 2.19'de gösterilen yüksek ısıya dayanıklı (1200°C) ve yüksek sıcaklıkta iletkenlik göstermeyen alüminadan yapılmış iletkenlik ölçüm kitine yerleştirdi.



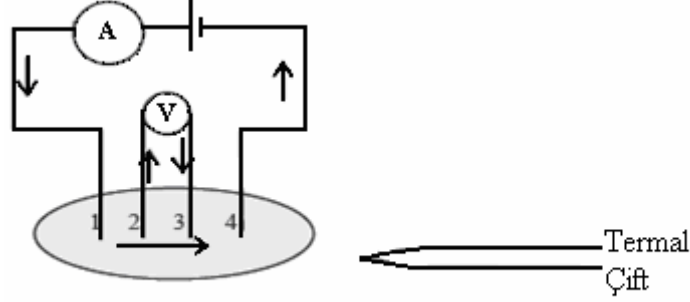
Şekil 2.18. Hidrolik Pres Makinesi.



Şekil 2.19. 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 [63]. Dört nokta d.c. elektriksel iletkenlik

ölçüm tekniği çalışma prensibi Şekil 2.20’te gösterilmektedir.



Şekil 2.20. Dört Nokta D.C. Elektriksel İletkenlik Ölçüm Tekniği Çalışma Prensibi.

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

$$\sigma_T = \frac{I}{V} \cdot \frac{1}{G} \quad (2.11)$$

Burada I; Numuneden Geçen Akım (A), V; Numune Üzerinde Gözlenen Potansiyel Fark (V), G; Geometrik Düzeltme Faktörü (cm),

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

2.6. Aktivasyon Enerjilerinin Hesaplanması

Elektronlar ve anyonlar negatif yük, elektron boşlukları ve katyonlar ise pozitif yük taşıyıcılarıdır. Bu yük taşıyıcılara ait iletkenlik denklemi (2.12) denklemindeki Arrhenius eşitliği ile verilir [33,54,64,65].

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{\frac{-E_a}{R.T}} \quad (k_B=R/N_A) \quad (2.12)$$

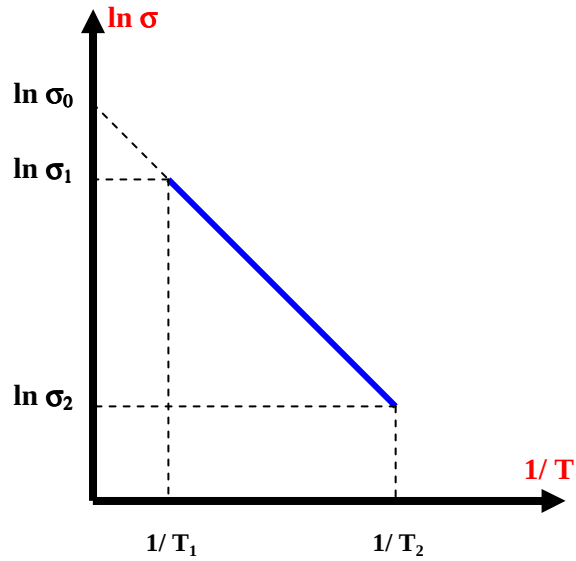
Burada σ iletkenlik σ_0 0 Kelvin'deki iletkenlik değeridir. İletkenlik denklemindeki R ideal gaz sabiti olup değeri $8,63 \times 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{atom}^{-1}$ dir. Yine iletkenlik denklemindeki E_a gösterimi aktivasyon enerjisi olarak tanımlanır. Bu iletkenlik mekanizmasında 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 denkleminde aktivasyon enerjisi belirlenebilir [21,64,65].

$$\ln(\sigma) = -\left(\frac{E_a}{R}\right) \cdot \frac{1}{T} + \ln \sigma_0 \quad (2.13)$$

denklemini düzenlenirse;

$$\ln\left(\frac{\sigma_1}{\sigma_2}\right) = -\left(\frac{E_a}{R}\right) \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \quad (2.14)$$

elde edilir. Bu denklemindeki iletkenlik değişimi deneysel metotlarla elde edilir. Elde edilecek verilerle çizilecek $\left(\ln(\sigma) - \frac{1}{T}\right)$ grafiği Şekil 2.21'deki gibidir.

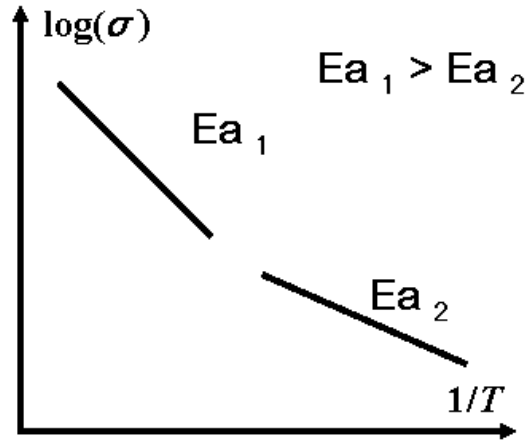


Sekil 2.21. $\left(\ln(\sigma) - \frac{1}{T}\right)$ Grafiği.

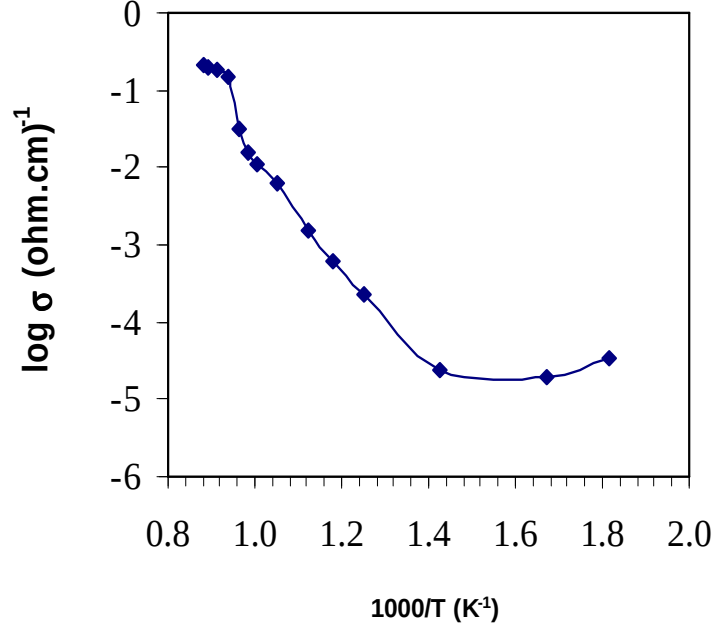
Bu hesaplama da T_1 ve T_2 sıcaklıkları mutlak (K) sıcaklık cinsinden olup numunenin ölçülen sıcaklık aralığıdır. σ_1 ve σ_2 ise bu sıcaklık değerlerine ait iletkenlik miktarlarıdır. İletkenlik ise genellikle $(\Omega.cm)^{-1}$ birimi ile verilir. Elde edilen aktivasyon enerjisi değeri eV cinsindendir.

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.

Oksijen iyonik iletkenliğine sahip malzemelerin Arrhenius eğrilerine ait yapılan çalışmalarda, bu malzemelerin Arrhenius eğrilerinin iki bölgesi olduğu yaygın olarak bilinen davranıştır [2,24,26,46]. 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 olduğu bu sıcaklık civarında faz dönüşümünün gerçekleştiği bildirilmiştir. Bu durum Şekil 2.22 ve Şekil 2.23'deki grafiklerde gösterilebilir.



Şekil 2.22. İki Bölge $\left(\ln(\sigma) - \frac{1}{T} \right)$ Grafiği.



Şekil 2.23. % 10 Mol Tb₄O₇ Katkılı δ -Bi₂O₃'in (750 °C, 48saat) Elektriksel İletkenliği.

2.7. Termal Analiz

2.7.1. 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 2.4 de bir arada görülmektedir.

Tablo 2.4. 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

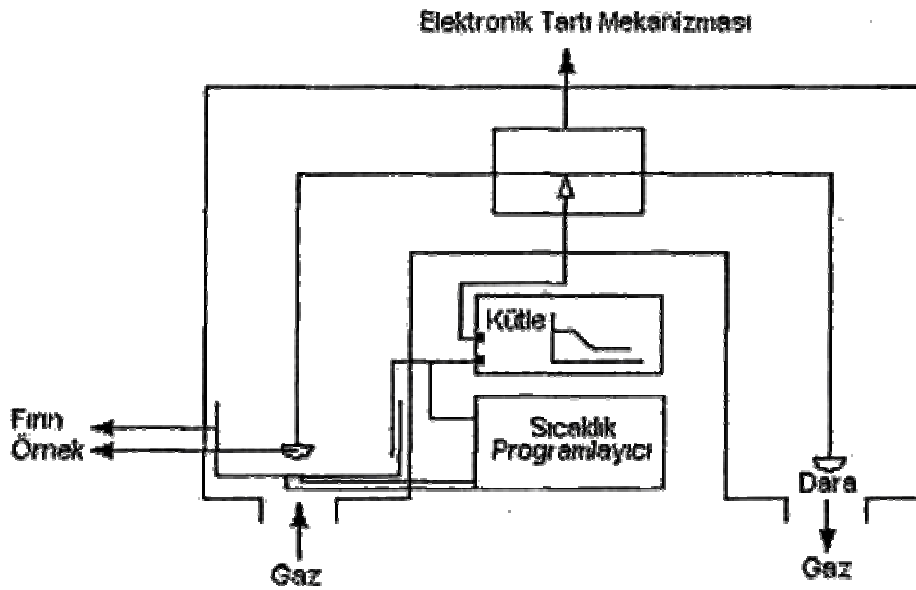
Tablo 2.4. ün devamı.

Optik Özellikler	Termooptometri veya Termomikroskopi	
Magnetik Özellikler	Termomagnetometri	TM
Elektriksel Özellikler	Termoelektrometri	
Akustik Özellikler	Termosonometri ve Termoakustometri	TS
Radyoaktif Gaz Yayılımı	Çıkan Gaz Termal Analizi	ETA
Tanecik Yayılımı	Termopartikül Analiz	TPA

Bahsedilen bu yöntemlerle ilgili araçlar “Yayılan Gaz Analiz Aletine (Evolved Gas Analyser. EGA) bağlanarak aynı anda örnek maddenin birkaç özelliği birden incelenebilmektedir [66].

2.7.2. Termogravimetri (TG)

Termogravimetri Yöntemi, örnek maddenin kütesinin sıcaklıkla değişiminin, termik terazi kullanılarak ölçülmesi tekniğine dayanır. Alet, sıcaklık kontrol ünitesi, fırın, ve uygun bir elektronik mikro terazinin bileşiminden oluşur. Terazî kısmı, istenilen gaz atmosferinde çalışılacak şekilde düzenlenebilir (Şekil 2.24).

**Şekil 2.24.** Termik Terazî 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 $1400\text{ }^{\circ}\text{C/dak}$ üzerinde sıcaklık elde edilebilir. Isıtma hızı $1000\text{ }^{\circ}\text{C/dak}$ ’dır ve sıcaklık $\pm 0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ hassasiyetle kontrol edilebilir [67,68].

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 [69]. Kullanılan taşıyıcı gazın yoğun olması halinde, yüksek sıcaklıkta, yüksek basınç, sıcak bölge üzerinde gürültü oluşturunca etki yapar. Gazın akış hızının değiştirilmesi gürültü düzeyini çok fazla değiştirmez; fakat ağırlığın sıfırlanmasını değiştirebilir. Gürültü düzeyi, yoğunluğu daha az gazlar, örneğin helyum kullanılarak da azaltılabilir.

Örnek kabı küçük ve inert materyalden yapılmalıdır. Buna rağmen, Platin kaplar bazı tepkimelerde katalizör görevi yapabilir. Örnekler, örnek kaplarına homojen olarak koyulmalıdır. Aksi halde örnek, sıcaklığa bağlı olarak farklı davranışlar gösterebilir. Yüzeyin pürüzlü oluşu çok farklı sonuçlar elde edilmesine neden olabilir. Örneğin, bir katının tek kristali ile aynı katının toz halinin sıcaklığa karşı davranışları çok farklıdır. Bu fiziki farklılık, maddenin kimyasal etkinliğini de değiştirebilir.

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

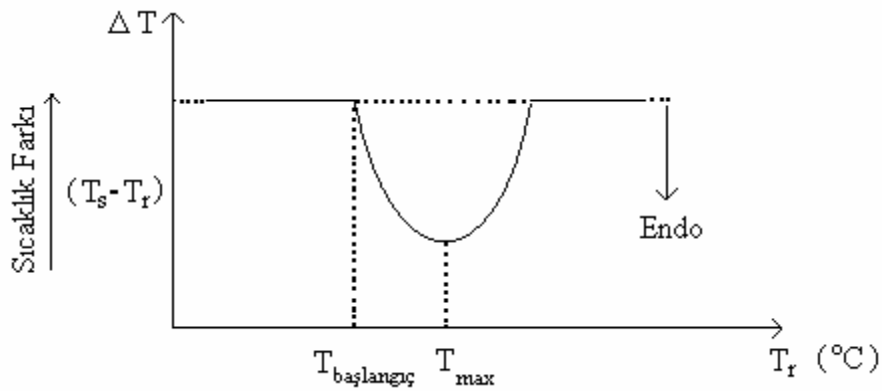
Örnek sıcaklığı (T_s), genellikle fırın sıcaklığından (T_f) daha düşüktür. Isı transferindeki gecikme ($T_f - T_s$), operasyon koşullarına bağlı olarak 30°C kadar olabilir. Operasyonun, vakumda, hızlı gaz akışında veya yüksek ısıtma hızında yapılması halinde gecikme gözlenir. Sıcaklık ölçümü genellikle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

edicileri kullanılır. Sıcaklık sensörleri ya Platin rezistanslı termometre ya da termal çiftlerdir. Isıtma hızı dakikada derece olarak verilir (10 °C/dak gibi).

2.7.3. 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 2.25). 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 [70].



Şekil 2.25. DTA Eğrisi.

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

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.

Faz dönüşüm sıcaklıklarını belirlemek için Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde bulunan DIAMOND TG/DTA-PERKIN ALMER Marka TG-DTA kullanıldı.

3 BÖLÜM

KULLANILAN KİMYASALLAR

3.1. Başlangıç Maddeleri

3.1.1. Bizmut (Bi)

Periyodik tablonun 5A grubundaki azot ailesinin en metalsi ve en az bulunan elementidir. Bizmut, bütün metaller içinde en diyamagnetiktir (en güç mıknatıslanan) ve civadan sonra ısı iletkenliği en düşük olanıdır. Parlak, kaba kristalli ve gevrek bir metaldir; çok sert olmamakla birlikte oldukça dövülgendir. Bizmutu 1450'de Alman keşişi Basil Valentine tanımlamıştır [71].

Bizmut kristali Şekil 3.1'de gösterilmektedir.



Şekil 3.1. Bizmut Kristalinin Görünümü.

Doğada genellikle serbest (element halinde), bazen de bizmut sülfür (Bi_2S_3) ve bizmut oksit (Bi_2O_3) gibi bileşikler halinde bulunan bizmut, çoğu kez kalay, kurşun ve bakır cevherleriyle bir aradadır ve bu cevherlerin arıtımı sırasında bir yan ürün olarak ayrılır. Oksitini karbonla indirgeyerek ya da bileşimdeki kükürt'ü gidermek üzere sülfürünü

odun kömürü ve demir eşliğinde kavurarak da katışıksız bizmut metali elde edilebilir [71].

Bizmut oda sıcaklığında havada kararmaz, ama ısıtıldığı zaman yüzeyinde, öbür metal oksitlerine benzemeyen kahverengimsi sarı renkte bir oksit katmanı oluşur. Kızıl kor sıcaklığında su buharıyla tepkimeye giren, buna karşılık havasız ortamda soğuk sudan etkilenmeyen, kükürt ve halojenlerle doğrudan birleşen bizmut hidroklorik asitten etkilenmez, sıcak sülfür asitten çok az etkilenir, ama seyreltik ya da derişik nitrik asitte hızla çözünür [71].

Antimon ve su gibi, bizmut da katılaştığı zaman hafifçe genişir; bu özelliği nedeniyle bizmut alaşımları, özellikle ince ayrıntılı metal döküm parçalarının üretimine elverişlidir.

Bizmut alaşımlarının ergime noktası düşük olduğundan, özel lehimlerde, otomatik püskürtme başlıklarında, yangın kapılarının otomatik açılma düzeneklerinde, sigortalarda, basınçlı gaz silindirlerinin güvenlik tapalarında ve çeşitli türden yangın detektörlerinde kullanılır. Bizmut fosfomolibdat ($\text{BiPMo}_{12}\text{O}_{40}$), propilen ve amonyağın havayla yükseltgenerek, akrilik liflerin, plastiklerin ve boyaların hammaddesine olan akrilonitrile dönüştürülmesinde kullanılan çok etkili bir katalizördür. Bizmut tuzları tıpta genellikle sindirim bozukluklarının tedavisinde, sindirim yollarının X ışınlarıyla incelenmesinde, deri yaralarının ve enfeksiyonlarının tedavisinde kullanılır. Bizmut oksiklorür (BiOCI), dudak boyaına, ojelere ve göz farlarına sedefli görünüm veren bir katkı maddesidir [71].

Bizmut'un periyodik, atomik, kimyasal ve fiziksel özellikleri aşağıdaki gibidir [71].

Periyodik Özellikler

Atom Numarası: 83

Grup: 15

Periyot: 6

Seri: Metal

Atomik Yapı

Atomik yarıçap: 1.63Å

Atomik Hacim: 21.3cm³/mol

Kovalent Yarıçap: 1.46Å

Kesit Alanı: 19barns ±2

Kristal yapısı: Rombohedral

Elektron konfigürasyonu: 1s² 2s²p⁶ 3s²p⁶d¹⁰ 4s²p⁶d¹⁰f¹⁴ 5s²p⁶d¹⁰ 6s²p³

Her Enerji Seviyesindeki Elektronlar: 2, 8, 18, 32, 18, 5

İyonik yarıçap: 1.03Å Dolduran Orbital:6p³

Elektron Sayıları: 83

Nötron Sayıları: 126

Proton Sayıları: 83

Valans elektronları: 6s²p³

Kimyasal Özellikler

İyonizasyon Potansiyeli:

- Birinci: 7.289

- İkinci: 16.687

- Üçüncü: 25.559

Valans Elektron Potansiyeli (-eV): 41.9

Fiziksel Özellikler

Ortalama atomik Kütle: 208.9804

Kaynama Noktası: 1837 K, 1564°C, 2847°F

Boyca Genleşme Katsayısı: 0.0000133cm/cm/°C (0°C)

İletkenlik:

- Elektrik: 0.00867 10⁶/cm Ω

- Isı: 0.0787 W/cmK

Yoğunluk: 9.75g/cc (300 K)

Niteliği: Hafif pembe renkli kırılğan beyaz bir metal

Sertlik: 94.2 MN m⁻²

Erime noktası:544.52K, 271.52°C, 520.74°F

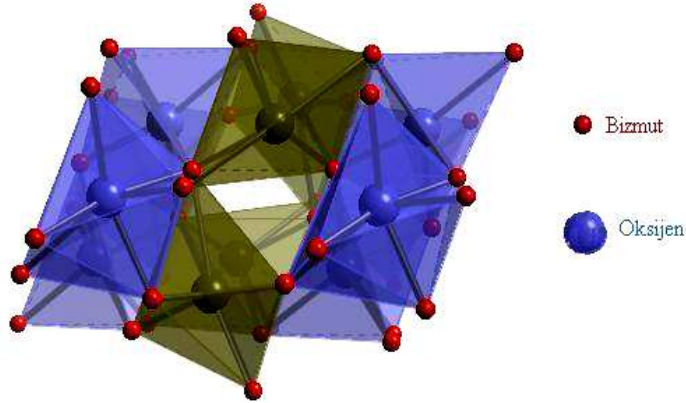
Molar Hacmi: 21.37 cm³/mol

Fiziki Hali (20°C - 1atm): Katı

Isınma Isısı: 0.12J/Gk

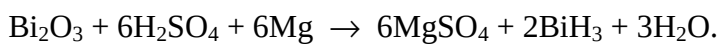
3.1.2. Bizmut (III) oksit (Bi_2O_3)

5A grubu olan bizmutun atom numarası 83 ve kütle numarası 208.980 birimdir. 6.periyotta bulunur; metalik özellik göstermektedir. Elektronik konfigürasyonu $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$ 'dir. Bizmut bileşiklerinde +3 ve +5 yükseltgenme basamaklarında bulunur. Metalik bizmut rombohedral kristaller oluşturur. Bu metal açık gri renkli, sert ve kırılgan olup, ısıyı çok az iletir. Erime noktası 544.5°C, kaynama noktası 1560°C ve 20°C 'deki yoğunluğu 9.80 g/cm³ 'tür. Saf Bi_2O_3 'tin oda sıcaklığındaki kristal yapısı Şekil 3.2'dedir [72].

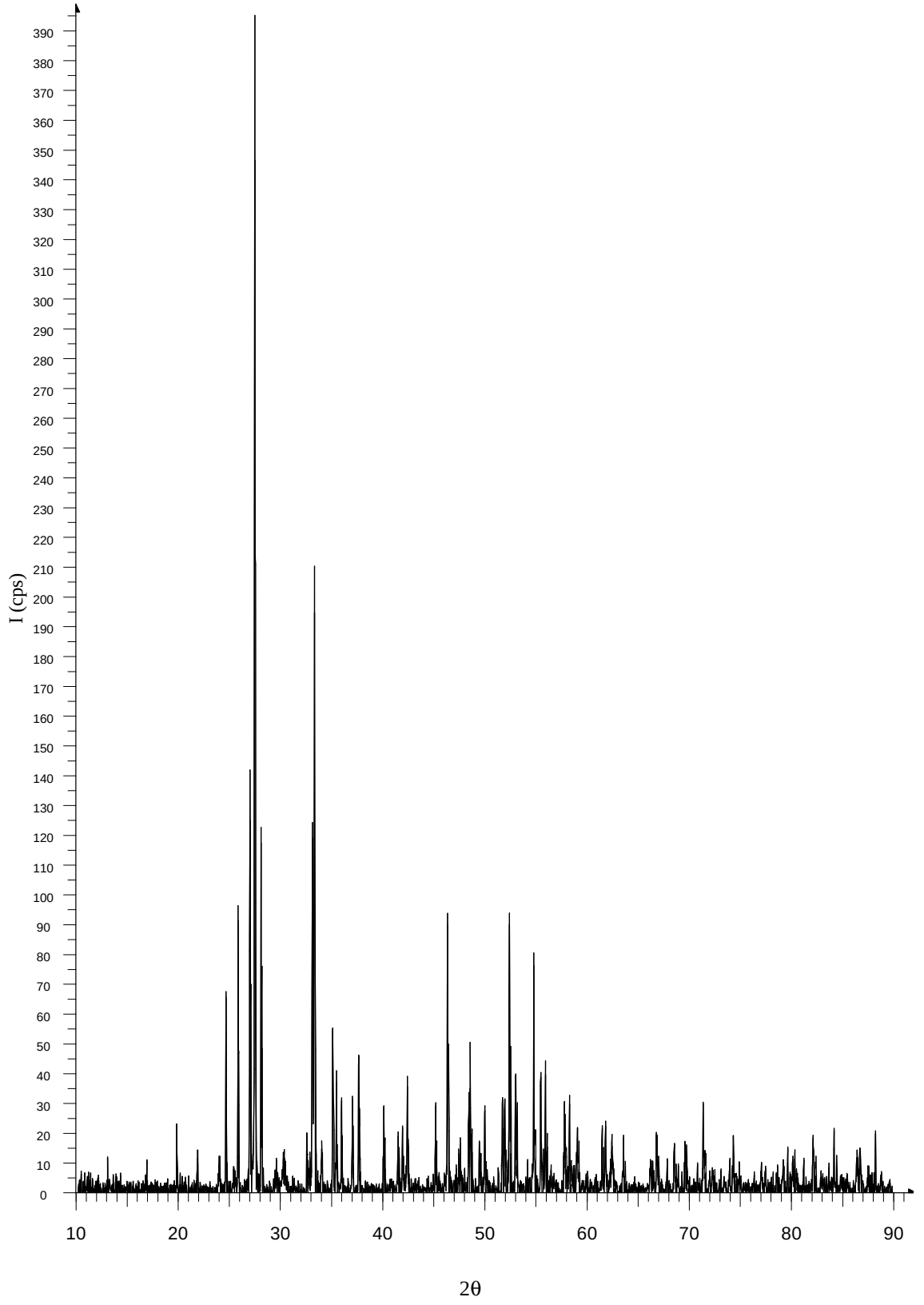


Şekil 3.2. Bi_2O_3 'tin Kristal Yapısı.

Bizmut doğada Bizmutinit (Bi_2S_3), Bizmit (Bi_2O_3) ve birde karbonatı olan Bizmutit $[(\text{BiO})_2\text{CO}_3]$ halinde bulunur. Bizmutun hidrojenli bileşiği BiH_3 'tür ve Bizmutin adını alır. Bizmutun metalik özelliği fazla olması nedeniyle BiH_3 kararsızdır. Aşağıdaki reaksiyonla elde edilir [73].



Çalışmada başlangıç maddesi olarak %99,99 saflıkta bizmut trioksit kullanıldı. Bizmut trioksit polimorf yapıda ve sarımsı bir tozdur. Zayıf bazik karakterli ve asitlerde iyi çözünür [72]. Bileşiğin erime noktası 825°C ve yoğunluğu 8,9 g/ml'dir. Saf bizmut trioksitin ölçülen XRD toz deseni Şekil 3.3'de görülmektedir.



Şekil 3.3. Saf Bi_2O_3 'in XRD Toz Deseni.

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

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

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

Pik No	h k l	d _{göz.}	I/I ₀	d _{hesp.}	Δd
1	-1 1 1	4.5160	2	4.4980	0.018
2	0 2 0	4.0960	4	4.0840	0.012
3	-1 0 2	3.6340	3	3.6220	0.012
4	0 0 2	3.4670	4	3.4560	0.011
5	1 1 1	3.3170	9	3.3060	0.011
6	-1 2 0	3.2630	100	3.2530	0.01
7	0 1 2	3.1920	6	3.1820	0.01
8	-2 1 1	2.7590	5	2.7520	0.007
9	1 2 1	2.7130	16	2.7070	0.006
10	2 0 0	2.6980	8	2.6910	0.007
11	0 2 2	2.6450	3	2.6380	0.007
12	-2 1 2	2.5650	8	2.5590	0.006
13	0 3 1	2.5380	3	2.5320	0.006
14	1 0 2	2.5030	2	2.4980	0.005
15	1 3 0	2.4340	7	2.4290	0.005
16	1 1 2	2.1394	5	2.3830	-0.2436
17	-2 2 0	2.2510	3	2.2470	0.004
18	-1 3 0	2.1790	3	2.1760	0.003
19	1 2 2	2.1340	3	2.1310	0.003
20	0 2 3	2.0100	3	2.0070	0.003
21	0 4 1	1.9610	27	1.9580	0.003
22	0 4 1	1.9120	4	1.9090	0.003
23	-1 0 4	1.8750	5	1.8720	0.003
24	1 1 3	1.8250	1	1.8230	0.029
25	2 1 2	1.7670	3	1.7650	0.002
26	3 2 -2	1.7480	8	1.7450	0.003
27	2 3 1	1.7270	6	1.7250	0.002

Tablo 3.1. in devamı.

28	2 4 -1	1.6760	18	1.6740	0.002
29	2 2 2	1.6550	3	1.6530	0.002
30	3 2 0	1.6440	4	1.6420	0.002
31	0 2 4	1.5930	4	1.5910	0.002
32	3 1 1	1.5640	3	1.5620	0.002
33	3 4 -3	1.5090	3	1.5070	0.002
34	3 3 -3	1.5010	3	1.4990	0.002
35	1 5 1	1.4900	3	1.4880	0.002
36	2 1 3	1.4640	3	1.4620	0.002
37	4 1 -1	1.4100	3	1.4080	0.002
38	2 2 3	1.3980	4	1.3970	0.001
39	1 5 -3	1.3690	5	1.3670	0.002
40	0 6 0	1.3620	5	1.3610	0.001
41	3 4 0	1.3490	4	1.3480	0.001
42	1 6 -1	1.3210	7	1.3200	0.001
43	1 6 -2	1.2750	3	1.2740	0.001
44	1 1 5	1.2160	4	1.2150	0.001
45	3 5 -3	1.2100	1	1.2090	0.001
46	1 6 -3	1.1960	2	1.1950	0.001
47	4 4 -3	1.1730	5	1.1720	0.001
48	4 4 -4	1.1250	2	1.1240	0.001

Birim Hücre Parametreleri:Gözlenen değerler :

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

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

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

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

$$V=330.010 [\text{\AA}]$$

$$\Delta\Theta=0.039 \pm [\text{\AA}]$$

Literatür değerleri :[12,15,25]

$$a=5.850 [\text{\AA}]$$

$$b=8.166 [\text{\AA}]$$

$$c=7.150 [\text{\AA}]$$

$$\beta=112.940 [\text{\AA}]$$

$$V=330.39 [\text{\AA}]$$

3.1.3. Terbiyum (Tb)

Terbiyum ‘Tb’ sembolüyle gösterilen nadir toprak metallere bir elementtir. Metalik terbiyum gümüş beyazı renktedir. Ancak havada oksitlenerek kararır. Tabiatta bolluk bakımından nâdir toprak metallere en az bulunanıdır. Nâdir toprak metalleri

minerallerinde bulunur fakat toryum kaynağı olan monazit kumlarından yan ürün olarak elde edilir[75].

Atom numarası 65, atom ağırlığı 158,925, erime noktası 1360°C ve kaynama noktası 3041°C'dir. Elektron düzeni (Xe) 4f⁹ 6s² dir. Bileşiklerinde hem +4 hem de +3 değerlikli olabilir[75].

Terbiyum kristali Şekil 3.4'de gösterilmektedir.



Şekil 3.4. Terbiyum kristalinin görünümü.

Periyodik Özellikler

Atom Numarası: 65

Periyot: 6

Element Serisi: Lantanitler

Blok: f bloğu

Fiziksel Özellikler

Maddenin Hali: Katı

Yoğunluk: 8.23 g/cm³

Ergime Noktası: 1629 K (1356°C, 2473°F)

Kaynama Noktası: 3503 K (3230°C, 5846°F)

Atom özellikleri

Atom Ağırlığı: 158.92535 g/mol

Kristal Yapısı: hexagonal

Elektronegatifliği: 1.10

Atom Yarıçapı: 175 pm

Elektron Dizilimi: [Xe] 4f⁹ 6s²

Enerji Seviyesi Başına Elektronlar: 2, 8, 18, 27, 8, 2

Protonlar: 65

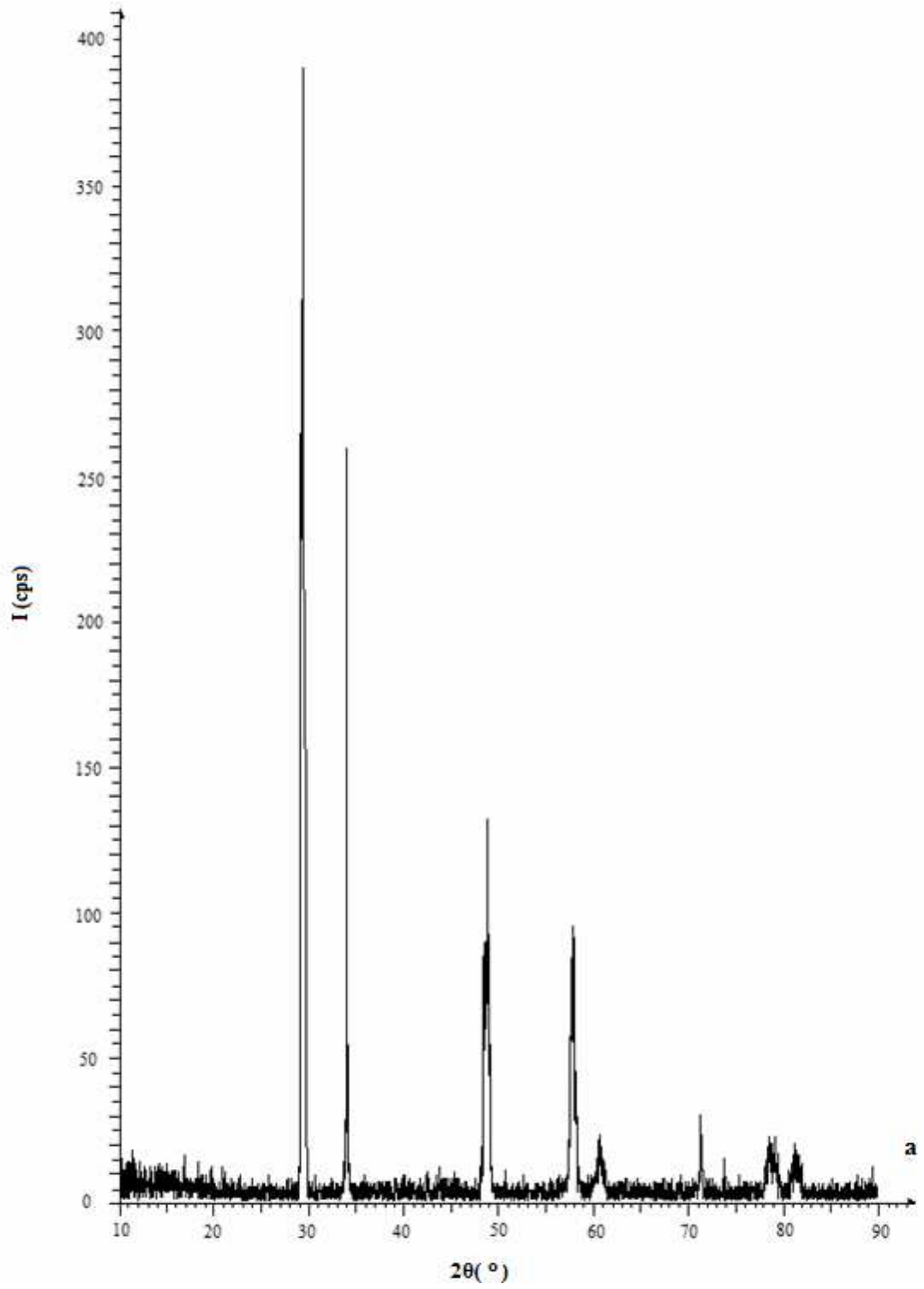
Nötronlar: 94

3.1.4. Terbiyum (III, IV) oksit (terbiyum peroksit), (Tb₄O₇)

% 99.999 analitik saflıktaki kahverengi-siyah renklidir. Nem tutucu özelliğe sahiptir ve suda çözünmez. Molekül ağırlığı 747,697 g/cm³, yoğunluğu 7,3 g/cm³'dür. Erime ve kaynama noktası yoktur, yüksek sıcaklıklarda terbiyum (III) oksit' e bozunur. Sıcak asit ve bazlarla terbiyum (III) tuzu vermek üzere reaksiyona girer [74].



Saf Tb₄O₇' in XRD toz deseni ve verileri Şekil 3.5. ve Tablo 3.2.'de verilmektedir.



Şekil 3.5. Saf Tb_4O_7 'in XRD Toz Deseni.

Tablo 3.2. Saf Tb₄O₇'in XRD Toz Deseni Verileri.

Pik No	h k l	d _{göz.}	I/I _o	d _{hesp.}	delta d
1	1 1 1	3.05407	100	3.0528	0.00127
2	2 0 0	2.64426	79.3426	2.6438	0.00046
3	2 2 0	1.86902	35.5335	1.86945	-0.00043
4	3 1 1	1.59536	21.4839	1.59427	0.00109
5	2 2 2	1.52545	5.53709	1.5264	-0.00095
6	4 0 0	1.32180	8.19337	1.3219	-0.0001
7	0 0 0	1.21487	4.39992	-1	-1
8	0 0 0	1.20901	4.10263	-1	-1
9	4 2 0	1.18245	5.12564	1.18234	0.00011

Gözlenen değerler

a=5.28 pm

V= 147.10³ pmLiteratür Değerleri [30]

a=5.29 pm

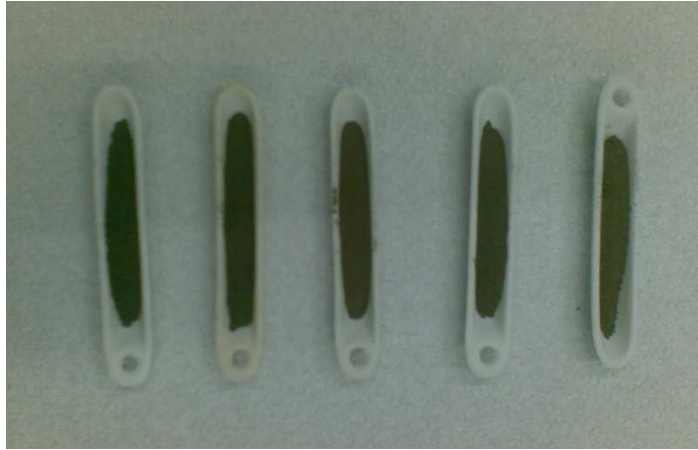
V=148.10³**3.2. Karışımların Hazırlanması**

% 99.999 analitik saflıkta, bileşim oranı %10–%25 mol aralığında değişen oranlarda Tb₄O₇ ve bileşim oranı %75–%90 mol aralığında değişen Bi₂O₃ katı karışımları uygun stokiyometrik miktarlarda tartılarak Şekil 3.6'da gösterilen agat havan içinde homojen bir karışım elde edilecek şekilde öğütülerek hazırlandı. %10,%15,%17,%20,%22,%25 mol Tb₄O₇ katkılanmış Bi₂O₃ sisteminde katı hal reaksiyonları sırasıyla 600 °C, 700 °C, 750 °C, 800 °C, 850 °C' de 24,48 ve 72 saat olarak ayrı ayrı ısı işlem uygulandı. Bu karışımların fırınlamadan önce ve sonra tartımları yapılarak kütlelerindeki değişimler gözlemlendi.



Şekil 3.6. Agat Havan.

Isıl işlemler sonunda numunelerde Şekil 3.7 ve Şekil 3.8 de görülen renk değişikliği meydana geldi.



Şekil 3.7. Numunelerin Isıl İşlem Öncesi Görüntüsü.



Şekil 3.8. Numunelerin Isıl İşlem Sonrası Görüntüsü.

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 agat havan nitrik asit, saf su ve asetonla temizlendi. Yine numunenin safsızlık oranını korumak için numunenin muhafaza edileceği şişeler ve krozeler 45 saat Etüv de ısıtma işlemine tabii tutuldu.

Kimyasal sentezi yaptığımız numunelerin kütle miktarlarının tayini için Tablo 3.3 esas alınmıştır.

Tablo 3.3. Katı Karışım İçin Bi_2O_3 ve Tb_4O_7 Miktarı.

Dope Maddesinin "Ma"		Tb_4O_7	747,713g/mol
Temel Maddenin "Ma"		Bi_2O_3	465,957g/mol
Toplam Karışım Kütlesi			5g
Dope Mol Yüzdesi	Dope Miktarı (g)	Temel Madde Miktarı (g)	Temel Madde Mol Yüzdesi
10	0,7566	4,2434	90
15	1,1034	3,8966	85
17	1,2739	3,7261	83
20	1,5419	3,4581	80
22	1,7293	3,2707	78
25	2,0247	2,9753	75

Tablo 3.3 'de belirtilen miktarlarda Tb_4O_7 mol yüzdesi 10,15,17,20,22,25 olan 15 gr 'lık stok karışım hazırlandı.

Numunelerin hazırlanmasında sırasıyla aşağıda verilen adımlar uygulandı:

- Hassas terazi virgülden sonra 4 hane olacak şekilde ayarlandı ve işlemler sırasında terazi içerisinde toz kalmamasına dikkat edildi.
- Hassas terazinin kefesine üzerine tartılacak olan karışımı koymak için bir alüminyum folyo konuldu .
- Folyonun darası alınıp terazi sıfırlandı.
- Ağırlıkları bulunan Tb_4O_7 ve Bi_2O_3 numuneleri boş, temiz ve darası alınmış

başka bir folyo üzerine aktarılarak aynı şekilde ölçüm tekrarlandı.

- Terazide ölçüm alındı ve böylece toplam kütle bulundu.
- Elde edilen karışım agat havanı içine konularak ortalama 30 dakika öğütüldü.
- Her öğütme öncesinde agat havan nitrik asit, saf su ve asetonla temizlendi.
- Bu işlem sonrasında boş ve temiz bir folyo yardımıyla homojen hale getirilen numune bir tüp içine konuldu.
- Aynı işlemler diğer tüm numuneler için tekrarlandı.

3.3. Fazların Sentezlenmesi

Katı hal reaksiyonları Şekil 3.9 da gösterilen 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. Bileşim oranı %10–25 mol arasında terbiyum peroksitin, bizmut trioksit içerisine katkılanmasıyla 60 adet stok karışım hazırlanmıştır.



Şekil 3.9. Katı Hal Reaksiyonları İçin Kullanılan Nabertherm Marka Kül Fırını.

Stok karışımlardan uygun miktarlarda (~5 g) tartılarak alınan örnekler, 600°C’de 24 saat süre ile bir ön ısıtma işlemine tabii tutulup, sonra kütle kontrolü yapılarak madde kaybı olup olmadığı tespit edildi. Tekrar öğütülen karışımlar sırası ile 700°C , 750°C ,800 °C ve 850 °C sıcaklığında 24’er saat süreyle reaksiyona tabii tutuldular. Stok karışımlardan geri kalan (~10 g) lık numunede aynı sıcaklıklarda, ayrı ayrı 48 saat ve 72 saat ısıt

işleme tabii tutuldular. Isıl işlemlerin hepsi kül fırınında yapıldı ve ısı işlemler için sabit tartıma getirilmiş porselen krezeler kullanıldı.

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

4. BÖLÜM

DENEYSEL SONUÇLAR

Bi_2O_3 - Tb_4O_7 ikili sisteminin sentezlenmesi ve karakteristiklerinin belirlenmesi için Bi_2O_3 'e %10,15,17,20,22,25 mol Tb_4O_7 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

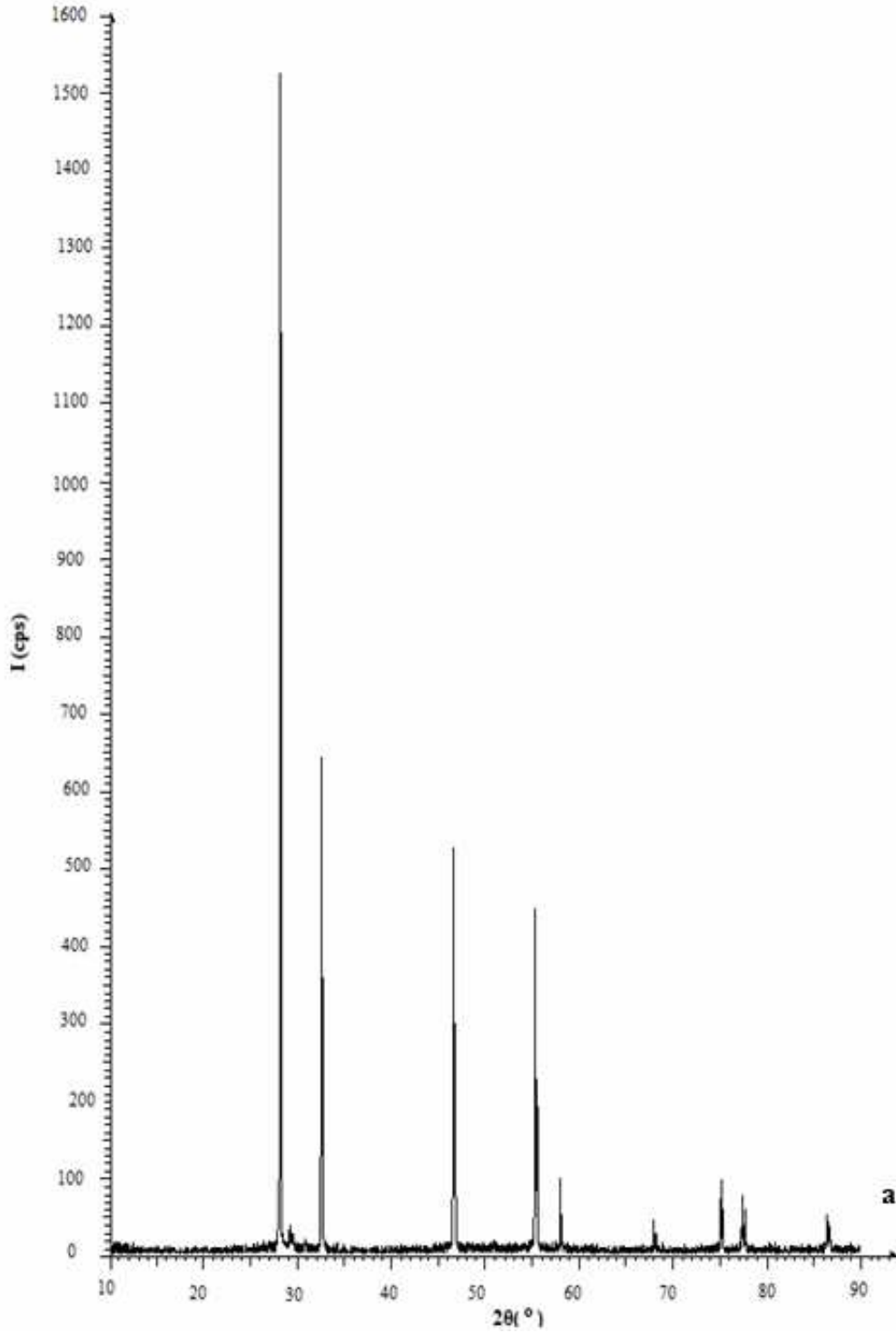
Bi_2O_3 - Tb_4O_7 ikili sisteminde δ -fazı fluorite kübik (fcc) tipi katı çözeltinin geniş bir stokiometrik katkı aralığında oluşabildiği gözlemlendi (Tablo 4.1). $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Tb}_4\text{O}_7)_x$ sisteminde kararlı fazların oluştuğu, herhangi bir faz dönüşümünün oluşmadığı, baskın olarak δ tipi katı çözeltinin oluştuğu gözlemlendi. Sistemde sadece 700°C 'de (24, 48 ve 72 saatlik) ısıtım işlemler sonrasında Tb_4O_7 doping konsantrasyonu için $\gamma+\delta$ - Bi_2O_3 fazının oluştuğu gözlemlendi.

Tablo 4.1. $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Tb}_4\text{O}_7)_x$ İkili Sisteminde Gözlenen Fazlar,
x Değeri $0.25 \leq x \leq 0.10$.

MOL YÜZDELERİ		%15Tb ₄ O ₇ %85Bi ₂ O ₃	%17Tb ₄ O ₇ %83Bi ₂ O ₃	%20Tb ₄ O ₇ %80 Bi ₂ O ₃	%22Tb ₄ O ₇ %78 Bi ₂ O ₃	%25Tb ₄ O ₇ %75Bi ₂ O ₃
700°C	24 saat	$\gamma + \delta$	$\gamma + \delta$	$\gamma + \delta$	$\gamma + \delta$	$\gamma + \delta$
	48 saat	$\gamma + \delta$	$\gamma + \delta$	$\gamma + \delta$	$\gamma + \delta$	$\gamma + \delta$
	72 saat	$\gamma + \delta$	$\gamma + \delta$	$\gamma + \delta$	$\gamma + \delta$	$\gamma + \delta$
750°C	24 saat	δ	δ	δ	δ	δ
	48 saat	δ	δ	δ	δ	δ
	72 saat	δ	δ	δ	δ	δ
800°C	24 saat	δ	δ	δ	δ	δ
	48 saat	δ	δ	δ	δ	δ
	72 saat	δ	δ	δ	δ	δ
850°C	24 saat	δ	δ	δ	δ	δ
	48 saat	δ	δ	δ	δ	δ
	72 saat	δ	δ	δ	δ	δ
750°C	48 saat	δ	δ	δ	δ	δ

4.1.1. Homojen Fazlara Ait Veriler

4.1.1.1. %15 mol Tb_4O_7 Katkılanmış Numunenin 750°C de 24 saat için XRD Ölçüm Sonuçları



Şekil 4.1. Tb_4O_7 Katkılı Edilmiş δ - Bi_2O_3 Fazının XRD Spektrumu.
a. %15 Mol Tb_4O_7 Katkılı 750°C 24 Saat’de Isıl İşlem Sonrası.

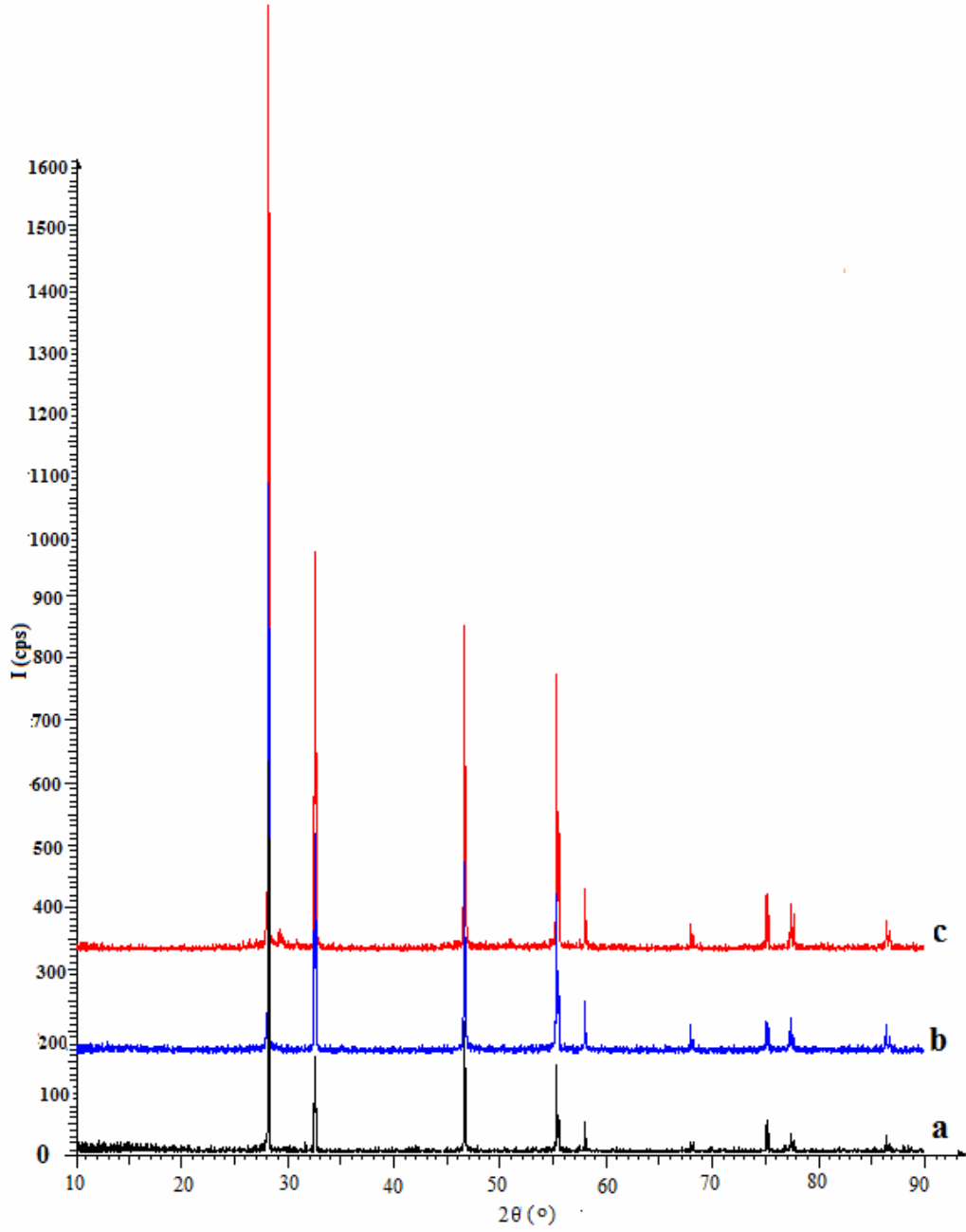
Tablo 4.2. %15 Mol Tb₄O₇ Katkılı 750°C 24 Saat’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş δ -Bi₂O₃ Fazının XRD Spektrumu Verileri.

Pik No	h k l	d _{göz.}	I/I _o	d _{hesp.}	Δd
1	1 1 1	3.17985	100	3.1781	0.00175
2	2 0 0	2.75214	43.522	2.75231	-0.00017
3	2 2 0	1.94591	36.3959	1.94618	-0.00027
4	3 1 1	1.65963	30.6011	1.65971	-8e-005
5	2 2 2	1.58958	6.35268	1.58905	0.00053
6	4 0 0	1.37620	2.65878	1.37616	4e-005
7	3 3 1	1.26289	6.32989	1.26285	4e-005
8	4 2 0	1.23083	4.82893	1.23087	-4e-005
9	4 2 2	1.12354	3.16801	1.12363	-9e-005

%15 mol Tb₄O₇ katkılı numunemiz 750°C ‘ de 24 saatlik ısıtma işlemi sonrası elde edilen XRD toz deseninin değerlendirilmesi sonucunda kübik (fcc) δ -Bi₂O₃ fazında değişim olup olmadığını görmek için, ısıtma ve soğutma olmak üzere 2 kez elektriksel iletkenlik ölçümü ve TEKMER ‘ de XRD, SEM, TG/DTA ve EDX ölçümleri alındı. Sonuçlar değerlendirildikten sonra, ısıtma ve soğutma olmak üzere yine 3 kez elektriksel iletkenlik ölçümü ve tekrar TEKMER’ de XRD,TG/DTA ölçümleri alındı ve değerlendirme yapıldı.

Değerlendirme sonucunda yapının daha kararlı ve düzenli bir yapıya geçtiği gözlemlendi.

%15 mol Tb₄O₇ katkılı numunemiz için yapılan işlemler sonrasında elde edilen XRD Spektrumları ve XRD Spektrumu Verileri Şekil (4.2), Tablo (4.3) ve Tablo (4.4) ‘ te verilmiştir.



Şekil 4.2. **a.** %15 Mol Tb_4O_7 Katkılı 750°C 24 Saat’de Isıl İşlem Sonrası.
b. %15 Mol Tb_4O_7 Katkılı 750°C 24 Saat (2 kez Elektriksel İletkenlik Ölçüm Sonrası).
c. %15 Mol Tb_4O_7 Katkılı 750°C 24 Saat (5 kez Elektriksel İletkenlik Ölçüm Sonrası).

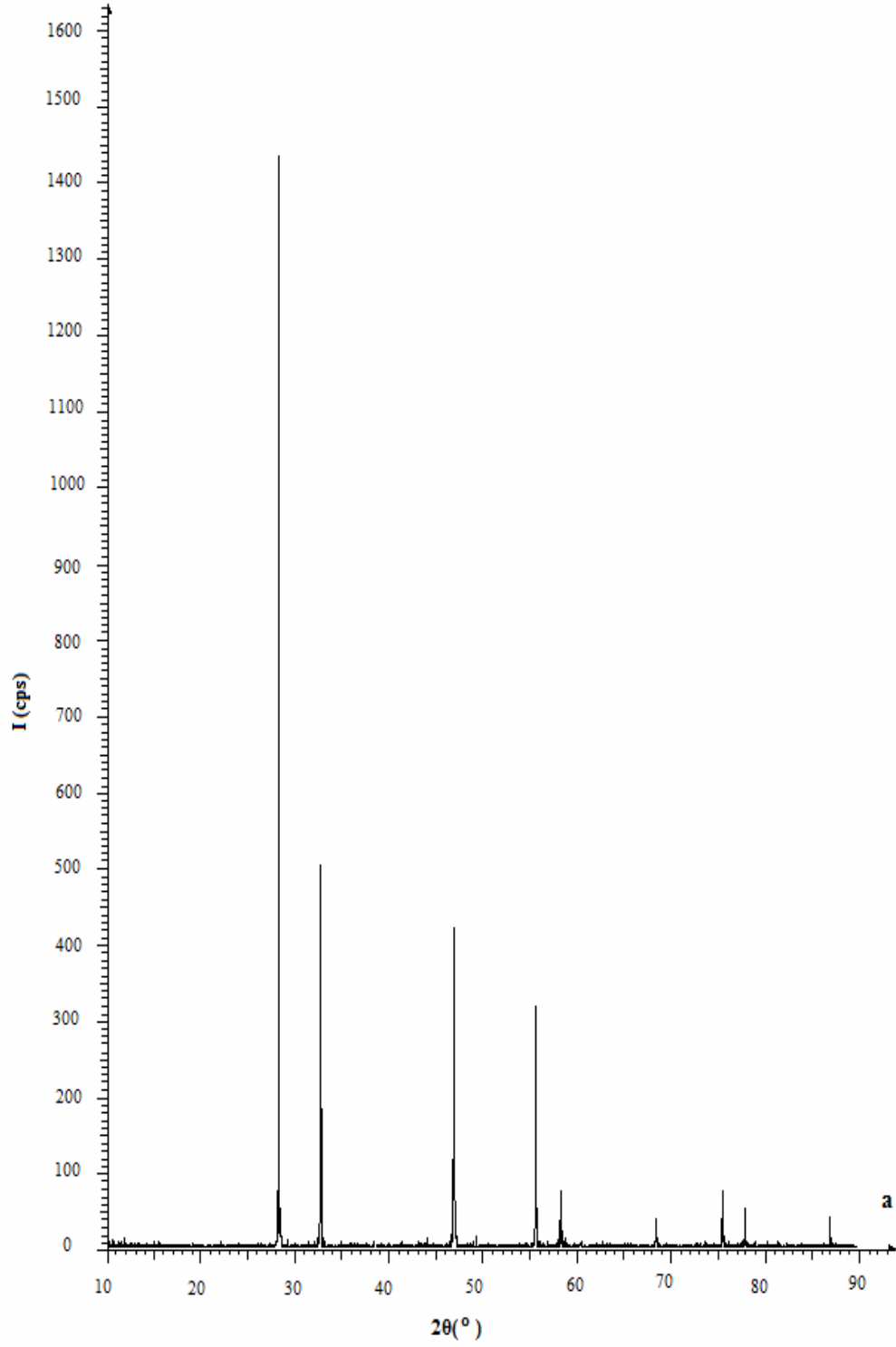
Tablo 4.3. %15 Mol Tb₄O₇ Katkılı 750°C 24 Saat (2 kez Elektriksel İletkenlik Ölçüm Sonrası) Elde Edilmiş δ -Bi₂O₃ Fazının XRD Spektrumu Verileri.

Pik No	h k l	d _{göz.}	I/I _o	d _{hesp.}	Δd
1	1 1 1	3.17858	100	3.17923	-0.00065
2	2 0 0	2.75306	39.6388	2.75329	-0.00023
3	2 2 0	1.94622	34.852	1.94687	-0.00065
4	3 1 1	1.65997	28.862	1.6603	-0.00033
5	2 2 2	1.58939	8.74902	1.58961	-0.00022
6	4 0 0	1.37663	4.74271	1.37665	-2e-005
7	3 3 1	1.26321	4.98436	1.2633	-9e-005
8	4 2 0	1.23140	6.19158	1.23131	9e-005
9	4 2 2	1.12416	4.79385	1.12403	0.00013

Tablo 4.4. %15 Mol Tb₄O₇ Katkılı 750°C 24 Saat (5 kez Elektriksel İletkenlik Ölçüm Sonrası) Elde Edilmiş δ -Bi₂O₃ Fazının XRD Spektrumu Verileri.

Pik No.	h k l	d _{göz.}	I/I _o	d _{hesp.}	Δd
1	1 1 1	3.17762	100	3.17802	-0.0004
2	2 0 0	2.75237	24.8625	2.75225	0.00012
3	2 2 0	1.94654	34.5367	1.94613	0.00041
4	3 1 1	1.65978	22.1695	1.65967	0.00011
5	2 2 2	1.58866	7.45184	1.58901	-0.00035
6	4 0 0	1.37627	2.86279	1.37612	0.00015
7	3 3 1	1.26296	8.24921	1.26282	0.00014
8	4 2 0	1.23082	4.72294	1.23084	-2e-005
9	4 2 2	1.12350	4.2151	1.1236	-0.0001

4.1.1.2. %20 mol Tb_4O_7 Katkılanmış Numunenin 750°C 24 saat için XRD Ölçüm Sonuçları



Şekil 4.3. Tb_4O_7 Katkılı Edilmiş $\delta-Bi_2O_3$ Fazının XRD Spektrumu.
a. %20 Mol Tb_4O_7 Katkılı 750°C 24 Saat’de Isıl İşlem Sonrası.

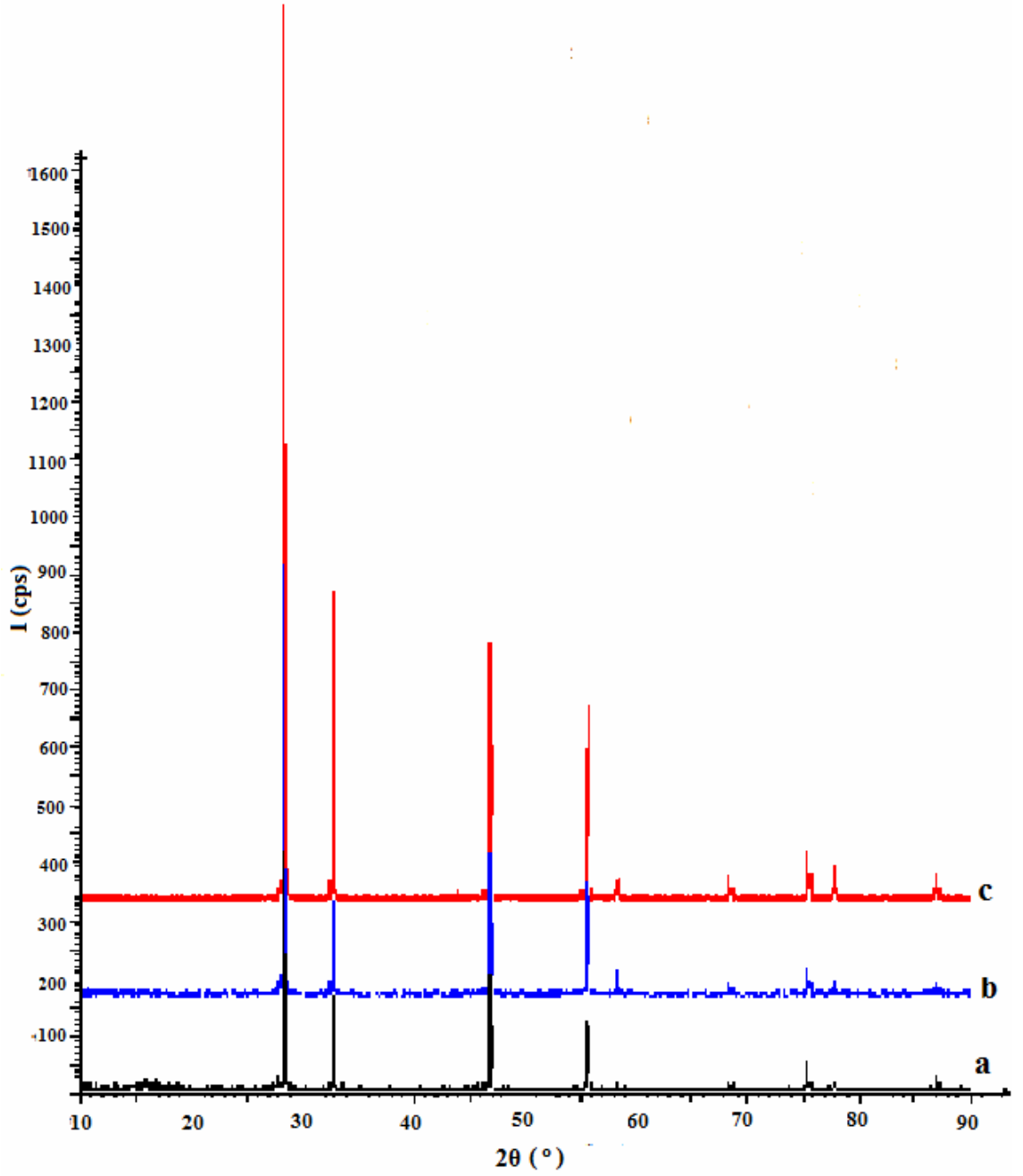
Tablo 4.5. %20 Mol Tb₄O₇ Katkılı 750°C 24 Saat’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş δ -Bi₂O₃ Fazının XRD Spektrumu Verileri.

PikNo	h k l	d _{göz.}	I/I _o	d _{hesp.}	Δd
1	1 1 1	3.16337	100	3.16319	0.00018
2	2 0 0	2.73814	35.1742	2.7394	-0.00126
3	2 2 0	1.93732	29.3987	1.93705	0.00027
4	3 1 1	1.65186	22.0714	1.65192	-6e-005
5	2 2 2	1.58194	5.20367	1.58159	0.00035
6	4 0 0	1.36950	2.16313	1.3697	-0.0002
7	3 3 1	1.25696	5.20007	1.25692	4e-005
8	4 2 0	1.22485	3.67111	1.2251	-0.00025
9	4 2 2	1.11850	2.77128	1.11836	0.00014

%20 mol Tb₄O₇ katkılı numunemiz 750°C ‘ de 24 saatlik ısıtma işlemi sonrası elde edilen XRD toz deseninin değerlendirilmesi sonucunda kübik (fcc) δ -Bi₂O₃ fazında değişme olup olmadığını görmek için, ısıtma ve soğutma olmak üzere 3 kez elektriksel iletkenlik ölçümü ve TEKMER ‘ de XRD, SEM, TG/DTA ve EDX ölçümleri alındı. Sonuçlar değerlendirildikten sonra ,ısıtma ve soğutma olmak üzere 2 kez daha elektriksel iletkenlik ölçümü ve tekrar TEKMER’ de XRD, TG/DTA ölçümleri alındı ve değerlendirme yapıldı.

Değerlendirme sonucunda zaten kararlı ve düzenli olan yapının art arda yapılan elektriksel iletkenlik sonucunda da hiç bozulmadığı ve aksine eskisinden daha kararlı ve düzenli bir yapıya geçtiği gözlenmiştir

%20 mol Tb₄O₇ katkılı numunemiz için yapılan işlemler sonrasında elde edilen XRD Spektrumları ve XRD Spektrumu Verileri Şekil (4.4), Tablo (4.6) ve Tablo (4.7) ‘ de verilmiştir.



Şekil 4.4. Tb_4O_7 Katkılı Edilmiş $\delta-Bi_2O_3$ Fazlarının XRD Spektrumları.

a. %20 Mol Tb_4O_7 Katkılı $750^\circ C$ 24 Saat'de Isıl İşlem Sonrası.

b. %20 Mol Tb_4O_7 Katkılı $750^\circ C$ 24 Saat (3 kez Elektriksel İletkenlik Ölçüm Sonrası).

c. %20 Mol Tb_4O_7 Katkılı $750^\circ C$ 24 Saat (5 kez Elektriksel İletkenlik Ölçüm Sonrası).

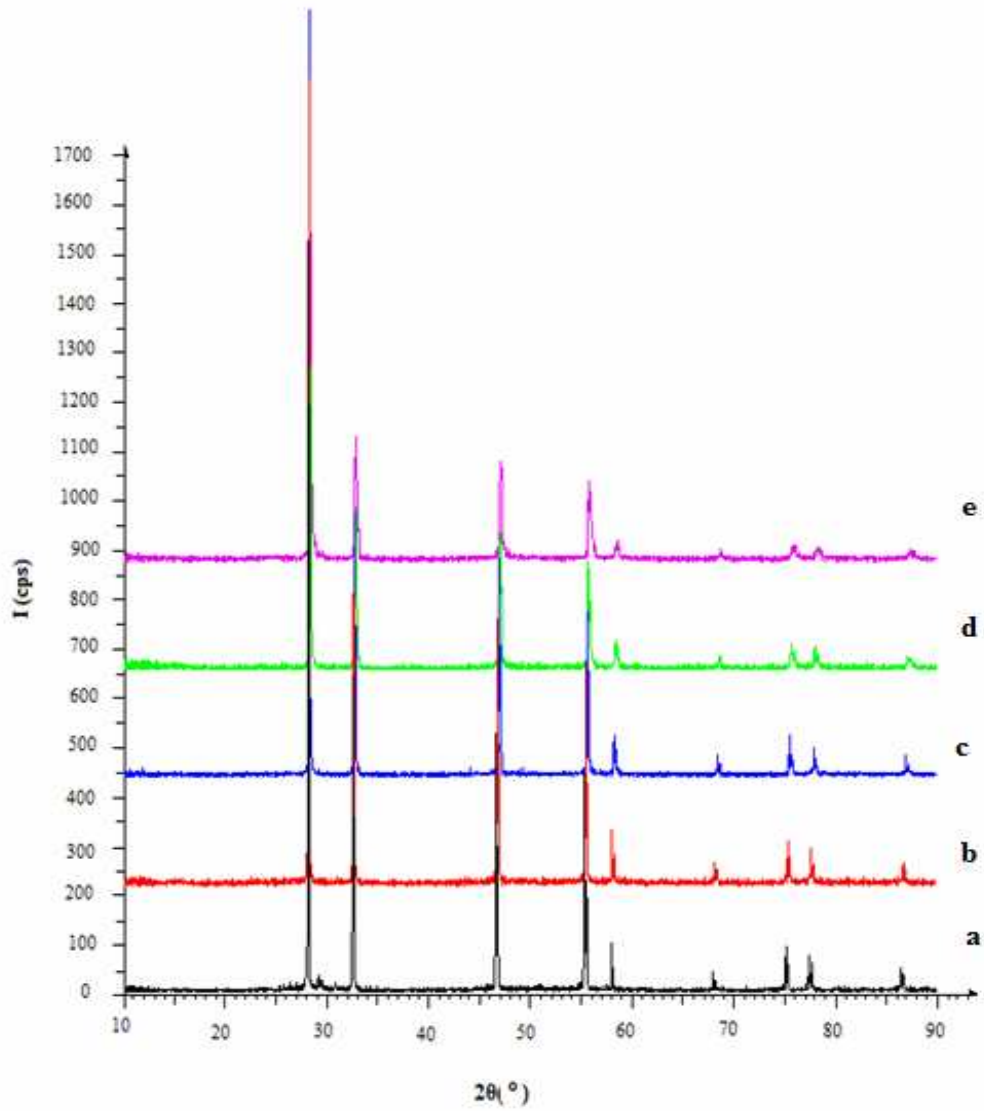
Tablo 4.6. %20 Mol Tb₄O₇ Katkılı 750°C 24 Saat (3 kez Elektriksel İletkenlik Ölçüm Sonrası) Elde Edilmiş δ -Bi₂O₃ Fazının XRD Spektrumu Verileri.

Pik No	h k l	d _{göz.}	I/I _o	d _{hesp.}	Δ d
1	1 1 1	3.16570	100	3.16514	0.00056
2	2 0 0	2.74141	34.6318	2.7411	0.00031
3	2 2 0	1.93837	32.9501	1.93825	0.00012
4	3 1 1	1.65334	25.9647	1.65294	0.0004
5	2 2 2	1.58229	7.48162	1.58257	-0.00028
6	4 0 0	1.37070	1.9469	1.37055	0.00015
7	3 3 1	1.25773	5.86264	1.2577	3e-005
8	4 2 0	1.22592	4.88935	1.22586	6e-005
9	4 2 2	1.11892	2.45857	1.11905	-0.00013

Tablo 4.7. %20 Mol Tb₄O₇ Katkılı 750°C 24 Saat (5 kez Elektriksel İletkenlik Ölçüm Sonrası) Elde Edilmiş δ -Bi₂O₃ Fazının XRD Spektrumu Verileri.

Pik No.	h k l	d _{göz.}	I/I _o	d _{hesp.}	Δ d
1	1 1 1	3.16297	100	3.16373	-0.00076
2	2 0 0	2.73928	42.2993	2.73987	-0.00059
3	2 2 0	1.93687	51.4913	1.93738	-0.00051
4	3 1 1	1.65246	31.0254	1.6522	-0.00026
5	2 2 2	1.58158	7.30433	1.58186	-0.00028
6	4 0 0	1.36981	4.08347	1.36993	-0.00012
7	3 3 1	1.25714	11.3793	1.25714	0
8	4 2 0	1.22524	5.43412	1.22531	-0.00007
9	4 2 2	1.11869	5.76272	1.11855	0.00014

4.1.1.3. %17,%22,%25 mol Tb_4O_7 Katkılanmış Numunenin 750°C 24 Saat için XRD Ölçüm Sonuçları



Şekil 4.5. Tb_4O_7 Katkılı Edilmiş $\delta-Bi_2O_3$ Fazlarının XRD Spektrumları.
a. %15 Mol Tb_4O_7 Katkılı 750°C 24 Saat’de Isıl İşlem Sonrası.
b. %17 Mol Tb_4O_7 Katkılı 750°C 24 Saat’de Isıl İşlem Sonrası.
c. %20 Mol Tb_4O_7 Katkılı 750°C 24 Saat’de Isıl İşlem Sonrası.
d. %22 Mol Tb_4O_7 Katkılı 750°C 24 Saat’de Isıl İşlem Sonrası.
e. %25 Mol Tb_4O_7 Katkılı 750°C 24 Saat’de Isıl İşlem Sonrası.

750°C 24 saat’de %15,%17,%20,%22,%25 mol Tb₄O₇ katkılı kübik (fcc) δ -Bi₂O₃ fazlarının XRD Spektrumları Şekil (4.5) ‘te gösterildiği gibi üst üste çakıştırılmıştır ve bu 5 numunenin XRD Spektrumlarında ki piklerinde hiç bir fark görülmediği ortaya çıkmıştır.

%17, %22 ve %25 mol Tb₄O₇ katkılı kübik (fcc) δ -Bi₂O₃ fazlarının XRD Spektrum Verileri Tablo (4.8), Tablo (4.9) ve Tablo (4.10) da verilmiştir.

Tablo 4.8. %17 Mol Tb₄O₇ Katkılı 750°C 24 Saat’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş δ -Bi₂O₃ Fazının XRD Spektrumu Verileri.

Pik No	h k l	d _{göz.}	I/I _o	d _{hesp.}	Δd
1	1 1 1	3.17152	100	3.17207	-0.00055
2	2 0 0	2.74788	36.684	2.74709	0.00079
3	2 2 0	1.94249	33.3432	1.94249	0
4	3 1 1	1.65682	27.8183	1.65656	0.00026
5	2 2 2	1.58579	6.47948	1.58603	-0.00024
6	4 0 0	1.37339	2.5741	1.37355	-0.00016
7	3 3 1	1.26060	5.1019	1.26045	0.00015
8	4 2 0	1.22857	4.32033	1.22854	3e-005
9	4 2 2	1.12145	2.58787	1.1215	-5e-005

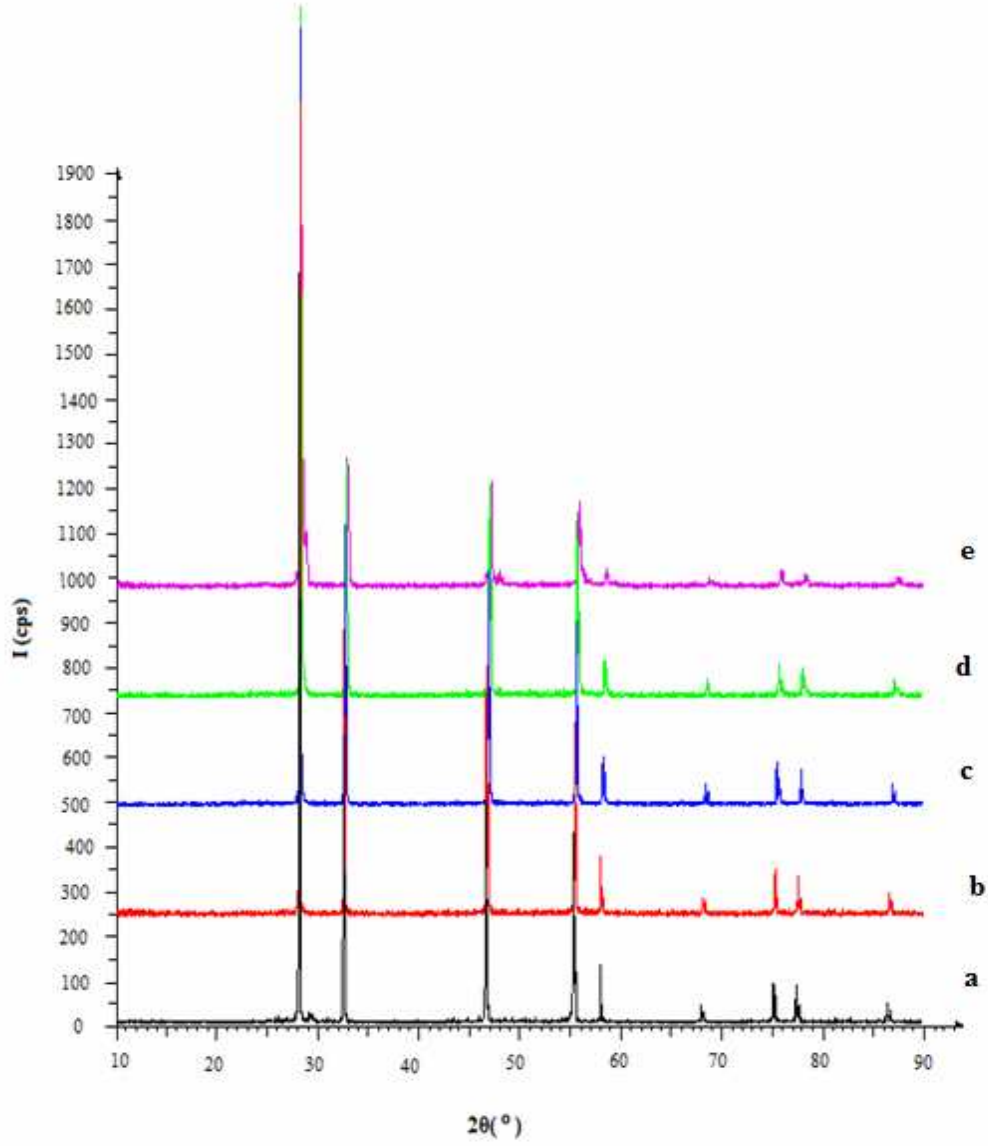
Tablo 4.9. %22 Mol Tb₄O₇ Katkılı 750°C 24 Saat’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş δ -Bi₂O₃ Fazının XRD Spektrumu Verileri.

Pik No	h k l	d _{göz.}	I/I ₀	d _{hesp.}	Δd
1	1 1 1	3.15477	100	3.15727	-0.0025
2	2 0 0	2.73192	38.8012	2.73427	-0.00235
3	2 2 0	1.93250	32.2804	1.93342	-0.00092
4	3 1 1	1.64836	25.5042	1.64883	-0.00047
5	2 2 2	1.57864	6.26334	1.57863	1e-005
6	4 0 0	1.36740	2.33267	1.36714	0.00026
7	3 3 1	1.25449	5.61125	1.25457	-8e-005
8	4 2 0	1.22267	5.00969	1.2228	-0.00013
9	4 2 2	1.11646	2.06095	1.11626	0.0002

Tablo 4.10. %22 Mol Tb₄O₇ Katkılı 750°C 24 Saat’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş δ -Bi₂O₃ Fazının XRD Spektrumu Verileri.

Pik No.	h k l	d _{göz.}	I/I ₀	d _{hesp.}	Δd
1	1 1 1	3.15362	100	3.1515	0.00212
2	2 0 0	2.73021	32.702	2.72927	0.00094
3	2 2 0	1.93112	26.7983	1.92989	0.00123
4	3 1 1	1.64613	19.6081	1.64581	0.00032
5	2 2 2	1.57599	4.74426	1.57575	0.00024
6	4 0 0	1.36461	2.58349	1.36464	-3e-005
7	3 3 1	1.25276	4.33812	1.25228	0.00048
8	4 2 0	1.22036	3.6151	1.22057	-0.00021
9	4 2 2	1.11390	2.48555	1.11422	-0.00032

4.1.1.4. %15,%17,%20,%22,%25 mol Tb_4O_7 Katkılanmış Numunenin 750°C 48 Saat için XRD Ölçüm Sonuçları



Şekil 4.6. Tb_4O_7 Katkılı Edilmiş δ - Bi_2O_3 Fazlarının XRD Spektrumları.
a. %15 Mol Tb_4O_7 Katkılı 750°C 48 Saat’de Isıl İşlem Sonrası.
b. %17 Mol Tb_4O_7 Katkılı 750°C 48 Saat’de Isıl İşlem Sonrası.
c. %20 Mol Tb_4O_7 Katkılı 750°C 48 Saat’de Isıl İşlem Sonrası.
d. %22 Mol Tb_4O_7 Katkılı 750°C 48 Saat’de Isıl İşlem Sonrası.
e. %25 Mol Tb_4O_7 Katkılı 750°C 48 Saat’de Isıl İşlem Sonrası.

750°C 48 saat’de %15,%17,%20,%22,%25 mol Tb₄O₇ katkılı kübik (fcc) δ -Bi₂O₃ fazlarının XRD Spektrumları Şekil (4.6) ‘da gösterildiği gibi üst üste çakıştırılmıştır ve bu 5 numunenin XRD Spektrumlarında ki piklerinde hiç bir fark görülmediği ortaya çıkmıştır.

%15,%17,%20,%22,%25 mol Tb₄O₇ katkılı kübik (fcc) δ -Bi₂O₃ fazlarının XRD Spektrum Verileri Tablo (4.11), Tablo (4.12), Tablo (4.13), Tablo (4.14) ve Tablo (4.15) de verilmiştir.

Tablo 4.11. %15 Mol Tb₄O₇ Katkılı 750°C 48 Saat’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş δ -Bi₂O₃ Fazının XRD Spektrumu Verileri.

Pik No	h k l	d _{göz.}	I/I _o	d _{hesp.}	Δ d
1	1 1 1	3.18007	100	3.17875	0.00132
2	2 0 0	2.75444	38.3188	2.75288	0.00156
3	2 2 0	1.94696	30.4587	1.94658	0.00038
4	3 1 1	1.66005	25.6055	1.66005	0
5	2 2 2	1.58970	7.59859	1.58938	0.00032
6	4 0 0	1.37625	1.7143	1.37644	-0.00019
7	3 3 1	1.26317	5.44211	1.26311	6e-005
8	4 2 0	1.23116	4.90167	1.23113	3e-005
9	4 2 2	1.12377	2.70101	1.12386	-9e-005

Tablo 4.12. %17 Mol Tb₄O₇ Katkılı 750°C 48 Saat’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş δ -Bi₂O₃ Fazının XRD Spektrumu Verileri.

Pik No	h k l	d _{göz.}	I/I _o	d _{hesp.}	Δ d
1	1 1 1	3.17384	100	3.17333	0.00051
2	2 0 0	2.74901	34.9542	2.74818	0.00083
3	2 2 0	1.94386	30.9919	1.94326	0.0006
4	3 1 1	1.65709	23.7686	1.65722	-0.00013
5	2 2 2	1.58691	7.13387	1.58666	0.00025
6	4 0 0	1.37412	1.98845	1.37409	3e-005
7	3 3 1	1.26083	5.5498	1.26095	-0.00012
8	4 2 0	1.22914	4.5904	1.22903	0.00011
9	4 2 2	1.12185	2.57135	1.12194	-9e-005

Tablo 4.13. %20 Mol Tb₄O₇ Katkılı 750°C 48 Saat’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş δ -Bi₂O₃ Fazının XRD Spektrumu Verileri.

Pik No	h k l	d _{göz.}	I/I ₀	d _{hesp.}	Δ d
1	1 1 1	3.16408	100	3.16429	-0.00021
2	2 0 0	2.74089	36.1019	2.74035	0.00054
3	2 2 0	1.93812	30.8588	1.93772	0.0004
4	3 1 1	1.65277	24.2991	1.65249	0.00028
5	2 2 2	1.58218	6.2845	1.58214	4e-005
6	4 0 0	1.37020	2.71234	1.37018	2e-005
7	3 3 1	1.25721	5.45454	1.25736	-0.00015
8	4 2 0	1.22555	4.58852	1.22552	3e-005
9	4 2 2	1.11873	2.7054	1.11874	-1e-005

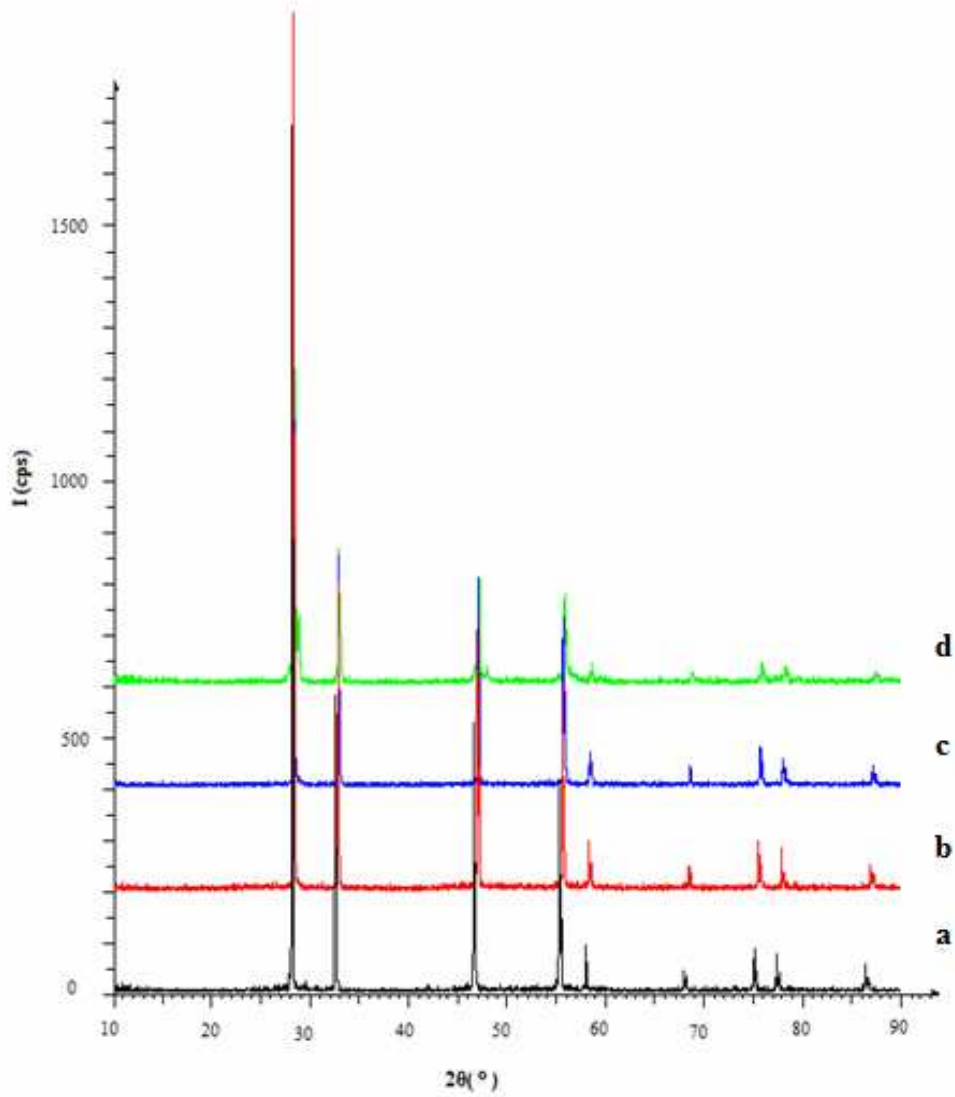
Tablo 4.14. %22 Mol Tb₄O₇ Katkılı 750°C 48 Saat’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş δ -Bi₂O₃ Fazının XRD Spektrumu Verileri.

Pik No	h k l	d _{göz.}	I/I ₀	d _{hesp.}	Δ d
1	1 1 1	3.15333	100	3.15686	-0.00353
2	2 0 0	2.73098	34.9542	2.73392	-0.00294
3	2 2 0	1.93186	31.9781	1.93317	-0.00131
4	3 1 1	1.64814	26.4678	1.64862	-0.00048
5	2 2 2	1.57801	5.00609	1.57843	-0.00042
6	4 0 0	1.36699	2.63415	1.36696	3e-005
7	3 3 1	1.25430	4.41987	1.25441	-0.00011
8	4 2 0	1.22282	4.05276	1.22265	0.00017
9	4 2 2	1.11633	2.27881	1.11612	0.00021

Tablo 4.15. %25 Mol Tb₄O₇ Katkılı 750°C 48 Saat’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş δ -Bi₂O₃ Fazının XRD Spektrumu Verileri.

Pik No	h k l	d _{göz.}	I/I ₀	d _{hesp.}	Δ d
1	1 1 1	3.14455	100	3.14908	-0.00453
2	2 0 0	2.72374	35.9735	2.72718	-0.00344
3	2 2 0	1.92750	29.7216	1.92841	-0.00091
4	3 1 1	1.64440	23.2632	1.64455	-0.00015
5	2 2 2	1.57481	4.77315	1.57454	0.00027
6	3 3 1	1.25174	4.53729	1.25132	0.00042
7	4 2 0	1.21978	3.48739	1.21963	0.00015

4.1.1.5. %15,%17,%20,%22,%25 mol Tb_4O_7 Katkılanmış Numunenin 750°C 72 Saat için XRD Ölçüm Sonuçları



Şekil 4.7. Tb_4O_7 Katkılı Edilmiş δ - Bi_2O_3 Fazlarının XRD Spektrumları.
a. %15 Mol Tb_4O_7 Katkılı 750°C 72 Saat’de Isıl İşlem Sonrası.
b. %20 Mol Tb_4O_7 Katkılı 750°C 72 Saat’de Isıl İşlem Sonrası.
c. %22 Mol Tb_4O_7 Katkılı 750°C 72 Saat’de Isıl İşlem Sonrası.
d. %25 Mol Tb_4O_7 Katkılı 750°C 72 Saat’de Isıl İşlem Sonrası.

750°C 72 saat’de %15,%20,%22,%25 mol Tb₄O₇ katkılı kübik (fcc) δ -Bi₂O₃ fazlarının XRD Spektrumları Şekil (4.7) ‘de gösterildiği gibi üst üste çakıştırılmıştır ve bu 4 numunenin XRD Spektrumlarında ki piklerinde hiç bir fark görülmediği ortaya çıkmıştır.

%15,%20,%22,%25 mol Tb₄O₇ katkılı kübik (fcc) δ -Bi₂O₃ fazlarının XRD Spektrum Verileri Tablo (4.16), Tablo (4.17), Tablo (4.18) ve Tablo (4.19) de verilmiştir.

Tablo 4.16. %15 Mol Tb₄O₇ Katkılı 750°C 72 Saat’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş δ -Bi₂O₃ Fazının XRD Spektrumu Verileri.

Pik No	h k l	d _{göz.}	I/I ₀	d _{hesp.}	Δ d
1	1 1 1	3.18088	100	3.17845	0.00243
2	2 0 0	2.75292	33.9699	2.75262	0.0003
3	2 2 0	1.94693	31.1831	1.94639	0.00054
4	3 1 1	1.65977	24.5808	1.65989	-0.00012
5	2 2 2	1.58938	5.10904	1.58922	0.00016
6	4 0 0	1.37612	2.41863	1.37631	-0.00019
7	3 3 1	1.26293	4.55609	1.26299	-6e-005
8	4 2 0	1.23120	4.56553	1.23101	0.00019
9	4 2 2	1.12367	2.98611	1.12375	-8e-005

Tablo 4.17. %20 Mol Tb₄O₇ Katkılı 750°C 72 Saat’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş δ -Bi₂O₃ Fazının XRD Spektrumu Verileri.

Pik No	h k l	d _{göz.}	I/I ₀	d _{hesp.}	Δ d
1	1 1 1	3.15549	100	3.16026	-0.00477
2	2 0 0	2.73369	35.3348	2.73686	-0.00317
3	2 2 0	1.93458	30.0751	1.93526	-0.00068
4	3 1 1	1.64999	24.1076	1.65039	-0.0004
5	2 2 2	1.57989	5.59291	1.58013	-0.00024
6	4 0 0	1.36847	2.47185	1.36843	4e-005
7	3 3 1	1.25601	5.28561	1.25576	0.00025
8	4 2 0	1.22405	4.65137	1.22396	9e-005
9	4 2 2	1.11772	2.46327	1.11732	0.0004

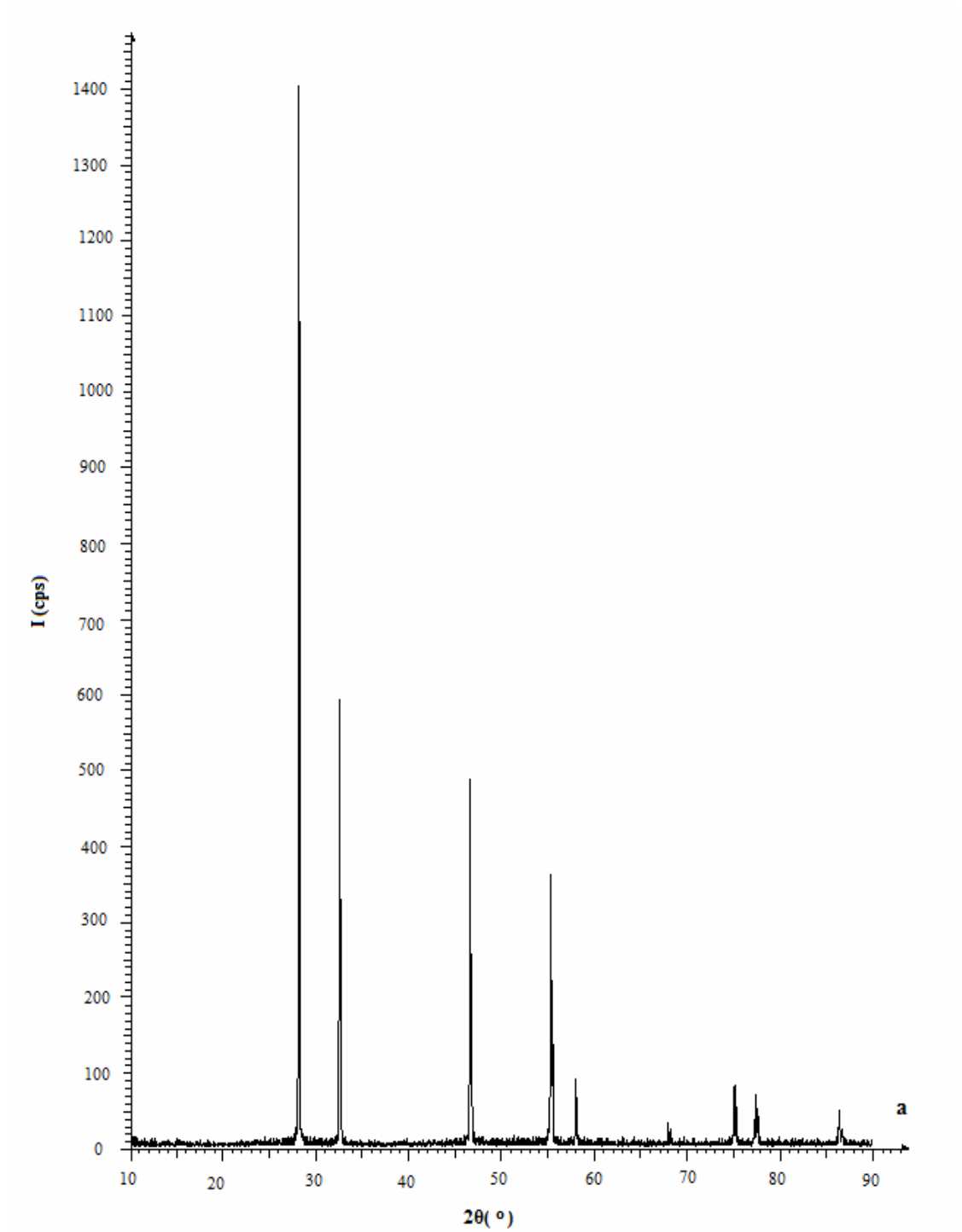
Tablo 4.18. %22 Mol Tb₄O₇ Katkılı 750°C 72 Saat’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş δ -Bi₂O₃ Fazının XRD Spektrumu Verileri.

Pik No	h k l	$d_{göz.}$	I/I_0	$d_{hesp.}$	Δd
1	1 1 1	3.15346	100	3.15585	-0.00239
2	2 0 0	2.72995	37.6408	2.73305	-0.0031
3	2 2 0	1.93224	33.4724	1.93256	-0.00032
4	3 1 1	1.64773	27.1656	1.64809	-0.00036
5	2 2 2	1.57797	4.98158	1.57792	5e-005
6	4 0 0	1.36653	3.09931	1.36652	1e-005
7	3 3 1	1.25401	6.284	1.25401	0
8	4 2 0	1.22225	3.96806	1.22226	-1e-005
9	4 2 2	1.11587	2.9389	1.11576	0.00011

Tablo 4.19. %25 Mol Tb₄O₇ Katkılı 750°C 72 Saat’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş δ -Bi₂O₃ Fazının XRD Spektrumu Verileri.

Pik No	h k l	$d_{göz.}$	I/I_0	$d_{hesp.}$	Δd
1	1 1 1	3.14670	100	3.14874	-0.00204
2	2 0 0	2.72508	45.1839	2.72688	-0.0018
3	2 2 0	1.92780	35.0516	1.9282	-0.0004
4	3 1 1	1.64441	29.5562	1.64437	4e-005
5	2 2 2	1.57496	6.46688	1.57437	0.00059
6	4 0 0	1.36376	3.28291	1.36344	0.00032
7	3 3 1	1.25072	6.628	1.25118	-0.00046
8	4 2 0	1.21934	5.11559	1.2195	-0.00016
9	4 2 2	1.11344	3.2817	1.11325	0.00019

4.1.1.6. %15 mol Tb_4O_7 Katkılanmış Numunenin 800°C 24 saat için XRD Ölçüm Sonuçları



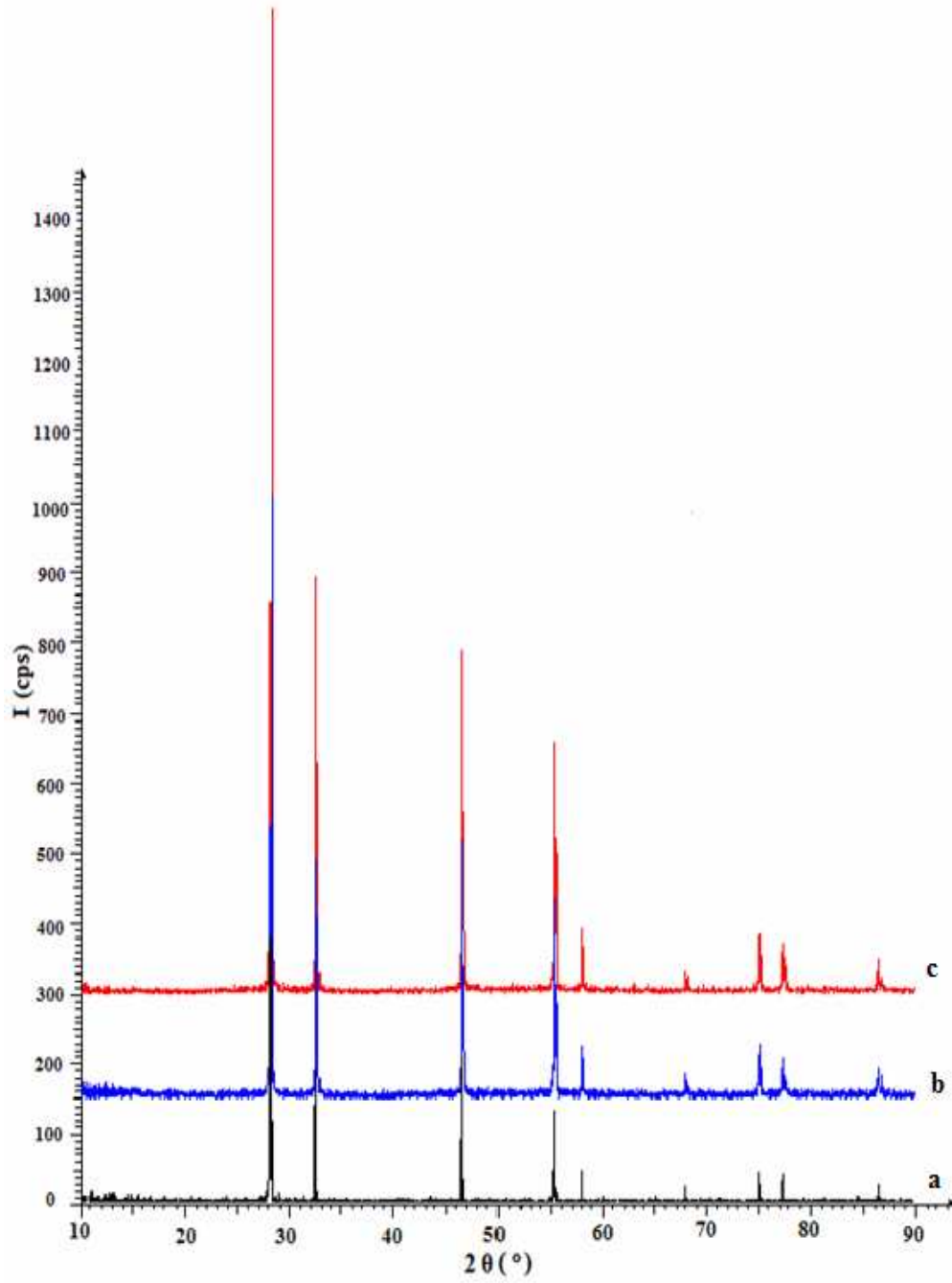
Şekil 4.8. Tb_4O_7 Katkılı Edilmiş δ - Bi_2O_3 Fazının XRD Spektrumu.
a. %15 Mol Tb_4O_7 Katkılı 800°C 24 Saat’de Isıl İşlem Sonrası.

Tablo 4.20. %15 Mol Tb₄O₇ Katkılı 800°C 24 Saat’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş δ -Bi₂O₃ Fazının XRD Spektrumu Verileri.

Pik No	h k l	d _{göz.}	I/I ₀	d _{hesp.}	Δd
1	1 1 1	3.17773	100	3.17891	-0.00118
2	2 0 0	2.75280	44.9271	2.75302	-0.00022
3	2 2 0	1.94669	36.8683	1.94668	1e-005
4	3 1 1	1.65979	26.7087	1.66013	-0.00034
5	2 2 2	1.58969	6.61917	1.58946	0.00023
6	4 0 0	1.37654	2.156	1.37651	3e-005
7	3 3 1	1.26319	5.88464	1.26317	2e-005
8	4 2 0	1.23131	4.82555	1.23119	0.00012
9	4 2 2	1.12383	3.33723	1.12392	-9e-005

%15 mol Tb₄O₇ katkılı numunemiz 800°C ‘ de 24 saatlik ısıtma işlem sonrası elde edilen XRD toz deseninin değerlendirilmesi sonucunda kübik (fcc) δ -Bi₂O₃ fazında değişme olup olmadığını görmek için, ısıtma ve soğutma olmak üzere 3 kez elektriksel iletkenlik ölçümü ve TEKMER ‘ de XRD, SEM, TG/DTA ve EDX ölçümleri alındı. Sonuçlar değerlendirildikten sonra ,ısıtma ve soğutma olmak üzere 1 kez daha elektriksel iletkenlik ölçümü ve tekrar TEKMER’ de XRD, TG/DTA ölçümleri alındı ve değerlendirme yapıldı.

%20 mol Tb₄O₇ katkılı numunemiz için yapılan işlemler sonrasında elde edilen XRD Spektrumları ve XRD Spektrumu Verileri Şekil (4.9), Tablo (4.21) ve Tablo (4.22) ‘ de verilmiştir.



Şekil 4.9. Tb₄O₇ Katkılı Edilmiş δ -Bi₂O₃ Fazlarının XRD Spektrumları.

a. %15 Mol Tb₄O₇ Katkılı 800°C 24 Saat’de Isıl İşlem Sonrası.

b. %15 Mol Tb₄O₇ Katkılı 800°C 24 Saat (3 kez Elektriksel İletkenlik Ölçüm Sonrası).

c. %15 Mol Tb₄O₇ Katkılı 800°C 24 Saat (4 kez Elektriksel İletkenlik Ölçüm Sonrası).

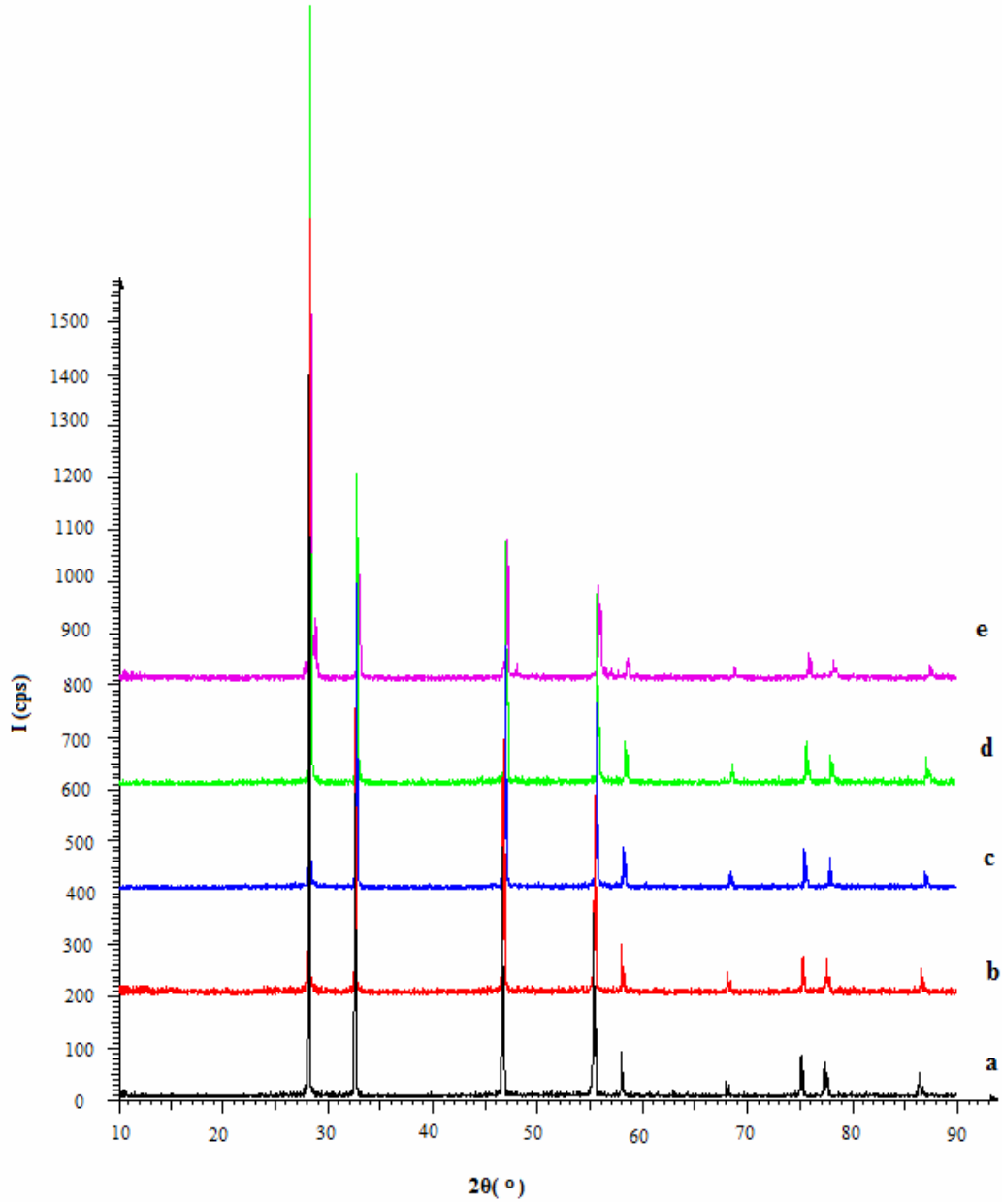
Tablo 4.21. %15 Mol Tb₄O₇ Katkılı 800°C 24 Saat (3 kez Elektriksel İletkenlik Ölçüm Sonrası) Elde Edilmiş δ -Bi₂O₃ Fazının XRD Spektrumu Verileri.

Pik No	h k l	d _{göz.}	I/I _o	d _{hesp.}	Δd
1	1 1 1	3.17737	100	3.17879	-0.00142
2	2 0 0	2.75208	40.8907	2.75291	-0.00083
3	2 2 0	1.94657	44.6333	1.9466	-3e-005
4	3 1 1	1.66036	34.2242	1.66007	0.00029
5	2 2 2	1.58958	8.44694	1.58939	0.00019
6	4 0 0	1.37659	3.45481	1.37646	0.00013
7	3 3 1	1.26312	8.71378	1.26312	0
8	4 2 0	1.23114	6.28832	1.23114	0
9	4 2 2	1.12377	4.32195	1.12387	-0.0001

Tablo 4.22. %15 Mol Tb₄O₇ Katkılı 800°C 24 Saat (4 kez Elektriksel İletkenlik Ölçüm Sonrası) Elde Edilmiş δ -Bi₂O₃ Fazının XRD Spektrumu Verileri.

Pik No	h k l	d _{göz.}	I/I _o	d _{hesp.}	Δd
1	1 1 1	3.18675	100	3.18227	0.00448
2	2 0 0	2.75964	49.2057	2.75593	0.00371
3	2 2 0	1.94897	55.3325	1.94873	0.00024
4	3 1 1	1.66180	34.5056	1.66189	-9e-005
5	2 2 2	1.59074	12.7999	1.59114	-0.0004
6	4 0 0	1.37717	6.23494	1.37796	-0.00079
7	0 0 0	1.26355	12.2431	-1	-1
8	0 0 0	1.23145	11.0863	-1	-1
9	0 0 0	1.12402	6.86486	-1	-1

4.1.1.7. %17,%20 %22,%25 mol Tb_4O_7 Katkılanmış Numunenin 800°C 24 Saat için XRD Ölçüm Sonuçları



Şekil 4.10. Tb_4O_7 Katkılı Edilmiş $\delta-Bi_2O_3$ Fazlarının XRD Spektrumları.

- a.** %15 Mol Tb_4O_7 Katkılı 800°C 24 Saat’de Isıl İşlem Sonrası.
- b.** %17 Mol Tb_4O_7 Katkılı 800°C 24 Saat’de Isıl İşlem Sonrası.
- c.** %20 Mol Tb_4O_7 Katkılı 800°C 24 Saat’de Isıl İşlem Sonrası.
- d.** %22 Mol Tb_4O_7 Katkılı 800°C 24 Saat’de Isıl İşlem Sonrası.
- e.** %25 Mol Tb_4O_7 Katkılı 800°C 24 Saat’de Isıl İşlem Sonrası.

800°C 24 saat’de %15,%17,%20,%22,%25 mol Tb₄O₇ katkılı kübik (fcc) δ -Bi₂O₃ fazlarının XRD Spektrumları Şekil (4.10) ‘te gösterildiği gibi üst üste çakıştırılmıştır ve bu 5 numunenin XRD Spektrumlarında ki piklerinde hiç bir fark görülmediği ortaya çıkmıştır.

%17,%20,%22 ve %25 mol Tb₄O₇ katkılı kübik (fcc) δ -Bi₂O₃ fazlarının XRD Spektrum Verileri Tablo (4.23), Tablo (4.24), Tablo (4.25)ve Tablo (4.26) da verilmiştir.

Tablo 4.23. %17 Mol Tb₄O₇ Katkılı 800°C 24 Saat’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş δ -Bi₂O₃ Fazının XRD Spektrumu Verileri.

Pik No	h k l	d _{göz.}	I/I ₀	d _{hesp.}	Δ d
1	1 1 1	3.17463	100	3.17388	0.00075
2	2 0 0	2.74875	37.0783	2.74866	9e-005
3	2 2 0	1.94424	33.0631	1.9436	0.00064
4	3 1 1	1.65722	25.8124	1.6575	-0.00028
5	2 2 2	1.58661	6.03859	1.58694	-0.00033
6	4 0 0	1.37444	2.46017	1.37433	0.00011
7	3 3 1	1.26121	4.83801	1.26117	4e-005
8	4 2 0	1.22924	4.23738	1.22924	0
9	4 2 2	1.12213	3.00948	1.12214	-1e-005

Tablo 4.24. %20 Mol Tb₄O₇ Katkılı 800°C 24 Saat’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş δ -Bi₂O₃ Fazının XRD Spektrumu Verileri.

Pik No	h k l	d _{göz.}	I/I ₀	d _{hesp.}	Δ d
1	1 1 1	3.16565	100	3.16487	0.00078
2	2 0 0	2.74200	46.8728	2.74086	0.00114
3	2 2 0	1.93861	37.784	1.93808	0.00053
4	3 1 1	1.65326	28.2671	1.6528	0.00046
5	2 2 2	1.58259	6.25781	1.58243	0.00016
6	4 0 0	1.37032	2.63346	1.37043	-0.00011
7	3 3 1	1.25740	5.75197	1.25759	-0.00019
8	4 2 0	1.22568	4.71102	1.22575	-7e-005
9	4 2 2	1.11900	2.26102	1.11895	5e-005

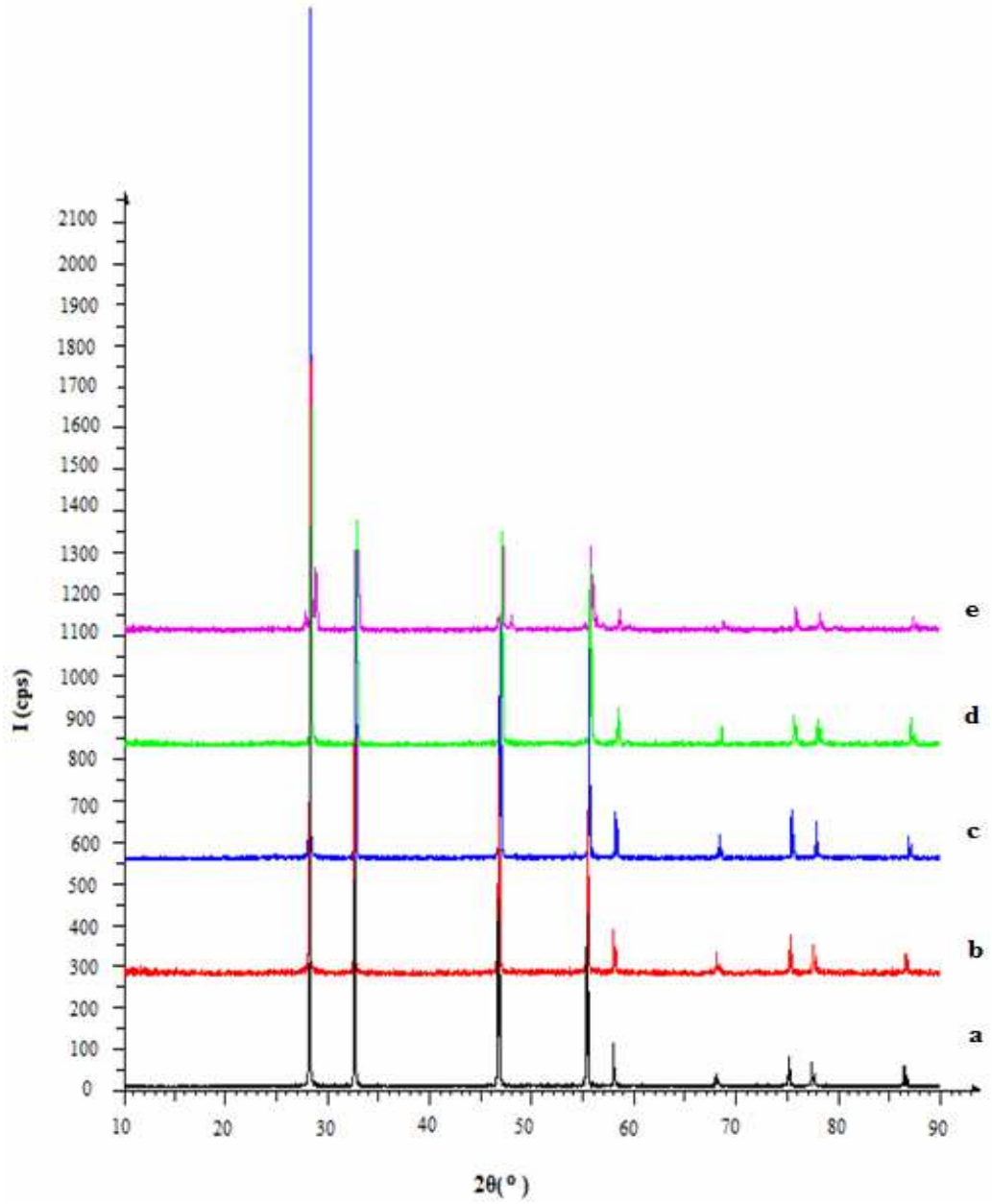
Tablo 4.25. %22 Mol Tb₄O₇ Katkılı 800°C 24 Saat’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş δ -Bi₂O₃ Fazının XRD Spektrumu Verileri.

Pik No	h k l	d _{göz.}	I/I ₀	d _{hesp.}	Δd
1	1 1 1	3.15747	100	3.15864	-0.00117
2	2 0 0	2.73654	39.9983	2.73546	0.00108
3	2 2 0	1.93456	31.4384	1.93426	0.0003
4	3 1 1	1.64947	24.5537	1.64955	-8e-005
5	2 2 2	1.57943	5.19225	1.57932	0.00011
6	4 0 0	1.36772	2.42662	1.36773	-1e-005
7	3 3 1	1.25502	5.12423	1.25512	-0.0001
8	4 2 0	1.22335	3.72829	1.22334	1e-005
9	4 2 2	1.11677	3.44927	1.11675	2e-005

Tablo 4.26. %25 Mol Tb₄O₇ Katkılı 800°C 24 Saat’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş δ -Bi₂O₃ Fazının XRD Spektrumu Verileri.

Pik No	h k l	d _{göz.}	I/I ₀	d _{hesp.}	Δd
1	1 1 1	3.15076	100	3.15043	0.00033
2	2 0 0	2.72698	33.1424	2.72835	-0.00137
3	2 2 0	1.92923	34.4253	1.92924	-1e-005
4	3 1 1	1.64535	23.2614	1.64526	9e-005
5	2 2 2	1.57525	4.6329	1.57521	4e-005
6	4 0 0	1.36419	2.635	1.36418	1e-005
7	3 3 1	1.25171	6.57177	1.25185	-0.00014
8	4 2 0	1.22017	3.84395	1.22016	1e-005
9	4 2 2	1.11391	3.36908	1.11384	7e-005

4.1.1.8. %15,%17,%20 %22,%25 mol Tb_4O_7 Katkılanmış Numunenin 800°C 48 Saat için XRD Ölçüm Sonuçları



Şekil 4.11. Tb_4O_7 Katkılı Edilmiş δ - Bi_2O_3 Fazlarının XRD Spektrumları.
a. %15 Mol Tb_4O_7 Katkılı 800°C 48 Saat’de Isıl İşlem Sonrası.
b. %17 Mol Tb_4O_7 Katkılı 800°C 48 Saat’de Isıl İşlem Sonrası.
c. %20 Mol Tb_4O_7 Katkılı 800°C 48 Saat’de Isıl İşlem Sonrası.
d. %22 Mol Tb_4O_7 Katkılı 800°C 48 Saat’de Isıl İşlem Sonrası.
e. %25 Mol Tb_4O_7 Katkılı 800°C 48 Saat’de Isıl İşlem Sonrası.

800°C 48 saat’de %15,%17,%20,%22,%25 mol Tb₄O₇ katkılı kübik (fcc) δ -Bi₂O₃ fazlarının XRD Spektrumları Şekil (4.11) ‘te gösterildiği gibi üst üste çakıştırılmıştır ve bu 5 numunenin XRD Spektrumlarında ki piklerinde hiç bir fark görülmediği ortaya çıkmıştır.

%15,%17,%20,%22 ve %25 mol Tb₄O₇ katkılı kübik (fcc) δ -Bi₂O₃ fazlarının XRD Spektrum Verileri Tablo(4.27),Tablo (4.28),Tablo(4.29), Tablo(4.30)ve Tablo (4.31) de verilmiştir.

Tablo 4.27. %15 Mol Tb₄O₇ Katkılı 800°C 48 Saat’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş δ -Bi₂O₃ Fazının XRD Spektrumu Verileri.

Pik No	h k l	d _{göz.}	I/I _o	d _{hesp.}	Δ d
1	1 1 1	3.16932	100	3.17542	-0.0061
2	2 0 0	2.74724	41.6402	2.75	-0.00276
3	2 2 0	1.94369	33.8941	1.94454	-0.00085
4	3 1 1	1.65788	31.7551	1.65831	-0.00043
5	2 2 2	1.58732	7.78699	1.58771	-0.00039
6	4 0 0	1.37516	2.40568	1.375	0.00016
7	3 3 1	1.26213	5.50102	1.26179	0.00034
8	4 2 0	1.23039	4.507	1.22984	0.00055
9	4 2 2	1.12309	3.85011	1.12268	0.00041

Tablo 4.28. %17 Mol Tb₄O₇ Katkılı 800°C 48 Saat’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş δ -Bi₂O₃ Fazının XRD Spektrumu Verileri.

Pik No	h k l	d _{göz.}	I/I _o	d _{hesp.}	Δ d
1	1 1 1	3.17131	100	3.17271	-0.0014
2	2 0 0	2.74784	39.6696	2.74765	0.00019
3	2 2 0	1.94237	37.6691	1.94288	-0.00051
4	3 1 1	1.65671	27.7883	1.65689	-0.00018
5	2 2 2	1.58634	7.20895	1.58635	-1e-005
6	4 0 0	1.37375	3.30766	1.37382	-7e-005
7	3 3 1	1.26059	6.5661	1.26071	-0.00012
8	4 2 0	1.22898	4.25049	1.22878	0.0002
9	4 2 2	1.12176	3.25926	1.12172	4e-005

Tablo 4.29. %20 Mol Tb₄O₇ Katkılı 800°C 48 Saat’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş δ -Bi₂O₃ Fazının XRD Spektrumu Verileri.

Pik No	h k l	d _{göz.}	I/I _o	d _{hesp.}	Δ d
1	1 1 1	3.16676	100	3.16457	0.00219
2	2 0 0	2.74238	36.4759	2.74059	0.00179
3	2 2 0	1.93869	28.0525	1.93789	0.0008
4	3 1 1	1.65302	25.018	1.65264	0.00038
5	2 2 2	1.58233	5.46658	1.58228	5e-005
6	4 0 0	1.37035	2.77572	1.3703	5e-005
7	3 3 1	1.25749	5.59715	1.25747	2e-005
8	4 2 0	1.22563	4.34345	1.22563	0
9	4 2 2	1.11867	2.34466	1.11884	-0.00017

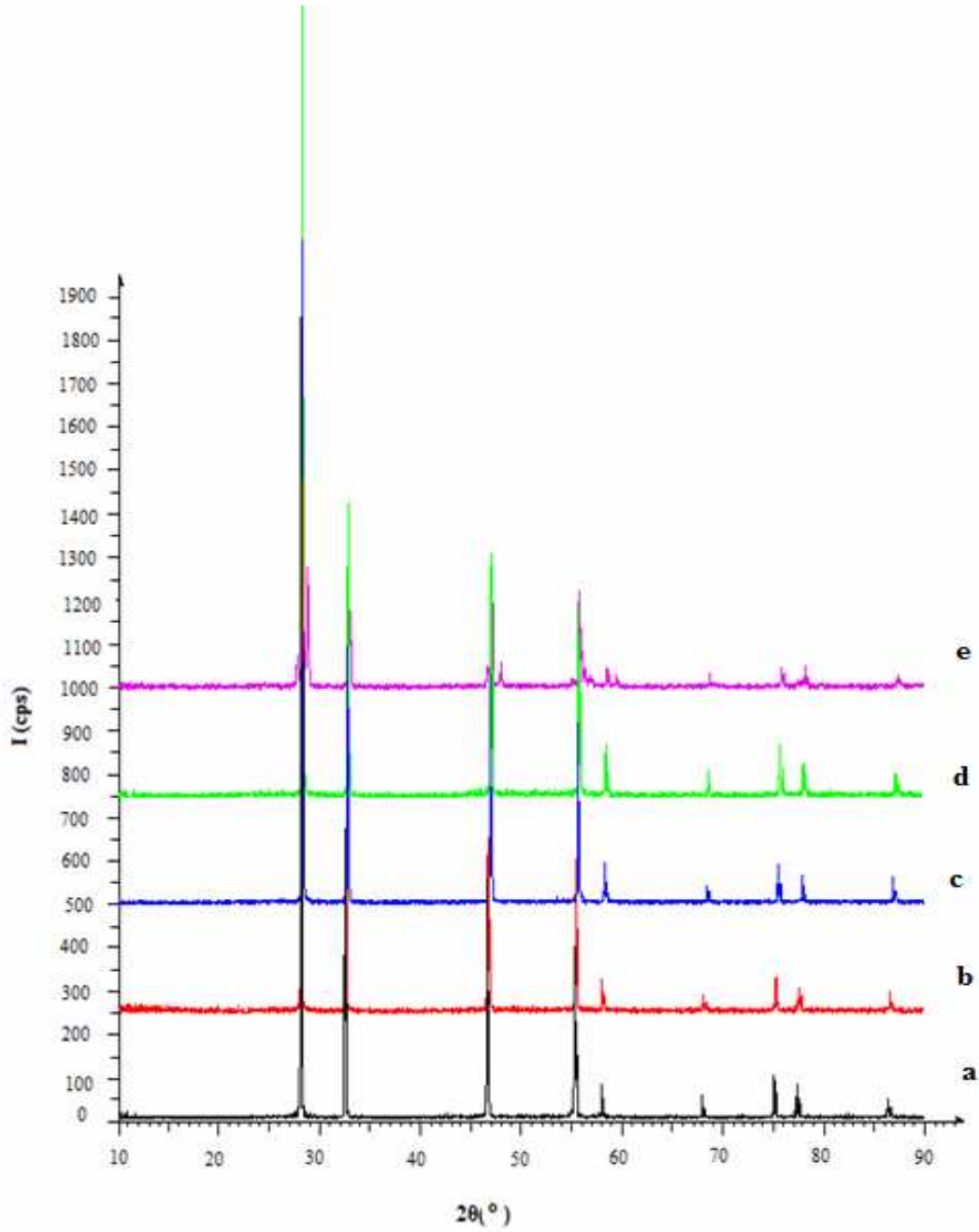
Tablo 4.30. %22 Mol Tb₄O₇ Katkılı 800°C 48 Saat’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş δ -Bi₂O₃ Fazının XRD Spektrumu Verileri.

Pik No	h k l	d _{göz.}	I/I _o	d _{hesp.}	Δ d
1	1 1 1	3.15227	100	3.15612	-0.00385
2	2 0 0	2.73034	35.9692	2.73328	-0.00294
3	2 2 0	1.93235	34.1548	1.93272	-0.00037
4	3 1 1	1.64812	28.6141	1.64823	-0.00011
5	2 2 2	1.57754	5.68716	1.57806	-0.00052
6	4 0 0	1.36653	2.87595	1.36664	-0.00011
7	3 3 1	1.25421	4.87688	1.25412	9e-005
8	4 2 0	1.22263	3.96759	1.22236	0.00027
9	4 2 2	1.11612	4.22505	1.11586	0.00026

Tablo 4.31. %25 Mol Tb₄O₇ Katkılı 800°C 48 Saat’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş δ -Bi₂O₃ Fazının XRD Spektrumu Verileri.

Pik No	h k l	d _{göz.}	I/I _o	d _{hesp.}	Δ d
1	1 1 1	3.14915	100	3.15021	-0.00106
2	2 0 0	2.72762	37.1553	2.72816	-0.00054
3	2 2 0	1.92912	33.6877	1.9291	2e-005
4	3 1 1	1.64495	28.7824	1.64514	-0.00019
5	2 2 2	1.57486	7.36869	1.57511	-0.00025
6	4 0 0	1.36345	3.42972	1.36408	-0.00063
7	3 3 1	1.25170	8.09726	1.25177	-7e-005
8	4 2 0	1.22020	6.18262	1.22007	0.00013
9	4 2 2	1.11403	4.23388	1.11377	0.00026

4.1.1.9. %15,%17,%20 %22,%25 mol Tb_4O_7 Katkılanmış Numunenin 800°C 72 Saat için XRD Ölçüm Sonuçları



Şekil 4.12. Tb_4O_7 Katkılı Edilmiş δ - Bi_2O_3 Fazlarının XRD Spektrumları.
a. %15 Mol Tb_4O_7 Katkılı 800°C 72 Saat’de Isıl İşlem Sonrası.
b. %17 Mol Tb_4O_7 Katkılı 800°C 72 Saat’de Isıl İşlem Sonrası.
c. %20 Mol Tb_4O_7 Katkılı 800°C 72 Saat’de Isıl İşlem Sonrası.
d. %22 Mol Tb_4O_7 Katkılı 800°C 72 Saat’de Isıl İşlem Sonrası.
e. %25 Mol Tb_4O_7 Katkılı 800°C 72 Saat’de Isıl İşlem Sonrası.

800°C 72 saat’de %15,%17,%20,%22,%25 mol Tb₄O₇ katkılı kübik (fcc) δ -Bi₂O₃ fazlarının XRD Spektrumları Şekil (4.12) ‘te gösterildiği gibi üst üste çakıştırılmıştır ve bu 5 numunenin XRD Spektrumlarında ki piklerinde hiç bir fark görülmediği ortaya çıkmıştır.

%15,%17,%20,%22 ve %25 mol Tb₄O₇ katkılı kübik (fcc) δ -Bi₂O₃ fazlarının XRD Spektrum Verileri Tablo(4.32),Tablo (4.33),Tablo(4.34), Tablo(4.35)ve Tablo (4.36) de verilmiştir.

Tablo 4.32. %15 Mol Tb₄O₇ Katkılı 800°C 72 Saat’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş δ Bi₂O₃ Fazının XRD Spektrumu Verileri.

Pik No	h k l	d _{göz.}	I/I _o	d _{hesp.}	Δ d
1	1 1 1	3.17989	100	3.17895	0.00094
2	2 0 0	2.75406	36.9372	2.75305	0.00101
3	2 2 0	1.94695	30.4587	1.9467	0.00025
4	3 1 1	1.66008	21.7577	1.66015	-7e-005
5	2 2 2	1.58951	4.37054	1.58947	4e-005
6	4 0 0	1.37684	2.87127	1.37652	0.00032
7	3 3 1	1.26325	5.16794	1.26318	7e-005
8	4 2 0	1.23113	4.25097	1.2312	-7e-005
9	4 2 2	1.12379	2.40746	1.12393	-0.00014

Tablo 4.33 %17 Mol Tb₄O₇ Katkılı 800°C 72 Saat’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş δ Bi₂O₃ Fazının XRD Spektrumu Verileri.

Pik No	h k l	d _{göz.}	I/I _o	d _{hesp.}	Δ d
1	1 1 1	3.17444	100	3.17337	0.00107
2	2 0 0	2.74786	33.3308	2.74822	-0.00036
3	2 2 0	1.94277	33.0103	1.94328	-0.00051
4	3 1 1	1.65724	29.6175	1.65724	0
5	2 2 2	1.58680	5.87665	1.58669	0.00011
6	4 0 0	1.37406	2.94662	1.37411	-5e-005
7	3 3 1	1.26085	6.04757	1.26097	-0.00012
8	4 2 0	1.22894	4.34862	1.22904	-0.0001
9	4 2 2	1.12212	3.68305	1.12196	0.00016

Tablo 4.34. %20 Mol Tb₄O₇ Katkılı 800°C 72 Saat’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş δ -Bi₂O₃ Fazının XRD Spektrumu Verileri.

Pik No	h k l	d _{göz.}	I/I _o	d _{hesp.}	Δ d
1	1 1 1	3.15789	100	3.16107	-0.00318
2	2 0 0	2.73512	39.5713	2.73757	-0.00245
3	2 2 0	1.93532	35.5932	1.93575	-0.00043
4	3 1 1	1.65067	27.8256	1.65082	-0.00015
5	2 2 2	1.58049	6.12844	1.58054	-5e-005
6	4 0 0	1.36907	2.61529	1.36878	0.00029
7	3 3 1	1.25664	5.72284	1.25608	0.00056
8	4 2 0	1.22482	4.00468	1.22428	0.00054

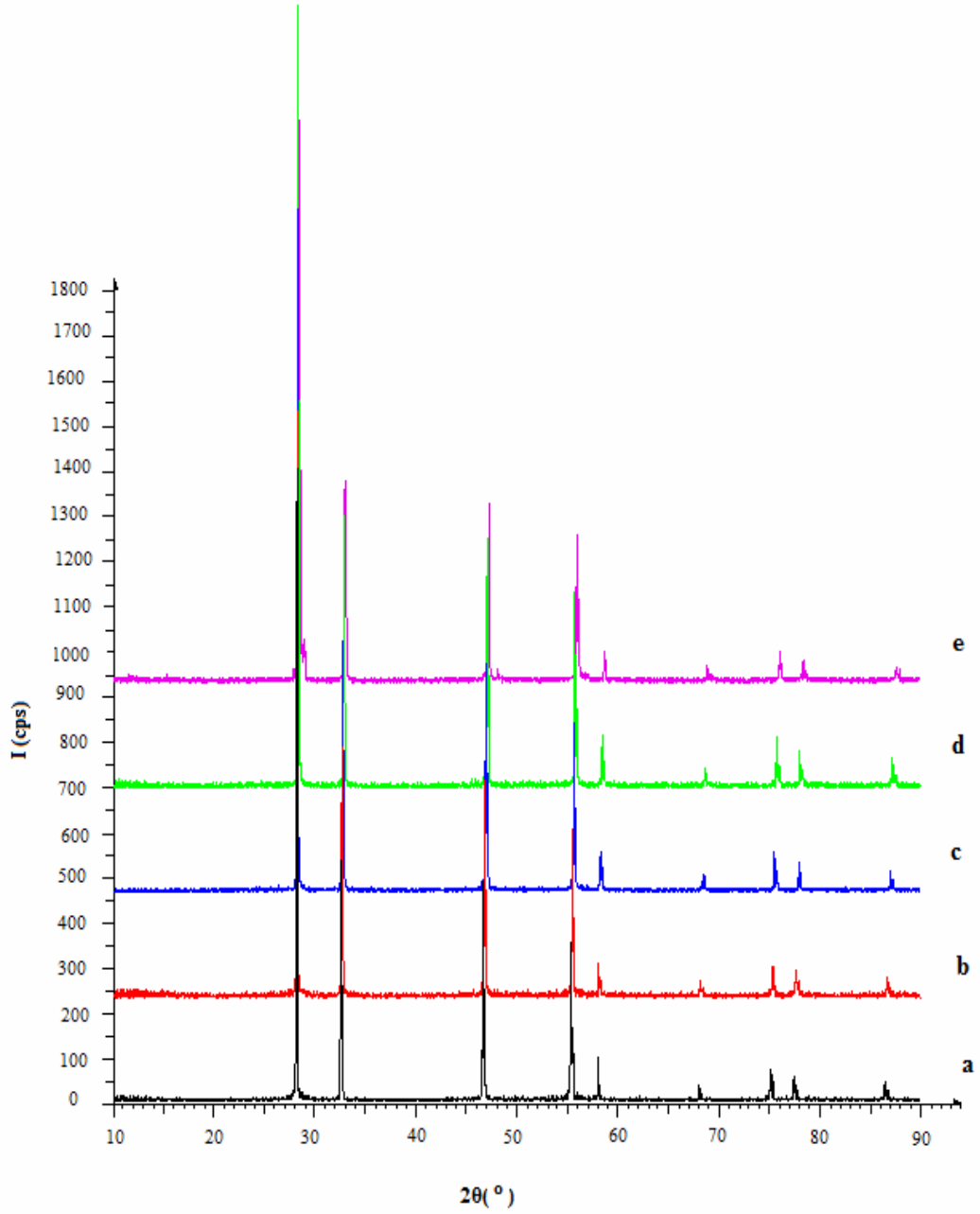
Tablo 4.35. %22 Mol Tb₄O₇ Katkılı 800°C 72 Saat’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş δ -Bi₂O₃ Fazının XRD Spektrumu Verileri.

Pik No	h k l	d _{göz.}	I/I _o	d _{hesp.}	Δ d
1	1 1 1	3.15528	100	3.15711	-0.00183
2	2 0 0	2.73314	37.4181	2.73414	-0.001
3	2 2 0	1.93344	30.8337	1.93333	0.00011
4	3 1 1	1.64897	24.4392	1.64875	0.00022
5	2 2 2	1.57813	6.34077	1.57855	-0.00042
6	4 0 0	1.36698	3.14205	1.36707	-9e-005
7	3 3 1	1.25446	6.44486	1.25451	-5e-005
8	4 2 0	1.22289	4.14285	1.22274	0.00015
9	4 2 2	1.11623	2.76236	1.11621	2e-005

Tablo 4.36. %25 Mol Tb₄O₇ Katkılı 800°C 72 Saat’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş δ -Bi₂O₃ Fazının XRD Spektrumu Verileri.

Pik No	h k l	d _{göz.}	I/I _o	d _{hesp.}	Δ d
1	1 1 1	3.15350	100	3.15211	0.00139
2	2 0 0	2.72995	39.0394	2.72981	0.00014
3	2 2 0	1.93110	29.4647	1.93027	0.00083
4	3 1 1	1.64650	21.7357	1.64614	0.00036
5	2 2 2	1.57605	4.16364	1.57606	-1e-005
6	4 0 0	1.36519	3.17053	1.3649	0.00029
7	3 3 1	1.25245	4.33463	1.25252	-7e-005
8	4 2 0	1.22069	4.75818	1.22081	-0.00012
9	4 2 2	1.11434	2.55238	1.11444	-0.0001

4.1.1.10. %15,%17,%20 %22,%25 mol Tb_4O_7 Katkılanmış Numunenin 850°C 24 Saat için XRD Ölçüm Sonuçları



Şekil 4.13. Tb_4O_7 Katkılı Edilmiş δ - Bi_2O_3 Fazlarının XRD Spektrumları.

- a. %15 Mol Tb_4O_7 Katkılı 850°C 24 Saat’de Isıl İşlem Sonrası.
- b. %17 Mol Tb_4O_7 Katkılı 850°C 24 Saat’de Isıl İşlem Sonrası.
- c. %20 Mol Tb_4O_7 Katkılı 850°C 24 Saat’de Isıl İşlem Sonrası.
- d. %22 Mol Tb_4O_7 Katkılı 850°C 24 Saat’de Isıl İşlem Sonrası.
- e. %25 Mol Tb_4O_7 Katkılı 850°C 24 Saat’de Isıl İşlem Sonrası.

850°C 24 saat’de %15,%17,%20,%22,%25 mol Tb₄O₇ katkılı kübik (fcc) δ -Bi₂O₃ fazlarının XRD Spektrumları Şekil (4.13) ‘te gösterildiği gibi üst üste çakıştırılmıştır ve bu 5 numunenin XRD Spektrumlarında ki piklerinde hiç bir fark görülmediği ortaya çıkmıştır.

%15,%17,%20,%22 ve %25 mol Tb₄O₇ katkılı kübik (fcc) δ -Bi₂O₃ fazlarının XRD Spektrum Verileri Tablo(4.37),Tablo (4.38),Tablo(4.39), Tablo(4.40)ve Tablo (4.41) de verilmiştir.

Tablo 4.37. %15 Mol Tb₄O₇ Katkılı 850°C 24 Saat’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş δ Bi₂O₃ Fazının XRD Spektrumu Verileri.

Pik No	h k l	d _{göz.}	I/I ₀	d _{hesp.}	Δ d
1	1 1 1	3.17991	100	3.17848	0.00143
2	2 0 0	2.75461	39.0213	2.75265	0.00196
3	2 2 0	1.94659	36.3427	1.94642	0.00017
4	3 1 1	1.66000	26.3662	1.65991	9e-005
5	2 2 2	1.58974	6.94608	1.58924	0.0005
6	4 0 0	1.37619	2.57214	1.37632	-0.00013
7	3 3 1	1.26302	5.1023	1.263	2e-005
8	4 2 0	1.23100	3.92183	1.23102	-2e-005
9	4 2 2	1.12368	2.86588	1.12376	-8e-005

Tablo 4.38. %17 Mol Tb₄O₇ Katkılı 850°C 24 Saat’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş δ Bi₂O₃ Fazının XRD Spektrumu Verileri.

Pik No	h k l	d _{göz.}	I/I ₀	d _{hesp.}	Δ d
1	1 1 1	3.17374	100	3.17261	0.00113
2	2 0 0	2.74790	43.2167	2.74756	0.00034
3	2 2 0	1.94309	37.7959	1.94282	0.00027
4	3 1 1	1.65724	28.9991	1.65684	0.0004
5	2 2 2	1.58591	5.27207	1.5863	-0.00039
6	4 0 0	1.37369	2.8705	1.37378	-9e-005
7	3 3 1	1.26079	4.9966	1.26067	0.00012
8	4 2 0	1.22882	4.18319	1.22875	7e-005
9	4 2 2	1.12159	3.29059	1.12169	-0.0001

Tablo 4.39. %20 Mol Tb₄O₇ Katkılı 850°C 24 Saat’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş δ -Bi₂O₃ Fazının XRD Spektrumu Verileri.

Pik No	h k l	d _{göz.}	I/I _o	d _{hesp.}	Δ d
1	1 1 1	3.16679	100	3.16419	0.0026
2	2 0 0	2.74227	36.4306	2.74027	0.002
3	2 2 0	1.93854	33.4371	1.93766	0.00088
4	3 1 1	1.65262	24.736	1.65245	0.00017
5	2 2 2	1.58214	5.23527	1.5821	4e-005
6	4 0 0	1.37018	2.3218	1.37014	4e-005
7	3 3 1	1.25721	5.86005	1.25732	-0.00011
8	4 2 0	1.22559	4.05317	1.22549	0.0001
9	4 2 2	1.11857	3.08111	1.11871	-0.00014

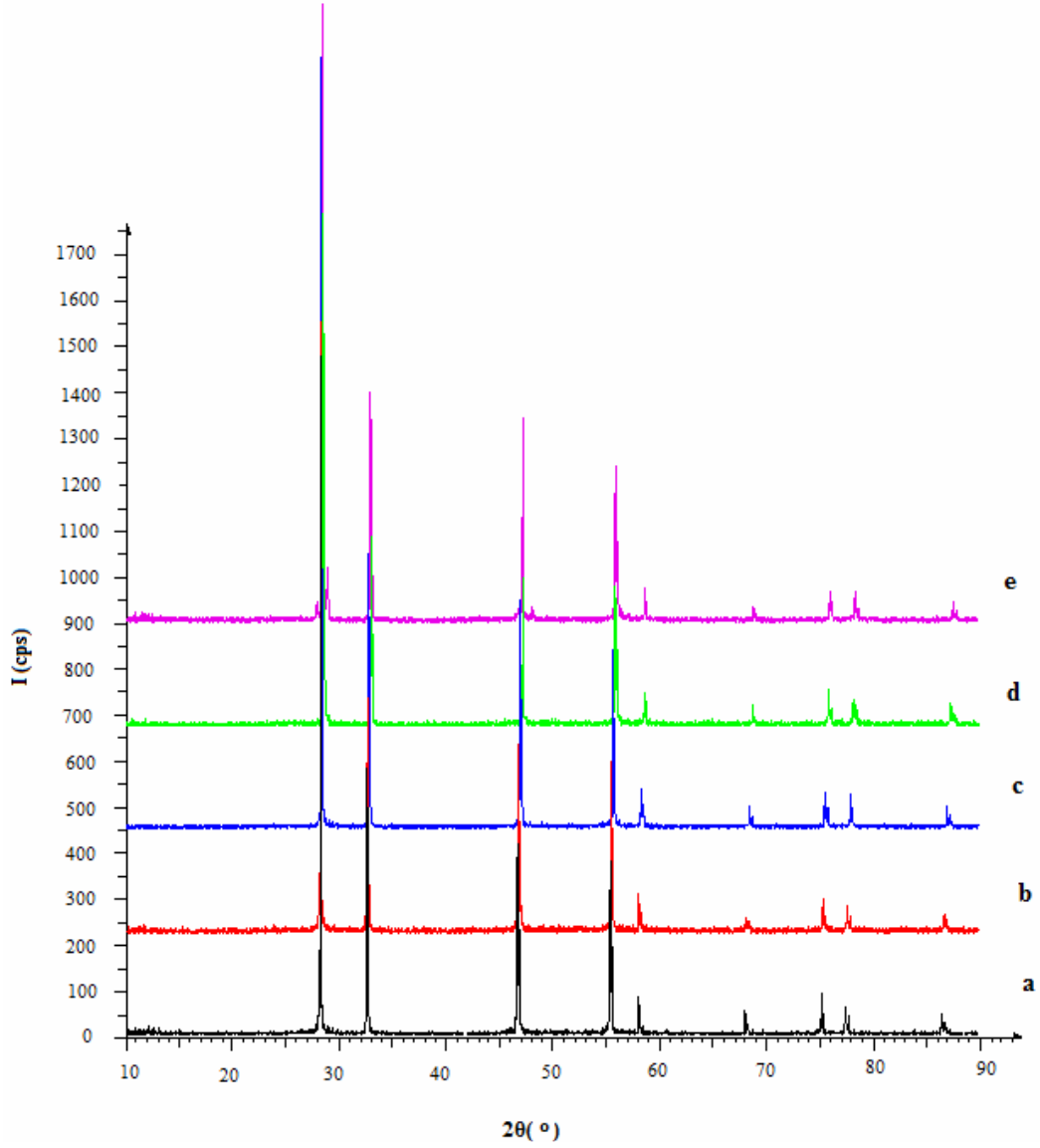
Tablo 4.40. %22 Mol Tb₄O₇ Katkılı 850°C 24 Saat’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş δ -Bi₂O₃ Fazının XRD Spektrumu Verileri.

Pik No	h k l	d _{göz.}	I/I _o	d _{hesp.}	Δ d
1	1 1 1	3.15767	100	3.15679	0.00088
2	2 0 0	2.73474	35.8072	2.73386	0.00088
3	2 2 0	1.93384	33.0341	1.93313	0.00071
4	3 1 1	1.64861	26.0313	1.64858	3e-005
5	2 2 2	1.57837	6.77423	1.57839	-2e-005
6	4 0 0	1.36708	2.09432	1.36693	0.00015
7	3 3 1	1.25427	6.48525	1.25438	-0.00011
8	4 2 0	1.22261	4.62922	1.22262	-1e-005
9	4 2 2	1.11605	3.7764	1.11609	-4e-005

Tablo 4.41. %25 Mol Tb₄O₇ Katkılı 850°C 24 Saat’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş δ -Bi₂O₃ Fazının XRD Spektrumu Verileri.

Pik No	h k l	d _{göz.}	I/I _o	d _{hesp.}	Δ d
1	1 1 1	3.14852	100	3.14754	0.00098
2	2 0 0	2.72641	36.7493	2.72585	0.00056
3	2 2 0	1.92801	32.6292	1.92747	0.00054
4	3 1 1	1.64385	27.0788	1.64375	0.0001
5	2 2 2	1.57370	5.12993	1.57377	-7e-005
6	4 0 0	1.36296	2.99139	1.36292	4e-005
7	3 3 1	1.25059	5.38633	1.25071	-0.00012
8	4 2 0	1.21903	3.61587	1.21904	-1e-005
9	4 2 2	1.11283	2.5653	1.11282	1e-005

4.1.1.11. %15,%17,%20 %22,%25 mol Tb_4O_7 Katkılanmış Numunenin 850°C 48 Saat için XRD Ölçüm Sonuçları



Şekil 4.14. Tb_4O_7 Katkılı Edilmiş Bi_2O_3 Fazlarının XRD Spektrumları.

a. %15 Mol Tb_4O_7 Katkılı 850°C 48 Saat’de Isıl İşlem Sonrası.

b. %17 Mol Tb_4O_7 Katkılı 850°C 48 Saat’de Isıl İşlem Sonrası.

c. %20 Mol Tb_4O_7 Katkılı 850°C 48 Saat’de Isıl İşlem Sonrası.

d. %22 Mol Tb_4O_7 Katkılı 850°C 48 Saat’de Isıl İşlem Sonrası.

e. %25 Mol Tb_4O_7 Katkılı 850°C 48 Saat’de Isıl İşlem Sonrası.

850°C 48 saat’de %15,%17,%20,%22,%25 mol Tb₄O₇ katkılı kübik (fcc) δ -Bi₂O₃ fazlarının XRD Spektrumları Şekil (4.14) ‘te gösterildiği gibi üst üste çakıştırılmıştır ve bu 5 numunenin XRD Spektrumlarında ki piklerinde hiç bir fark görülmediği ortaya çıkmıştır.

%15,%17,%20,%22 ve %25 mol Tb₄O₇ katkılı kübik (fcc) δ -Bi₂O₃ fazlarının XRD Spektrum Verileri Tablo(4.42),Tablo (4.43),Tablo(4.44), Tablo(4.45)ve Tablo (4.46) de verilmiştir.

Tablo 4.42. %15 Mol Tb₄O₇ Katkılı 850°C 48 Saat’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş δ -Bi₂O₃ Fazının XRD Spektrumu Verileri.

Pik No	h k l	d _{göz.}	I/I _o	d _{hesp.}	Δd
1	1 1 1	3.17466	100	3.17695	-0.00229
2	2 0 0	2.75046	39.3996	2.75132	-0.00086
3	2 2 0	1.94441	27.7589	1.94547	-0.00106
4	3 1 1	1.65874	25.94	1.65911	-0.00037
5	2 2 2	1.58892	5.75235	1.58847	0.00045
6	4 0 0	1.37551	3.49136	1.37556	-0.00015
7	3 3 1	1.26243	5.96575	1.26239	4e-005
8	4 2 0	1.23036	3.96527	1.23043	-7e-005
9	4 2 2	1.12336	2.93877	1.12322	0.00014

Tablo 4.43. %17 Mol Tb₄O₇ Katkılı 850°C 48 Saat’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş δ -Bi₂O₃ Fazının XRD Spektrumu Verileri.

Pik No	h k l	d _{göz.}	I/I _o	d _{hesp.}	Δd
1	1 1 1	3.17170	100	3.17203	-0.00033
2	2 0 0	2.74640	37.3986	2.74706	-0.00066
3	2 2 0	1.94232	31.1009	1.94247	-0.00015
4	3 1 1	1.65681	28.0527	1.65654	0.00027
5	2 2 2	1.58597	6.25362	1.58602	-5e-005
6	4 0 0	1.37347	2.03952	1.37353	-6e-005
7	3 3 1	1.26071	5.14117	1.26044	0.00027
8	4 2 0	1.22855	3.99111	1.22852	3e-005
9	4 2 2	1.12133	2.76335	1.12148	-0.00015

Tablo 4.44. %20 Mol Tb₄O₇ Katkılı 850°C 48 Saat’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş δ -Bi₂O₃ Fazının XRD Spektrumu Verileri.

Pik No	h k l	d _{göz.}	I/I _o	d _{hesp.}	Δ d
1	1 1 1	3.16298	100	3.16255	0.00043
2	2 0 0	2.73950	36.0264	2.73885	0.00065
3	2 2 0	1.93704	30.4091	1.93666	0.00038
4	3 1 1	1.65157	23.7577	1.65159	-2e-005
5	2 2 2	1.58105	5.14775	1.58127	-0.00022
6	4 0 0	1.36956	2.88203	1.36942	0.00014
7	3 3 1	1.25652	4.48288	1.25667	-0.00015
8	4 2 0	1.22499	4.30623	1.22485	0.00014
9	4 2 2	1.11808	2.7718	1.11813	-5e-005

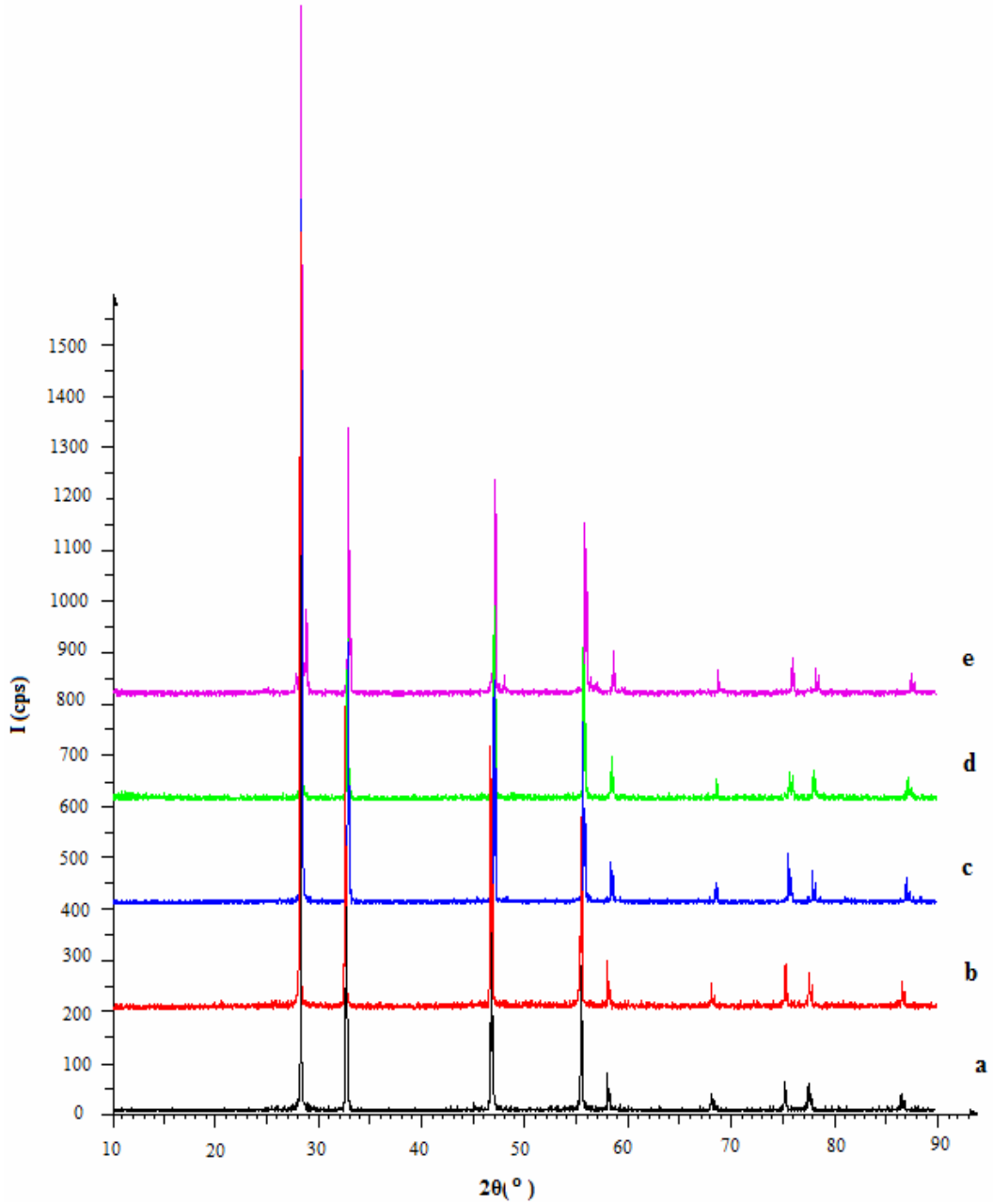
Tablo 4.45. %22 Mol Tb₄O₇ Katkılı 850°C 48 Saat’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş δ -Bi₂O₃ Fazının XRD Spektrumu Verileri.

Pik No	h k l	d _{göz.}	I/I _o	d _{hesp.}	Δ d
1	1 1 1	3.16298	100	3.16255	0.00043
2	2 0 0	2.73950	36.0264	2.73885	0.00065
3	2 2 0	1.93704	30.4091	1.93666	0.00038
4	3 1 1	1.65157	23.7577	1.65159	-2e-005
5	2 2 2	1.58105	5.14775	1.58127	-0.00022
6	4 0 0	1.36956	2.88203	1.36942	0.00014
7	3 3 1	1.25652	4.48288	1.25667	-0.00015
8	4 2 0	1.22499	4.30623	1.22485	0.00014
9	4 2 2	1.11808	2.7718	1.11813	-5e-005

Tablo 4.46. %25 Mol Tb₄O₇ Katkılı 850°C 48 Saat’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş δ -Bi₂O₃ Fazının XRD Spektrumu Verileri.

Pik No	h k l	d _{göz.}	I/I _o	d _{hesp.}	Δ d
1	1 1 1	3.14851	100	3.14755	0.00096
2	2 0 0	2.72654	37.7671	2.72586	0.00068
3	2 2 0	1.92763	33.4863	1.92747	0.00016
4	3 1 1	1.64347	25.1977	1.64376	-0.00029
5	2 2 2	1.57407	5.18167	1.57378	0.00029
6	4 0 0	1.36298	2.09637	1.36293	5e-005
7	3 3 1	1.25077	4.78681	1.25071	6e-005
8	4 2 0	1.21882	4.5396	1.21904	-0.00022
9	4 2 2	1.11288	2.78042	1.11283	5e-005

4.1.1.12. %15,%17,%20 %22,%25 mol Tb_4O_7 Katkılanmış Numunenin 850°C 72 Saat için XRD Ölçüm Sonuçları



Şekil 4.15. Tb_4O_7 Katkılı Edilmiş δ - Bi_2O_3 Fazlarının XRD Spektrumları.

- a. %15 Mol Tb_4O_7 Katkılı 850°C 72 Saat’de Isıl İşlem Sonrası.
- b. %17 Mol Tb_4O_7 Katkılı 850°C 72 Saat’de Isıl İşlem Sonrası.
- c. %20 Mol Tb_4O_7 Katkılı 850°C 72 Saat’de Isıl İşlem Sonrası.
- d. %22 Mol Tb_4O_7 Katkılı 850°C 72 Saat’de Isıl İşlem Sonrası.
- e. %25 Mol Tb_4O_7 Katkılı 850°C 72 Saat’de Isıl İşlem Sonrası.

850°C 72 saat’de %15,%17,%20,%22,%25 mol Tb₄O₇ katkılı kübik (fcc) δ -Bi₂O₃ fazlarının XRD Spektrumları Şekil (4.15) ‘te gösterildiği gibi üst üste çakıştırılmıştır ve bu 5 numunenin XRD Spektrumlarında ki piklerinde hiç bir fark görülmediği ortaya çıkmıştır.

%15,%17,%20,%22 ve %25 mol Tb₄O₇ katkılı kübik (fcc) δ -Bi₂O₃ fazlarının XRD Spektrum Verileri Tablo(4.47),Tablo (4.48),Tablo(4.49), Tablo(4.50)ve Tablo (4.51) de verilmiştir.

Tablo 4.47. %15 Mol Tb₄O₇ Katkılı 850°C 72 Saat’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş δ Bi₂O₃ Fazının XRD Spektrumu Verileri.

Pik No	h k l	d _{göz.}	I/I _o	d _{hesp.}	Δ d
1	1 1 1	3.17371	100	3.17322	0.00049
2	2 0 0	2.74806	40.7275	2.74809	-3e-005
3	2 2 0	1.94335	36.365	1.94319	0.00016
4	3 1 1	1.65744	25.5467	1.65716	0.00028
5	2 2 2	1.58634	6.07088	1.58661	-0.00027
6	4 0 0	1.37396	2.86769	1.37404	-8e-005
7	3 3 1	1.26096	5.74427	1.26091	5e-005
8	4 2 0	1.22899	4.618	1.22898	1e-005
9	4 2 2	1.12189	3.25927	1.1219	-1e-005

Tablo 4.48. %17 Mol Tb₄O₇ Katkılı 850°C 72 Saat’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş δ Bi₂O₃ Fazının XRD Spektrumu Verileri.

Pik No	h k l	d _{göz.}	I/I _o	d _{hesp.}	Δ d
1	1 1 1	3.17371	100	3.17322	0.00049
2	2 0 0	2.74806	40.7275	2.74809	-3e-005
3	2 2 0	1.94335	36.365	1.94319	0.00016
4	3 1 1	1.65744	25.5467	1.65716	0.00028
5	2 2 2	1.58634	6.07088	1.58661	-0.00027
6	4 0 0	1.37396	2.86769	1.37404	-8e-005
7	3 3 1	1.26096	5.74427	1.26091	5e-005
8	4 2 0	1.22899	4.618	1.22898	1e-005
9	4 2 2	1.12189	3.25927	1.1219	-1e-005

Tablo 4.49. %20 Mol Tb₄O₇ Katkılı 850°C 72 Saat’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş δ -Bi₂O₃ Fazının XRD Spektrumu Verileri.

Pik No	h k l	d _{göz.}	I/I ₀	d _{hesp.}	Δd
1	1 1 1	3.15086	100	3.15727	-0.00641
2	2 0 0	2.73056	37.298	2.73428	-0.00372
3	2 2 0	1.93252	32.3863	1.93343	-0.00091
4	3 1 1	1.64886	26.2743	1.64883	3e-005
5	2 2 2	1.57886	5.97611	1.57864	0.00022
6	4 0 0	1.36769	2.47287	1.36714	0.00055
7	3 3 1	1.25474	1.30264	1.25457	0.00017
8	4 2 0	1.22310	1.81393	1.22281	0.00029

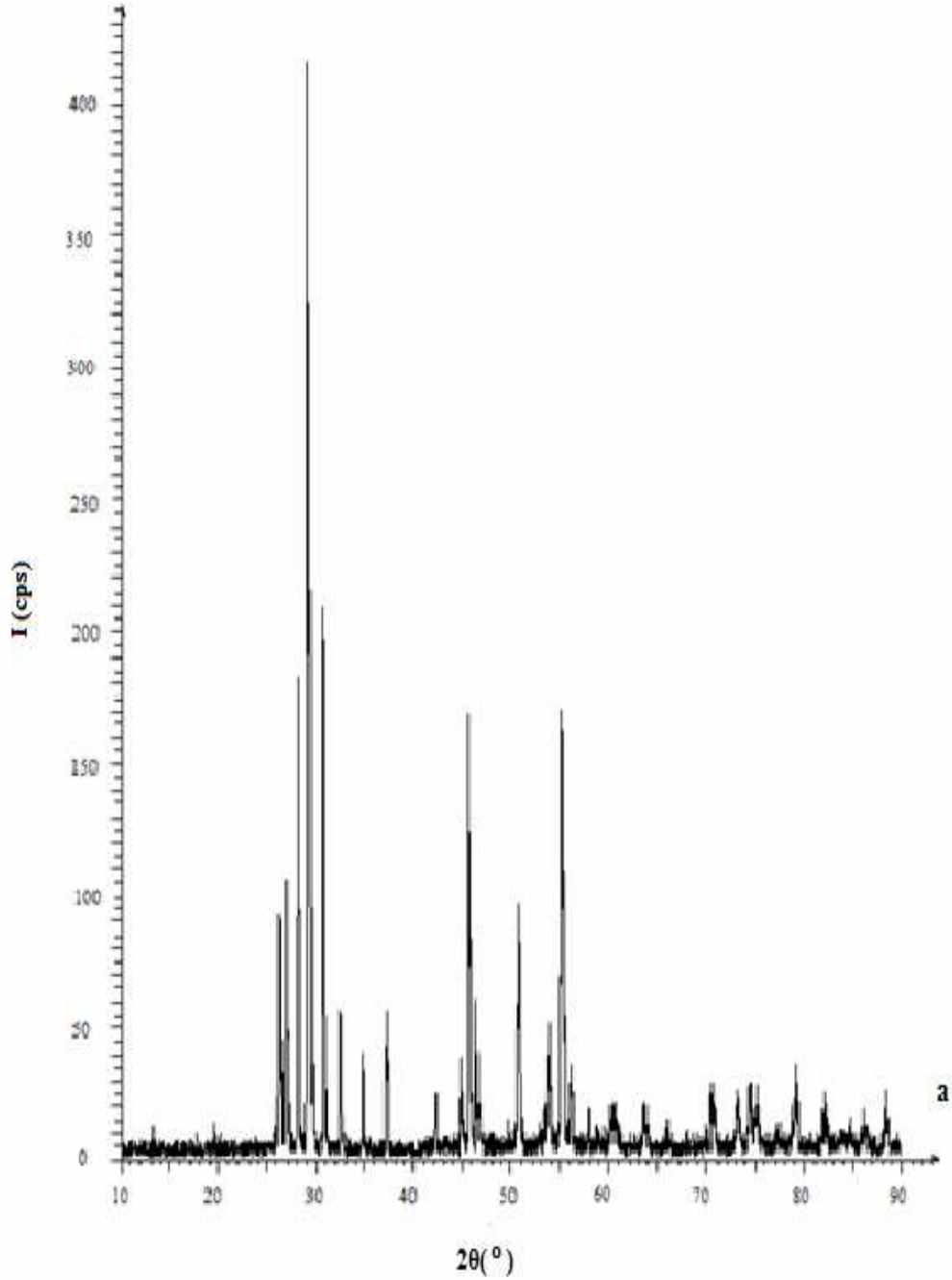
Tablo 4.50. %22 Mol Tb₄O₇ Katkılı 850°C 72 Saat’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş δ -Bi₂O₃ Fazının XRD Spektrumu Verileri.

Pik No	h k l	d _{göz.}	I/I ₀	d _{hesp.}	Δd
1	1 1 1	3.15521	100	3.15631	-0.0011
2	2 0 0	2.73208	30.0672	2.73345	-0.00137
3	2 2 0	1.93282	37.4053	1.93284	-2e-005
4	3 1 1	1.64805	29.0199	1.64833	-0.00028
5	2 2 2	1.57804	7.73428	1.57816	-0.00012
6	4 0 0	1.36645	3.55427	1.36672	-0.00027
7	3 3 1	1.25422	5.33536	1.25419	3e-005
8	4 2 0	1.22245	5.22814	1.22243	2e-005
9	4 2 2	1.11608	3.99954	1.11592	0.00016

Tablo 4.51. %25 Mol Tb₄O₇ Katkılı 850°C 72 Saat’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş δ -Bi₂O₃ Fazının XRD Spektrumu Verileri.

Pik No	h k l	d _{göz.}	I/I ₀	d _{hesp.}	Δd
1	1 1 1	3.15083	100	3.14911	0.00172
2	2 0 0	2.72855	39.5044	2.72721	0.00134
3	2 2 0	1.92921	30.9088	1.92843	0.00078
4	3 1 1	1.64491	25.048	1.64457	0.00034
5	2 2 2	1.57455	6.19115	1.57455	0
6	4 0 0	1.36378	3.51989	1.3636	0.00018
7	3 3 1	1.25130	4.95101	1.25133	-3e-005
8	4 2 0	1.21974	3.63666	1.21964	0.0001
9	4 2 2	1.11315	2.73622	1.11338	-0.00023

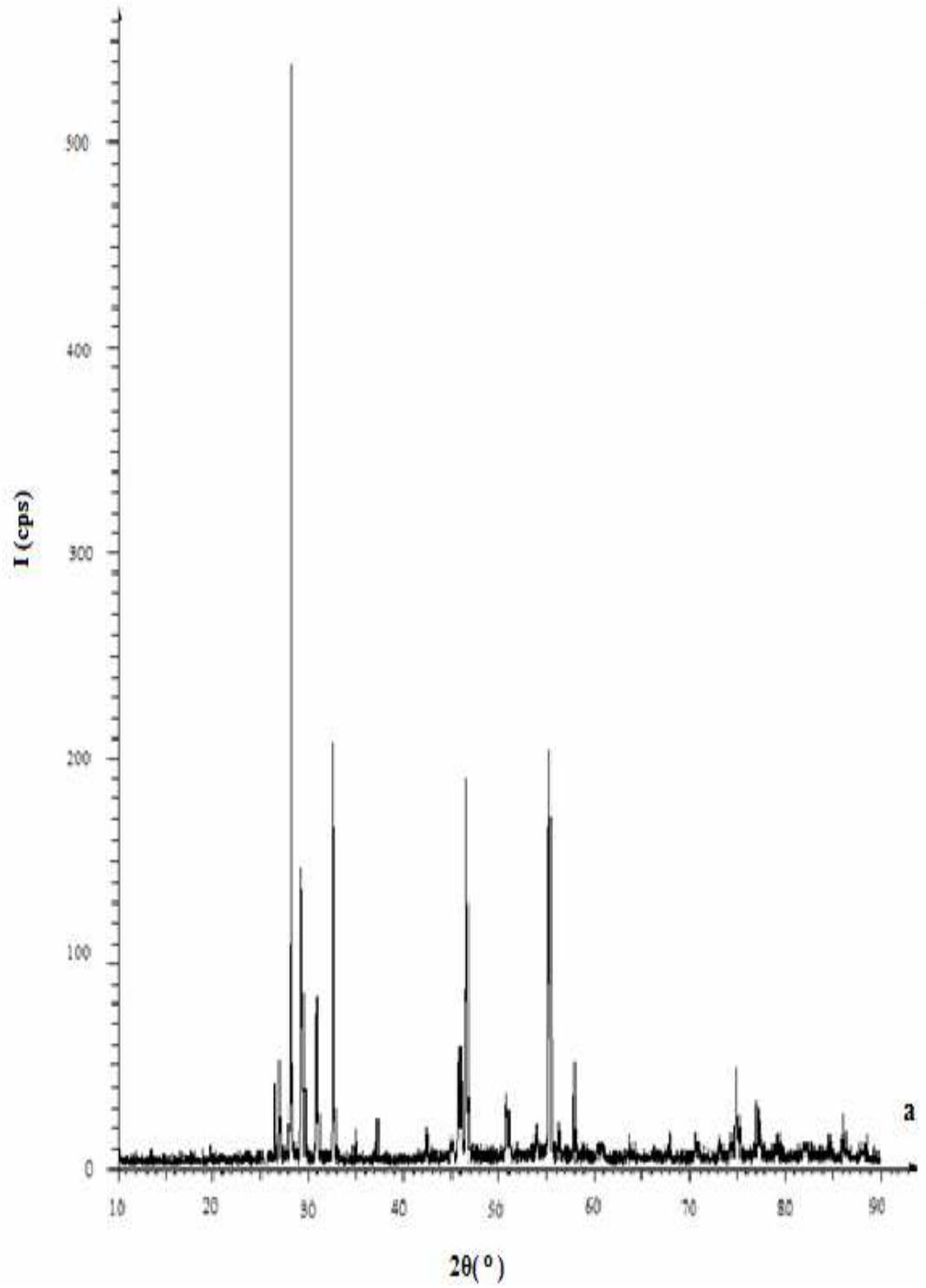
4.1.1.13. %10 mol Tb_4O_7 Katkılanmış Numunenin 750°C 48 Saat için XRD Ölçüm Sonuçları



Şekil 4.16. Tb_4O_7 Katkılı Edilmiş $\delta-Bi_2O_3$ Fazlarının XRD Spektrumları.
a. %10 Mol Tb_4O_7 Katkılı 750°C 48 Saat’de Isıl İşlem Sonrası.

Tablo 4.52. %10 Mol Tb₄O₇ Katkılı 750°C 48 Saat’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş
 δ -Bi₂O₃ Fazının XRD Spektrumu Verileri.

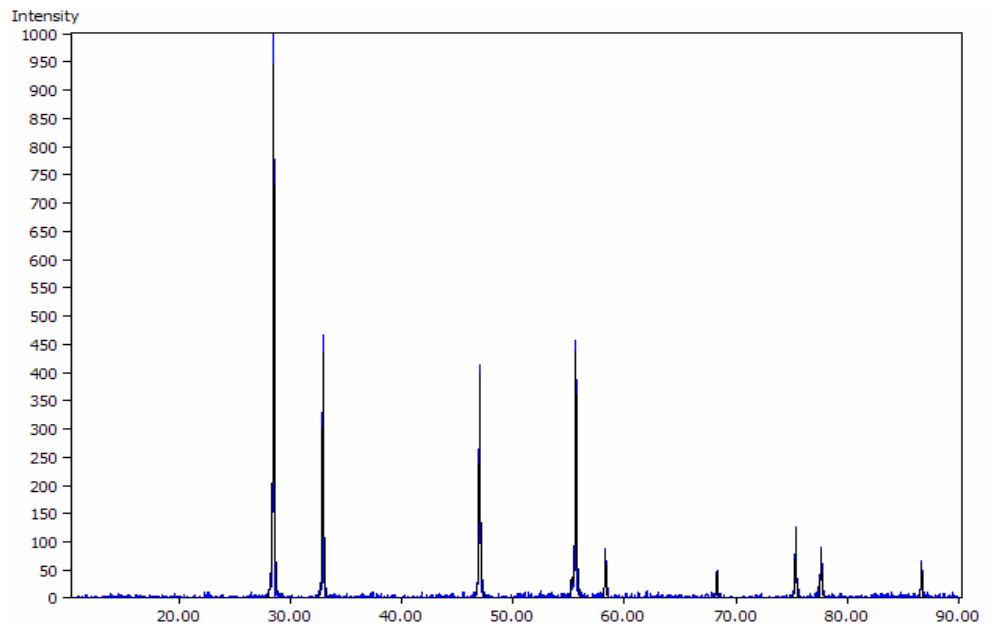
Pik No	2 θ ° göz.	d _{göz.}	I/I ₀
1	51.096	1.78614	2.1
2	19.320	4.59055	2.1
3	52.767	1.73342	2.6
4	57.900	1.59138	2.6
5	84.683	1.14365	2.7
6	60.648	1.52568	3.1
7	86.187	1.12751	3.2
8	82.070	1.17331	3.5
9	60.188	1.53623	3.6
10	88.315	1.10574	4.1
11	42.056	2.14672	4.5
12	63.565	1.46251	4.8
13	73.168	1.29245	5.0
14	70.649	1.33222	5.1
15	75.163	1.26302	5.5
16	74.300	1.27553	6.1
17	56.058	1.63922	7.8
18	44.813	2.02085	7.8
19	79.141	1.20922	7.9
20	53.756	1.70387	9.0
21	34.651	2.58664	9.4
22	32.345	2.76555	12.5
23	46.415	1.95479	13.4
24	36.949	2.43088	13.6
25	26.086	3.41323	18.5
26	26.697	3.33652	22.0
27	50.686	1.79962	22.4
28	29.220	3.05386	36.2
29	55.152	1.66398	39.0
30	45.695	1.98386	41.4
31	27.922	3.19281	43.3
32	30.646	2.91498	47.2
33	29.026	3.07381	100.0



Şekil 4.17. Tb_4O_7 Katkılı Edilmiş δ - Bi_2O_3 Fazlarının XRD Spektrumları.
a. %10 Mol Tb_4O_7 Katkılı $750^\circ C$ 48 Saat’de 2 Kez Elektriksel İletkenlik Ölçüm Sonrası.

Tablo 4.53. %10 Mol Tb_4O_7 Katkılı $750^\circ C$ 48 Saat’de 2 Kez Elektriksel İletkenlik Ölçüm Sonrası Elde Edilmiş δ - Bi_2O_3 Fazının XRD Spektrumu Verileri.

Pik No	2θ ° _{göz.}	d _{göz.}	I/I _o
1	70.778	1.33010	2.1
2	79.286	1.20736	2.2
3	84.790	1.14247	2.2
4	74.433	1.27358	2.2
5	58.173	1.58456	2.2
6	53.904	1.69952	2.6
7	67.914	1.37906	2.6
8	34.836	2.57332	2.6
9	56.238	1.63439	2.8
10	37.115	2.42040	3.4
11	86.278	1.12655	3.6
12	77.293	1.23344	5.0
13	50.813	1.79542	5.3
14	26.287	3.38760	6.2
15	74.984	1.26559	7.9
16	26.885	3.31353	8.4
17	57.888	1.59167	8.8
18	45.889	1.97593	8.9
19	30.821	2.89879	14.5
20	29.186	3.05739	23.9
21	46.583	1.94809	35.0
22	55.232	1.66177	37.6
23	28.085	3.17468	100.0



Şekil 4.18. Tb_4O_7 Katkılı Edilmiş δ - Bi_2O_3 Fazlarının XRD Spektrumları %10 Mol Tb_4O_7 Katkılı $750^\circ C$ 48 Saat’de 5 Kez Elektriksel İletkenlik Ölçüm Sonrası.

Tablo 4.54. %10 Mol Tb₄O₇ Katkılı 750°C 48 Saat’de 5 Kez Elektriksel İletkenlik Ölçüm Sonrası Elde Edilmiş δ -Bi₂O₃ Fazının XRD Spektrumu Verileri.

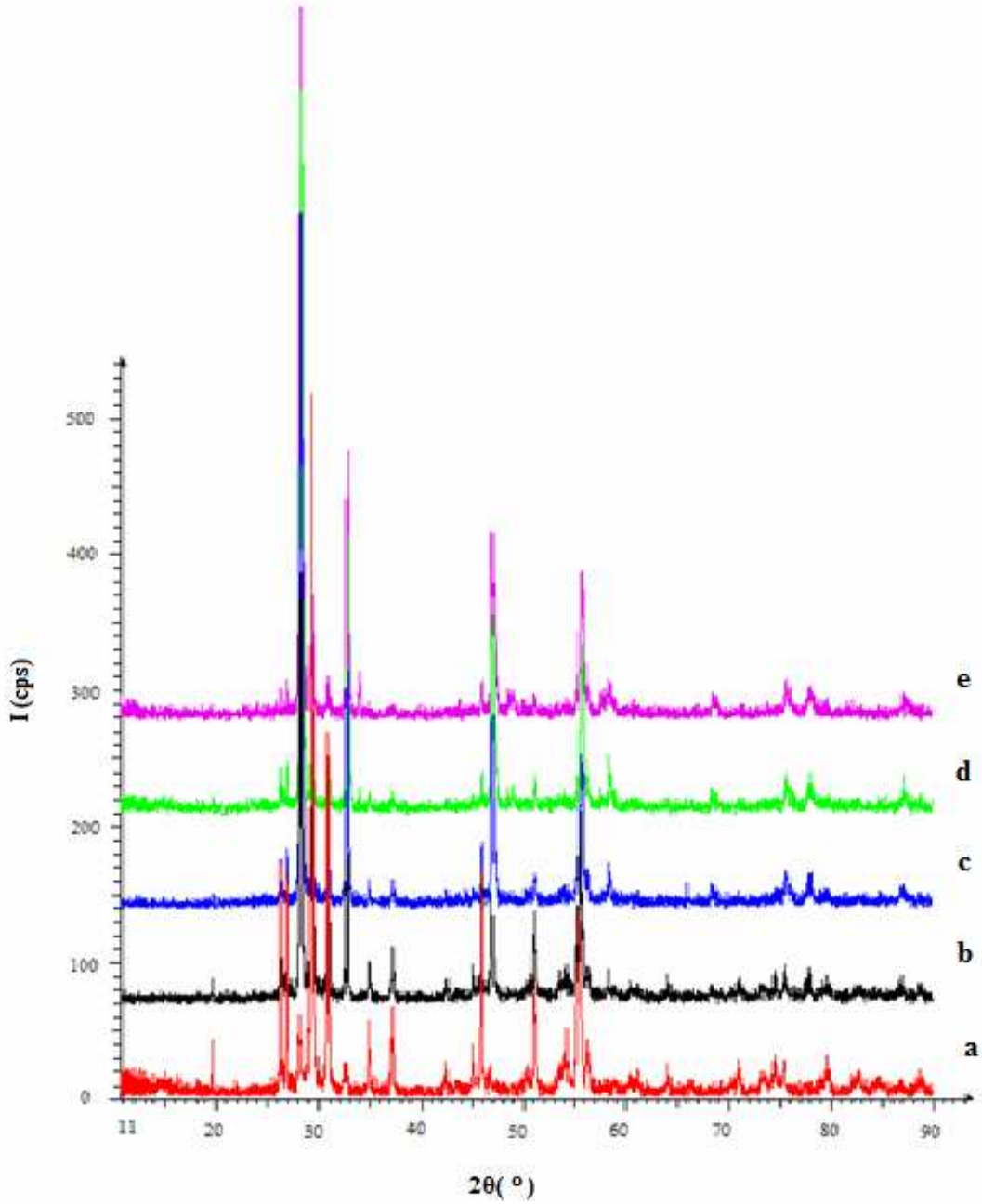
Pik No	2 θ ° _{göz.}	d _{göz.}	I/I _o
1	28.18	3.1668	27.12
2	28.47	3.1356	1000.00
3	32.90	2.7223	465.62
4	46.97	1.9345	415.05
5	47.13	1.9285	53.59
6	55.24	1.6629	34.60
7	55.42	1.6580	29.60
8	55.61	1.6527	459.22
9	55.80	1.6475	25.06
10	58.28	1.5831	88.51
11	68.31	1.3731	48.67
12	75.37	1.2611	127.64
13	77.66	1.2295	92.38
14	86.68	1.1233	67.31

750°C 48 saat’de %10 mol Tb₄O₇ katkılı kübik (fcc) δ -Bi₂O₃ fazının ısıtma işlem sonrası ve elektriksel iletkenlik ölçüm sonrası XRD Spektrumları Şekil (4.16), Şekil (4.17) ve Şekil (4.18) ‘de gösterilmiştir ve bu numunenin görüldüğü üzere elektriksel iletkenlik ölçümleri alındıkça XRD Spektrumlarında düzelme görülmektedir buda yapının gitgide daha kararlı bir yapıya dönüştüğü anlamına gelmektedir. Elektriksel iletkenlik ölçümü ısıtma ve soğutma olmak üzere ilk önce 2 kez daha sonra 3 kez aralıklarla alınmış ve TG/DTA sonucunu öğrenmek için TEKMER ‘e gönderilmiştir. Bu işlemler ısıtma ve soğutma olmak üzere 8 kez elektriksel iletkenlik alana kadar devam etmiştir.

%10 mol Tb₄O₇ katkılı kübik (fcc) δ -Bi₂O₃ fazının XRD Spektrum Verileri Tablo(4.52), Tablo (4.53) ve Tablo (4.54) de verilmiştir.

4.1.2. Homojen Olmayan Fazlara Ait Veriler

4.1.2.1 . %15,%17,%20 %22,%25 mol Tb_4O_7 Katkılanmış Numunenin 700°C 24 Saat için XRD Ölçüm Sonuçları



Şekil 4.19. Tb_4O_7 Katkılı Edilmiş $\gamma + \delta$ - Bi_2O_3 İkili Fazlarının XRD Spektrumları.

- a. %15 Mol Tb_4O_7 Katkılı 700°C 24 Saat'de Isıl İşlem Sonrası.
- b. %17 Mol Tb_4O_7 Katkılı 700°C 24 Saat'de Isıl İşlem Sonrası.
- c. %20 Mol Tb_4O_7 Katkılı 700°C 24 Saat'de Isıl İşlem Sonrası.
- d. %22 Mol Tb_4O_7 Katkılı 700°C 24 Saat'de Isıl İşlem Sonrası.
- e. %25 Mol Tb_4O_7 Katkılı 700°C 24 Saat'de Isıl İşlem Sonrası.

700°C 24 saat’de %15,%17,%20,%22,%25 mol Tb₄O₇ katkılı numunelerin kübik (bcc) γ -Bi₂O₃ ve kübik (fcc) δ -Bi₂O₃ fazlarının XRD Spektrumları Şekil (4.19) ‘da gösterildiği gibi üst üste çakıştırılmıştır ve bu 5 numunenin XRD Spektrumlarında ki piklerinde hiç bir fark görülmediği ortaya çıkmıştır.

%15,%17,%20,%22 ve %25 mol Tb₄O₇ katkılı numunelerin kübik (bcc) γ - Bi₂O₃ ve kübik (fcc) δ -Bi₂O₃ fazlarının XRD Spektrum Verileri Tablo(4.55),Tablo (4.56),Tablo(4.57), Tablo(4.58)ve Tablo (4.59) da verilmiştir.

Tablo 4.55. %15 Mol Tb₄O₇ Katkılı 700°C 24 Saat’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş γ + δ Bi₂O₃ Fazının XRD Spektrumu Verileri.

Pik No	2 θ ° _{göz.}	d _{göz.}	I/I _o
1	66.279	1.40905	2.1
2	73.025	1.29463	2.1
3	51.440	1.77499	2.1
4	60.780	1.52268	2.2
5	12.880	6.86770	2.3
6	32.529	2.75038	2.5
7	60.430	1.53066	2.8
8	61.157	1.51419	3.3
9	88.734	1.10161	3.4
10	53.554	1.70981	3.5
11	70.991	1.32665	3.8
12	12.509	7.07040	3.9
13	75.393	1.25973	4.1
14	74.553	1.27213	4.2
15	64.094	1.45172	4.5
16	42.347	2.13263	4.9
17	79.644	1.20284	5.6
18	45.091	2.00904	6.0
19	56.214	1.63503	6.2
20	19.485	4.55205	7.6
21	54.106	1.69365	7.7
22	28.070	3.17635	8.0
23	34.824	2.57418	10.9
24	37.169	2.41701	12.6
25	51.008	1.78901	13.7
26	55.434	1.65618	21.8
27	26.795	3.32446	27.1
28	26.175	3.40176	33.0
29	45.825	1.97856	34.2
30	29.141	3.06198	100.0

Tablo 4.56. %17 Mol Tb₄O₇ Katkılı 700°C 24 Saat’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş γ + δ Bi₂O₃ Fazının XRD Spektrumu Verileri.

Pik No	2 θ ° _{göz.}	d _{göz.}	I/I ₀
1	59.646	1.54889	2.1
2	76.895	1.23883	2.2
3	72.655	1.30030	2.2
4	49.104	1.85382	2.3
5	74.818	1.26799	2.3
6	77.340	1.23281	2.3
7	84.703	1.14343	2.5
8	88.780	1.10115	2.5
9	73.070	1.29394	2.5
10	61.200	1.51323	2.7
11	73.378	1.28927	2.8
12	51.549	1.77149	2.8
13	54.709	1.67641	3.1
14	52.480	1.74224	3.1
15	54.540	1.68120	3.1
16	58.600	1.57402	3.2
17	50.283	1.81309	3.3
18	68.397	1.37049	3.4
19	46.221	1.96251	4.0
20	71.008	1.32636	4.0
21	56.287	1.63309	4.2
22	53.593	1.70867	4.7
23	42.342	2.13290	4.9
24	19.523	4.54332	5.0
25	42.540	2.12342	5.5
26	64.129	1.45100	6.2
27	45.120	2.00782	6.2
28	74.532	1.27213	6.4
29	58.285	1.58178	6.6
30	34.872	2.57075	8.6
31	37.186	2.41593	11.8
32	51.060	1.78730	20.7
33	46.812	1.93909	24.3
34	26.221	3.39588	26.7
35	45.875	1.97651	28.3
36	26.836	3.31946	30.3
37	32.648	2.74061	30.4
38	55.490	1.65464	31.2
39	30.811	2.89971	39.6
40	29.487	3.02683	42.5
41	29.174	3.05857	67.5
42	28.176	3.16462	100.0

Tablo 4.57. %20 Mol Tb₄O₇ Katkılı 700°C 24 Saat’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş γ + δ Bi₂O₃ Fazının XRD Spektrumu Verileri.

Pik No	2 θ ° _{göz.}	d _{göz.}	I/I ₀
1	57.745	1.59528	2.2
2	48.045	1.89219	2.3
3	78.298	1.22010	2.3
4	47.798	1.90140	2.5
5	87.060	1.11843	2.5
6	77.924	1.22502	2.8
7	75.489	1.25837	3.3
8	68.454	1.36948	3.4
9	37.189	2.41571	3.7
10	75.772	1.25437	3.9
11	34.854	2.57202	4.2
12	51.041	1.78794	4.4
13	58.322	1.58088	5.7
14	26.214	3.39684	6.9
15	45.862	1.97703	7.4
16	26.821	3.32133	8.8
17	30.825	2.89839	10.0
18	29.463	3.02922	11.9
19	29.163	3.05967	18.4
20	55.563	1.65266	20.6
21	46.881	1.93640	28.1
22	32.667	2.73903	36.7
23	28.203	3.16166	100.0

Tablo 4.58. %22 Mol Tb₄O₇ Katkılı 700°C 24 Saat’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş γ + δ Bi₂O₃ Fazının XRD Spektrumu Verileri.

Pik No	2 θ ° _{göz.}	d _{göz.}	I/I ₀
1	74.677	1.27002	2.1
2	46.235	1.96194	2.4
3	56.324	1.63212	2.4
4	87.201	1.11698	2.5
5	58.835	1.56830	2.6
6	68.473	1.36915	2.7
7	34.892	2.56930	2.7
8	48.462	1.87688	2.7
9	77.860	1.22587	3.3
10	48.980	1.85823	3.5
11	33.897	2.64240	3.9
12	75.740	1.25482	4.1
13	51.060	1.78731	4.5
14	45.959	1.97308	4.7

Tablo 4.58. in devamı

15	26.231	3.39462	5.1
16	26.838	3.31927	6.4
17	30.822	2.89864	7.1
18	58.352	1.58011	7.4
19	29.480	3.02747	9.3
20	29.202	3.05568	15.9
21	55.639	1.65058	19.8
22	46.934	1.93437	26.3
23	32.732	2.73376	33.2
24	28.239	3.15769	100.0

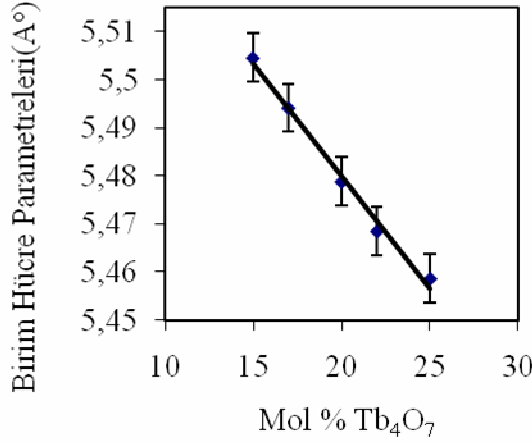
Tablo 4.59. %25 Mol Tb₄O₇ Katkılı 700°C 24 Saat’de Isıl İşlem Sonrası Elde Edilmiş γ + δ Bi₂O₃ Fazının XRD Spektrumu Verileri.

Pik No	2 θ ° _{göz.}	d _{göz.}	I/I ₀
1	58.840	1.56818	2.2
2	49.442	1.84193	2.2
3	61.035	1.51693	2.2
4	87.156	1.11744	2.3
5	54.125	1.69310	2.4
6	23.962	3.71079	2.6
7	87.588	1.11304	2.8
8	68.557	1.36769	3.4
9	56.317	1.63230	3.7
10	77.980	1.22428	4.1
11	48.680	1.86898	4.4
12	10.152	8.70618	4.5
13	45.816	1.97892	4.6
14	58.279	1.58193	4.6
15	48.926	1.86014	4.6
16	26.796	3.32438	4.7
17	48.388	1.87959	4.8
18	30.782	2.90234	6.1
19	33.863	2.64502	8.5
20	29.437	3.03181	9.0
21	29.190	3.05691	17.2
22	55.634	1.65071	20.7
23	46.875	1.93666	27.1
24	32.662	2.73947	40.0
25	28.182	3.16396	100.0

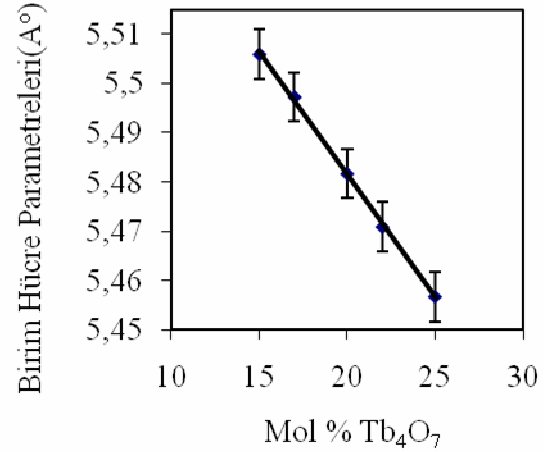
% 15,%17,%20,%22,%25 mol Tb_4O_7 katkılanmış maddelerin 700 °C 24 saat’de ısıtılma işlemlerinden sonraki XRD incelemeleri, uygulanan ısıtılma işlemin kararlı bir fazın oluşumu için yeterli olmadığını gösterdi. %15,%17,%20,%22,%25 mol Tb_4O_7 katkılanmış ikili fazların 700 °C 48 saat ve 700 °C 72 saat’deki XRD Spektrumları ve XRD Spektrumu Verilerinin de 700°C 24 saat gibi kararlı bir faz oluşumu için yeterli olmadığı görülmüştür.

4.1.3. Birim Hücre Parametreleri

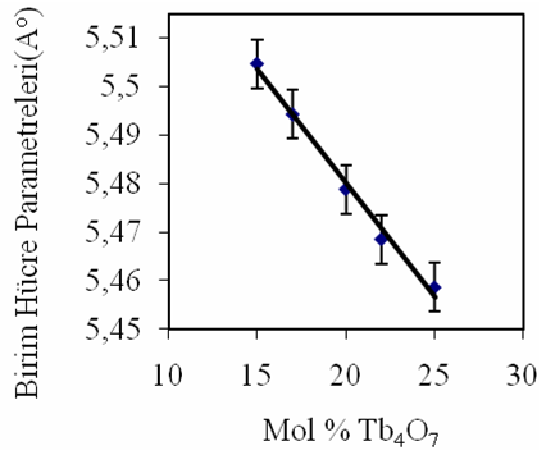
750 °C, 800 °C ve 850 °C’de 24 saat için sentezlenen kübik (fcc) $\delta-Bi_2O_3$ tipi katı çözeltiye ait örneklerin XRD toz desenlerindeki difraksiyon piklerinin indismeleri yapıldı.İndismeler sonucunda hesaplanan birim hücre sabitleri Şekil 4.19, Şekil 4.20, Şekil 4.21 ve Şekil 4.22’de grafikler halinde gösterilmiştir.



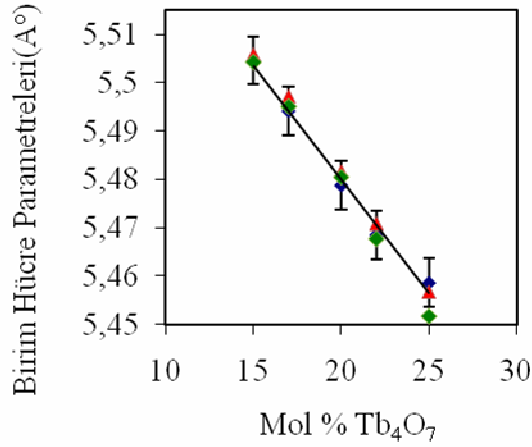
Şekil 4.20. (a) 750°C 24 Saat.



Şekil 4.21. (b) 800°C 24 Saat.



Şekil 4.22. (c) 850°C 24 Saat.



Şekil 4.23. (d)

Sentezlenen kübik (fcc) δ -Bi₂O₃ tipi Tipi Katı Çözeltilerin Birim Hücre Parametrelerinin, Tb₄O₇ Katkı Konsantrasyonuna Bağlı Değişimi

Şekil 4.20. (a) 750°C 24 Saat' de Isıl İşlem Sonrası Birim Hücre Parametreleri.

Şekil 4.21. (b) 800°C 24 Saat' de Isıl İşlem Sonrası Birim Hücre Parametreleri.

Şekil 4.22. (c) 850°C 24 Saat' de Isıl İşlem Sonrası Birim Hücre Parametreleri.

Şekil 4.23. (d) 750°C, 800°C ve 850°C 24 Saat' de Isıl İşlem Sonrası Üst Üste Çakıştırılmış Birim Hücre Parametreleri.

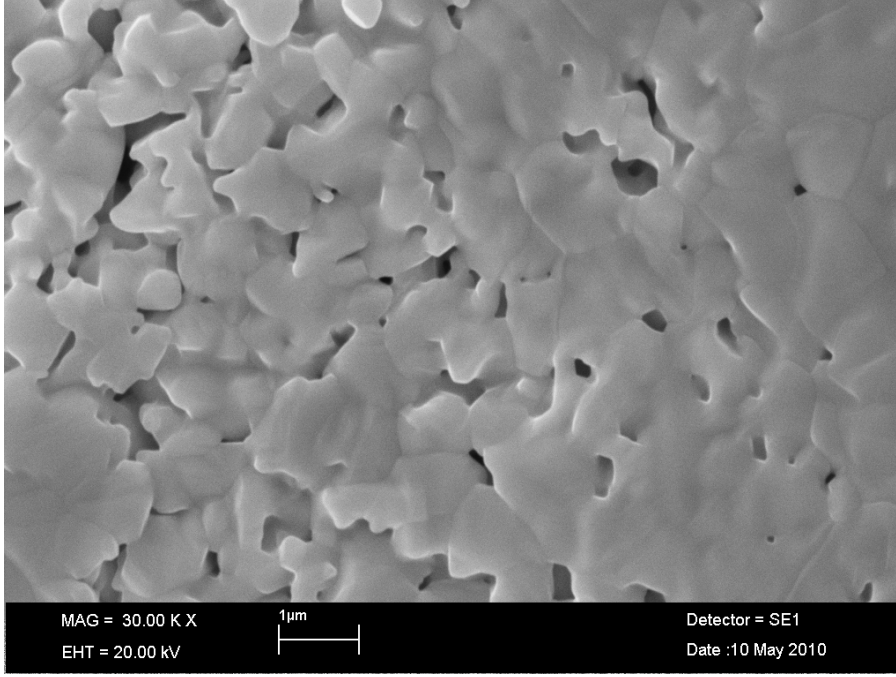
Grafiklerdeki değişimler incelendiğinde, Tb₄O₇ katkısı arttıkça, kübik (fcc) birim hücre parametrelerinin düşük oranda azalma gösterdiği belirlendi. Böyle bir değişimin bilinen iyonik yarıçaplarla uyum içinde olduğu gözlemlendi.

XRD sonuçlarına bağlı olarak, ikili sistemde kübik (fcc) δ -Bi₂O₃ tipi katı çözeltinin 750°C ve 850 °C aralığında aynı zamanda $0.1 \leq x \leq 0.25$ stokiyometrik katkı aralıklarında oluşabildiği bulgulandı. Stokiyometrik doping oranının/oranlarının verilen aralıkların dışında olması durumunda ise çoklu fazları içeren katı karışımların oluştuğu gözlemlendi.

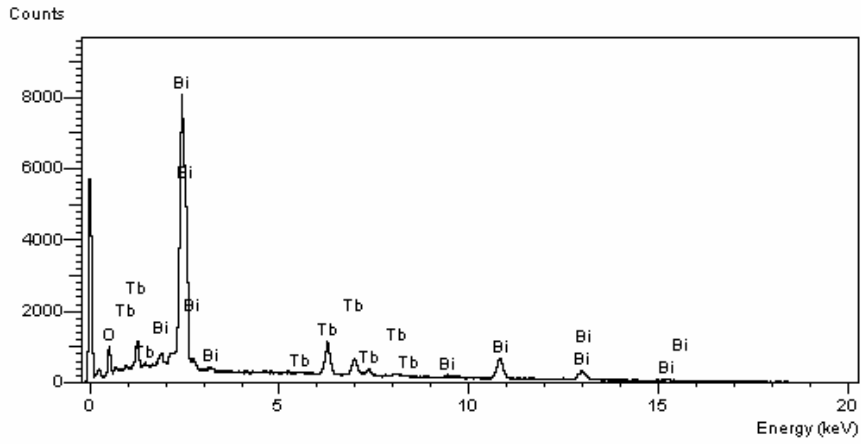
% mol katkılamaya göre katkılanan Tb₄O₇ miktarı ile birim hücre parametrelerinin azaldığı görüldü ve ikili sistemde Tb₄O₇ miktarı arttıkça oksijen iyonik iletkenlik değerlerinin azalması anlamına gelmektedir.

4.2. SEM ve EDX Ölçüm Sonuçları

4.2.1. %15 mol Tb_4O_7 Katkılanmış Numunenin 750°C de 24 saat için ;

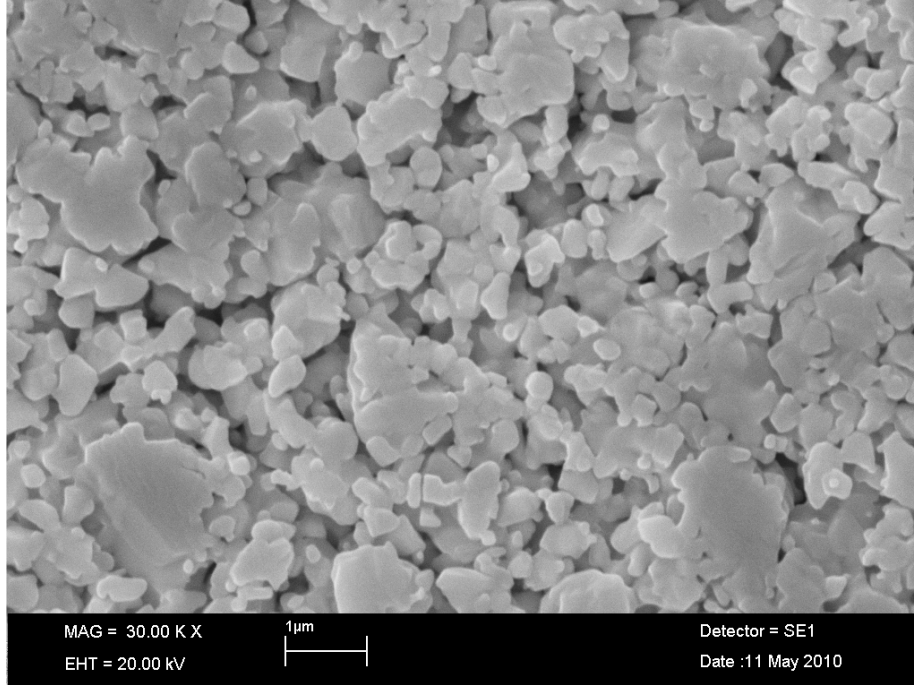


Şekil 4.24. %15 mol Tb_4O_7 Katkılanmış Numunenin 750°C de 24 saat de SEM Görüntüsü.

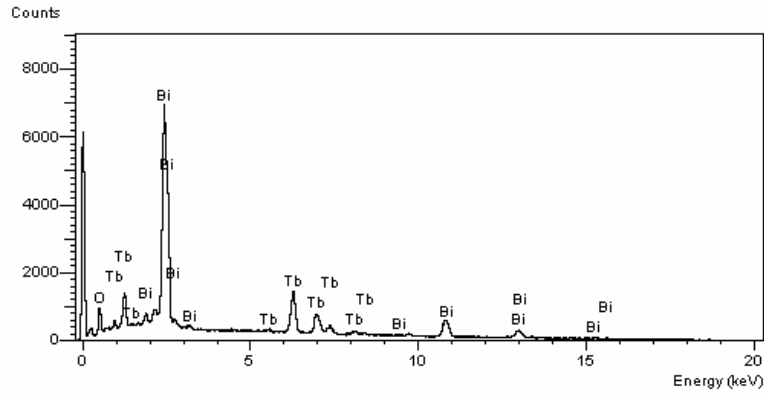


Şekil 4.25. %15 mol Tb_4O_7 Katkılanmış Numunenin 750°C de 24 saat de EDX Grafiği.

4.2.2. %20 mol Tb_4O_7 Katkılanmış Numunenin 750°C de 24 saat için ;

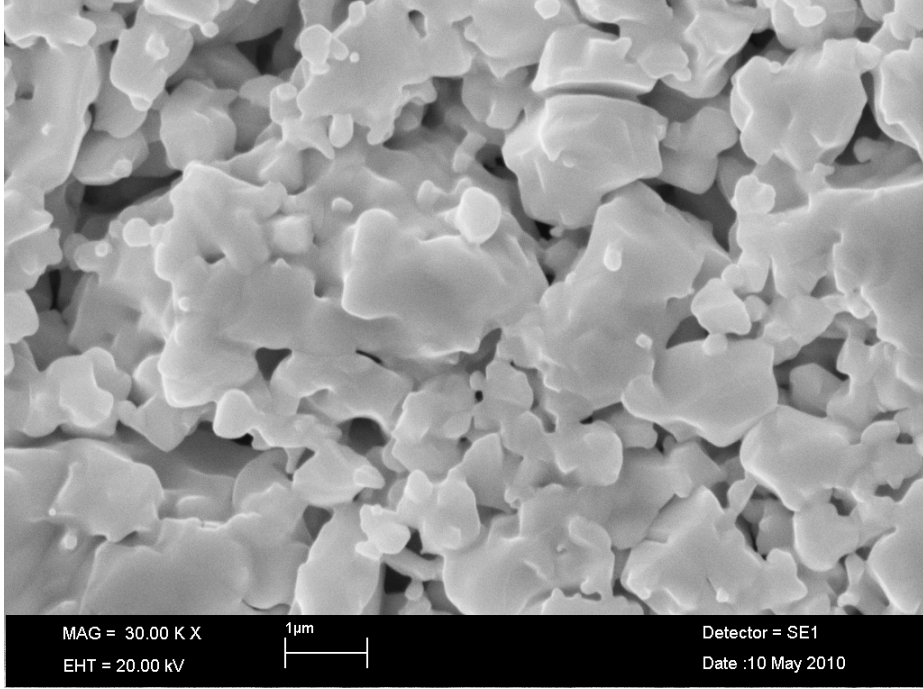


Şekil 4.26. %20 mol Tb_4O_7 Katkılanmış Numunenin 750°C de 24 saat de SEM Görüntüsü.

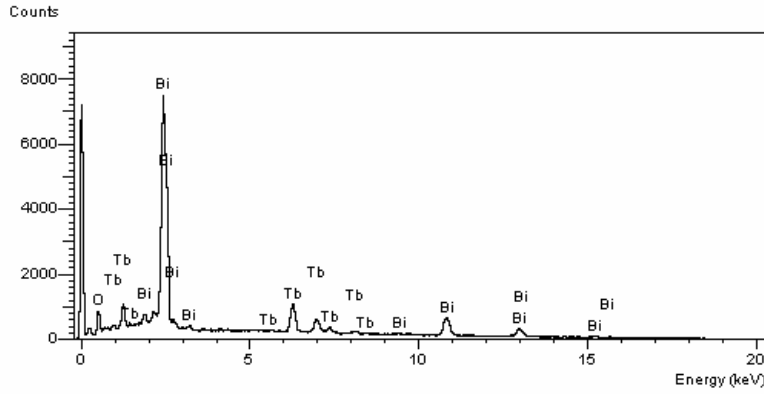


Şekil 4.27. %20 mol Tb_4O_7 Katkılanmış Numunenin 750°C de 24 saat de EDX Grafiği.

4.2.3. %15 mol Tb_4O_7 Katkılanmış Numunenin 800°C de 24 saat için ;



Şekil 4.28. %15 mol Tb_4O_7 Katkılanmış Numunenin 800°C de 24 saat de SEM Görüntüsü.



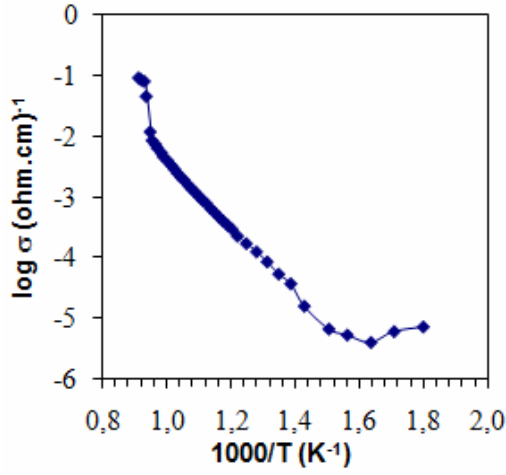
Şekil 4.29. %15 mol Tb_4O_7 Katkılanmış Numunenin 800°C de 24 saat de EDX Grafiği.

% mol katkılama artışı ile grain büyüklüklerinde azalma görülmektedir. Grain büyüklüklerindeki azalma grainlerdeki iyonik iletkenliği artıran bir etkidir.

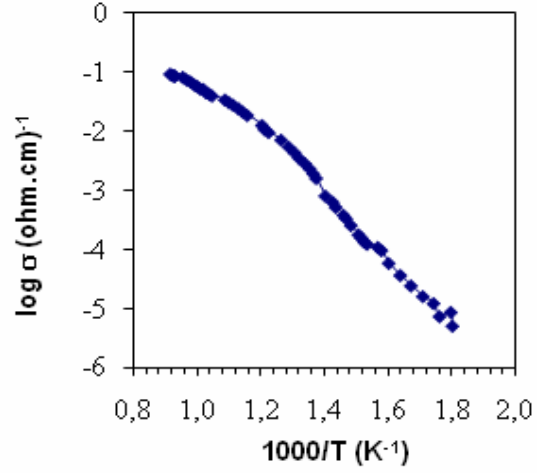
4.3. Elektriksel İletkenlik Ölçüm Sonuçları

4.3.1. %15 mol Katkılanmış Tb_4O_7 'in 750°C de 24 saat de Isıtma ve Soğutma

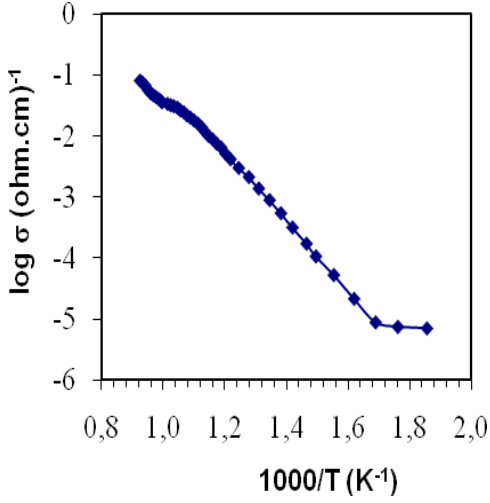
Alınmış İlk 2 Elektriksel Ölçüm Sonuçları



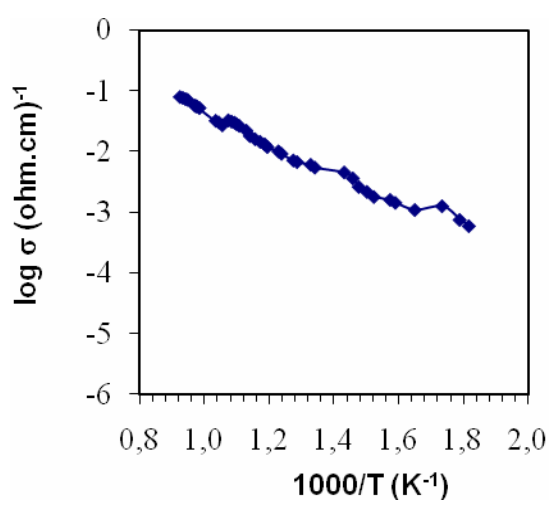
Şekil 4.30. 750°C 24H 1.ISITMA.



Şekil 4.31. 750°C 24H 1.SOĞUTMA.

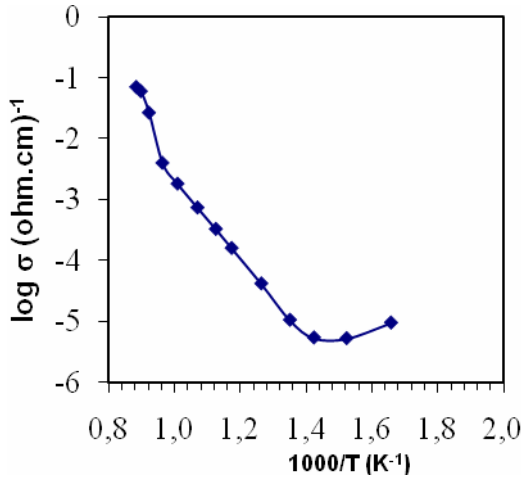


Şekil 4.32. 750°C 24H 2.ISITMA.

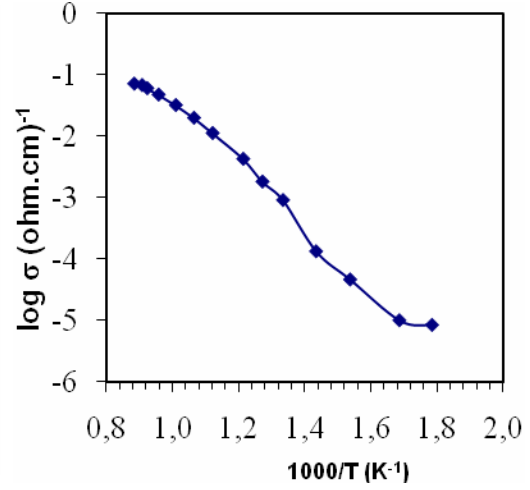


Şekil 4.33. 750°C 24H 2.SOĞUTMA.

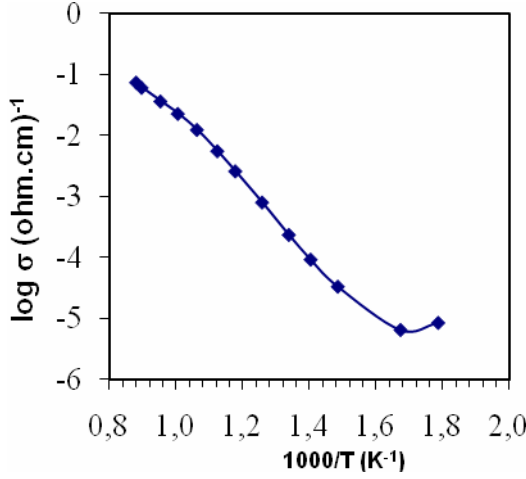
4.3.2. %15 mol Katkılanmış Tb_4O_7 'in 750°C de 24 saat de Isıtma ve Soğutma
Alınmış Son 3 Elektriksel Ölçüm Sonuçları



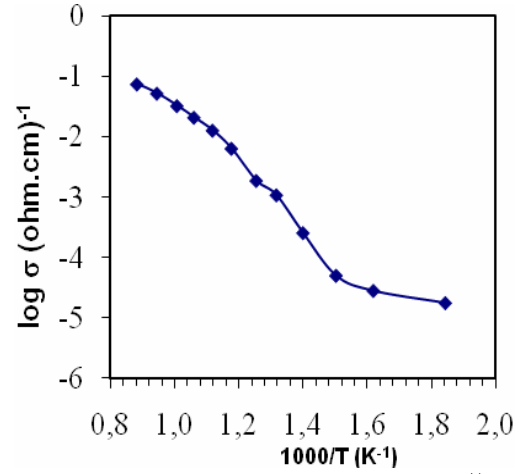
Şekil 4.34. 750°C 24H 3.ISITMA.



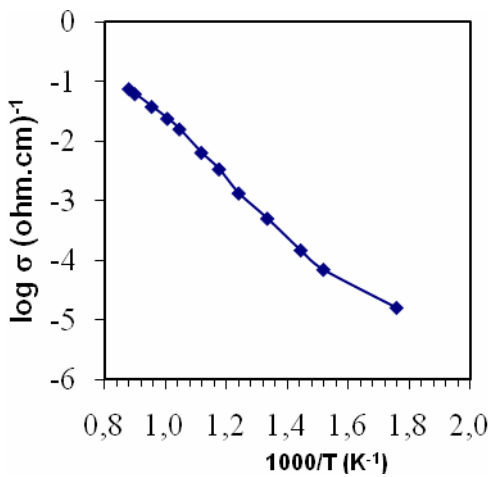
Şekil 4.35. 750°C 24H 3.SOĞUTMA.



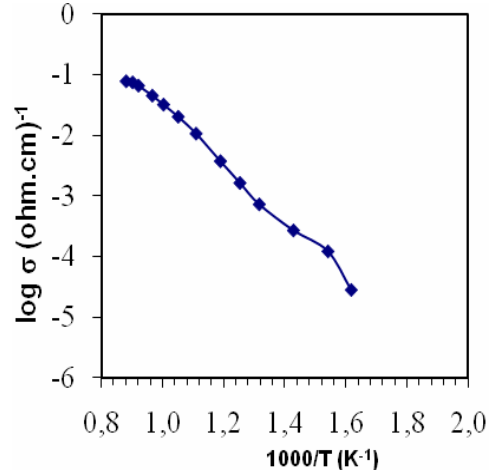
Şekil 4.36. 750°C 24H 4.ISITMA.



Şekil 4.37. 750°C 24H 4.SOĞUTMA.

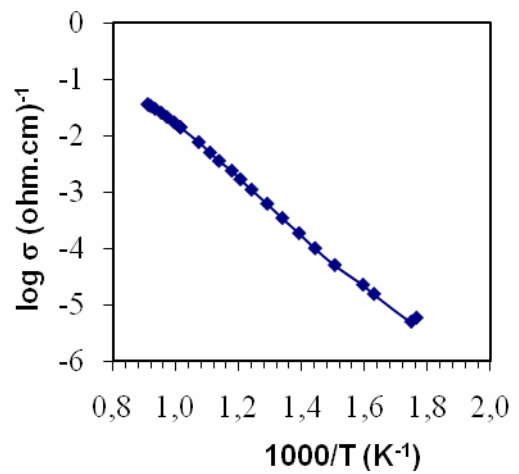
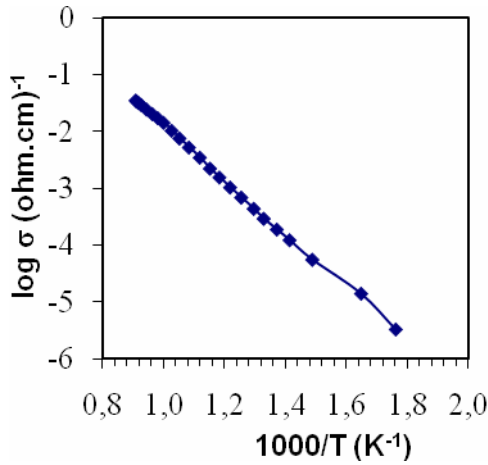
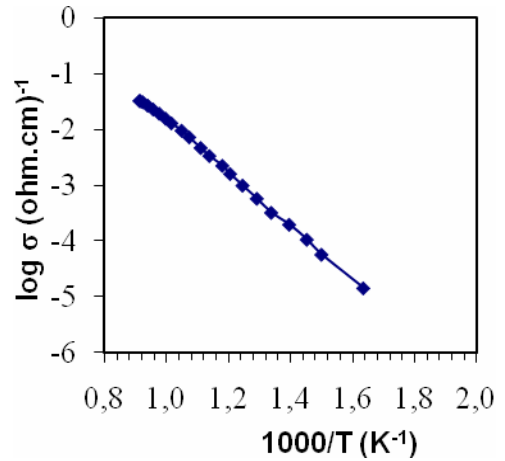
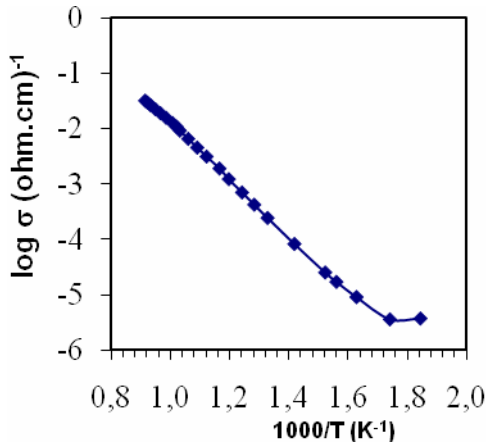
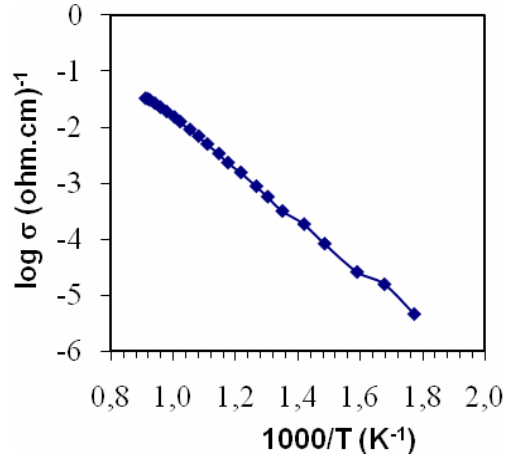
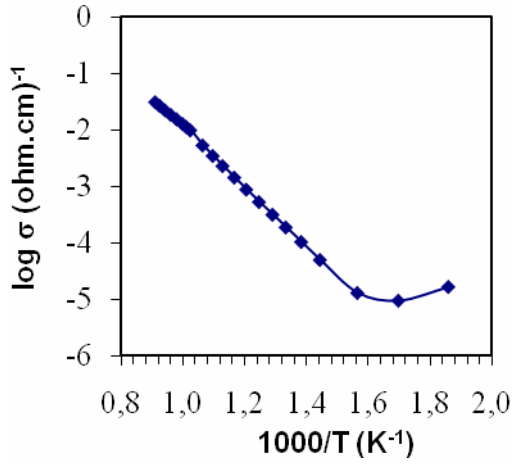


Şekil 4.38. 750°C 24H 5.ISITMA.

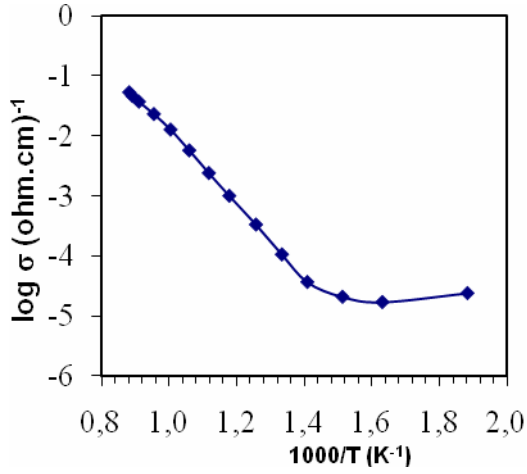


Şekil 4.39. 750°C 24H 5.SOĞUTMA.

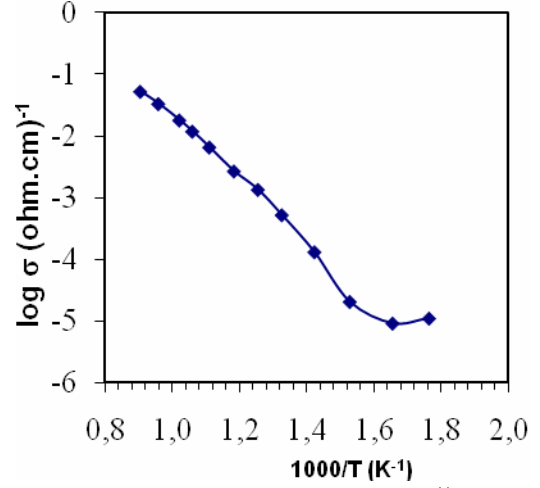
**4.3.3. %20 mol Katkılanmış Tb_4O_7 'in 750°C de 24 saat de Isıtma ve Soğutma
Alınmış İlk 3 Elektriksel Ölçüm Sonuçları**



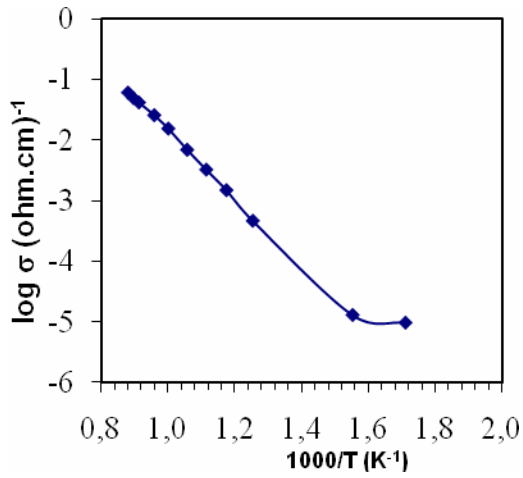
**4.3.4. %20 mol Katkılanmış Tb_4O_7 'in 750°C de 24 saat de Isıtma ve Soğutma
Alınmış Son 2 Elektriksel Ölçüm Sonuçları**



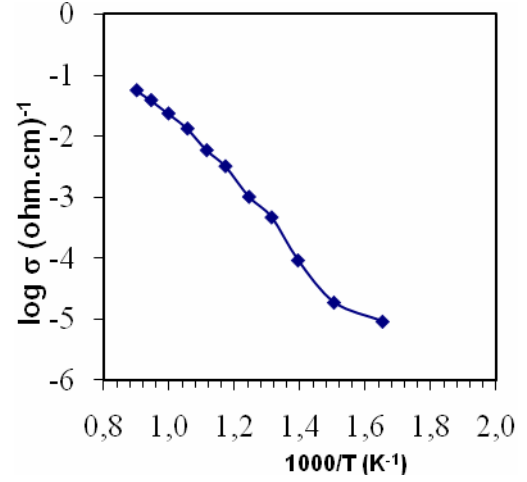
Şekil 4.46. 750°C 24H 4.ISITMA.



Şekil 4.47. 750°C 24H 4.SOĞUTMA.

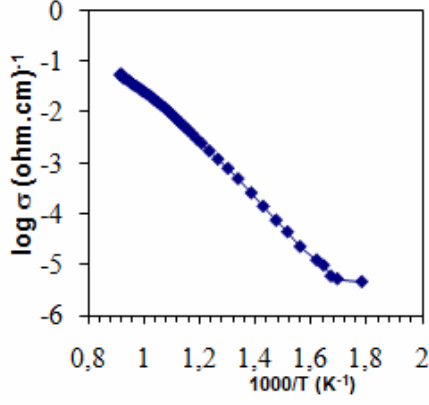


Şekil 4.48. 750°C 24H 5.ISITMA.

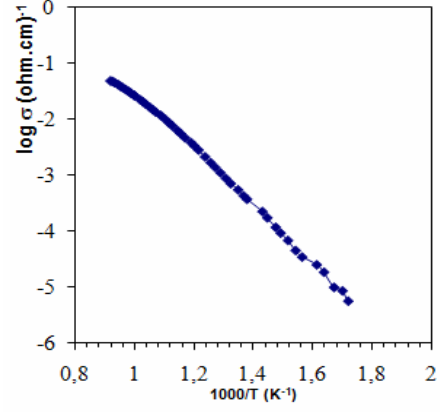


Şekil 4.49. 750°C 24H 5.SOĞUTMA.

4.3.5. %17 mol Katkılanmış Tb_4O_7 'in 750°C de 24 saat de Isıtma ve Soğutma Alınmış Elektriksel Ölçüm Sonuçları

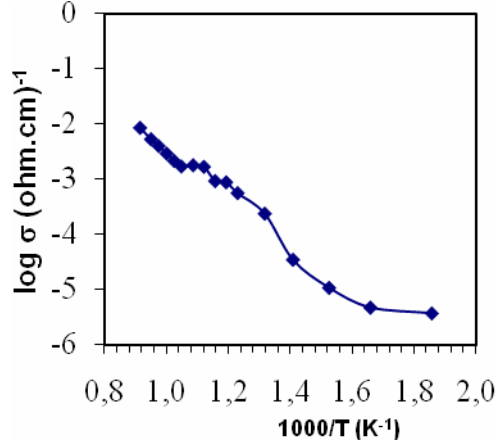


Şekil 4.50. 750°C 24H 1.ISITMA.

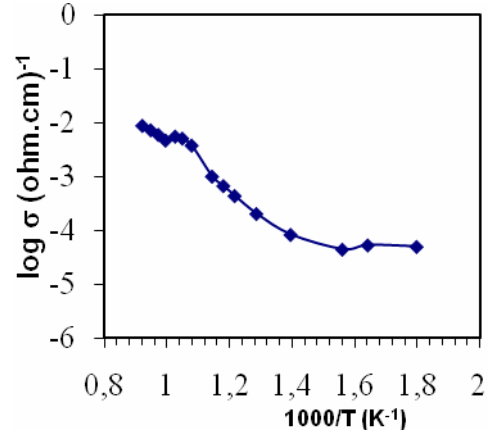


Şekil 4.51. 750°C 24H 1.SOĞUTMA.

4.3.6. %22 mol Katkılanmış Tb_4O_7 'in 750°C de 24 saat de Isıtma ve Soğutma Alınmış Elektriksel Ölçüm Sonuçları

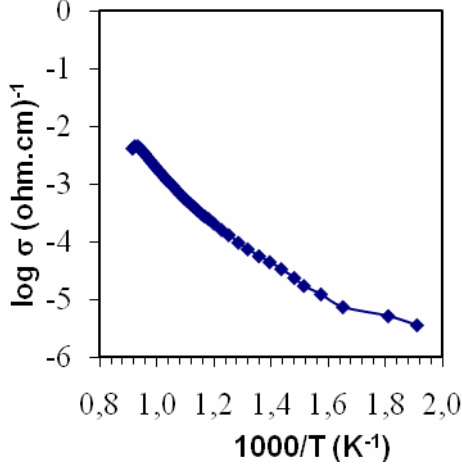


Şekil 4.52. 750°C 24H 1.ISITMA.

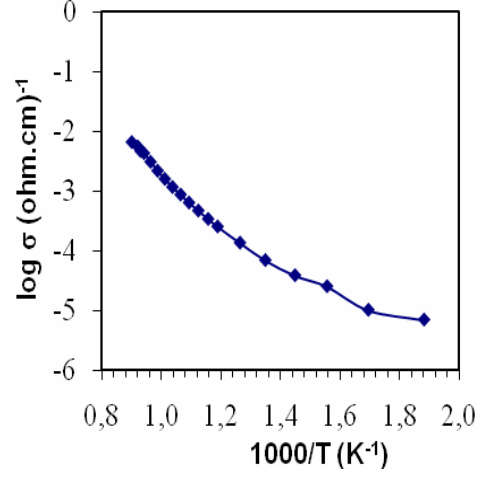


Şekil 4.53. 750°C 24H 1.SOĞUTMA.

4.3.7. %25 mol Katkılanmış Tb_4O_7 'in 750°C de 24 saat de 2 Isıtma Alınmış Elektriksel Ölçüm Sonuçları

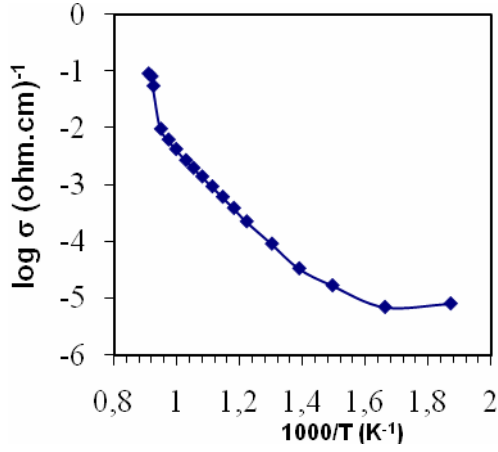


Şekil 4.54. 750°C 24H 1.ISITMA.

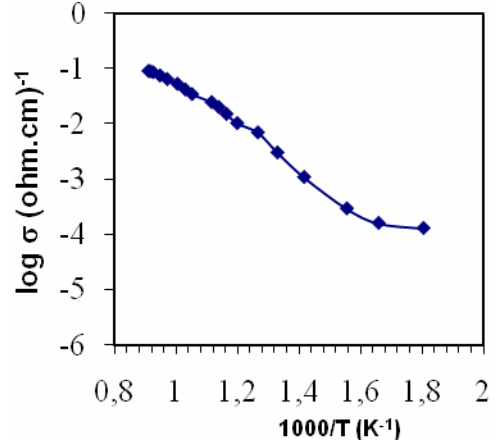


Şekil 4.55. 750°C 24H 2.ISITMA.

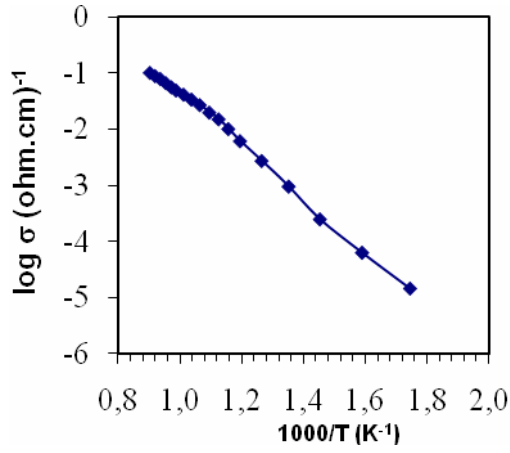
4.3.8. %15 mol Katkılanmış Tb_4O_7 'in 800°C de 24 saat de Isıtma ve Soğutma Alınmış İlk 3 Elektriksel Ölçüm Sonuçları



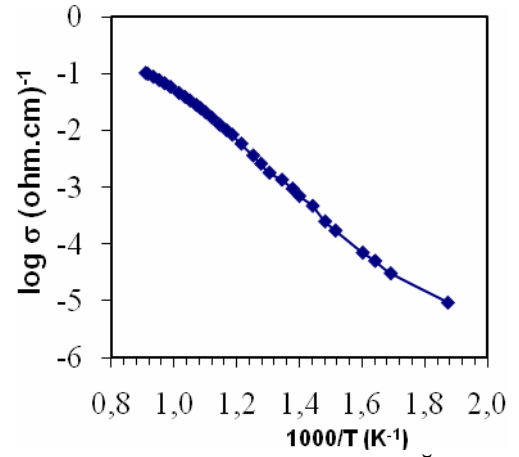
Şekil 4.56. 800°C 24H 1.ISITMA.



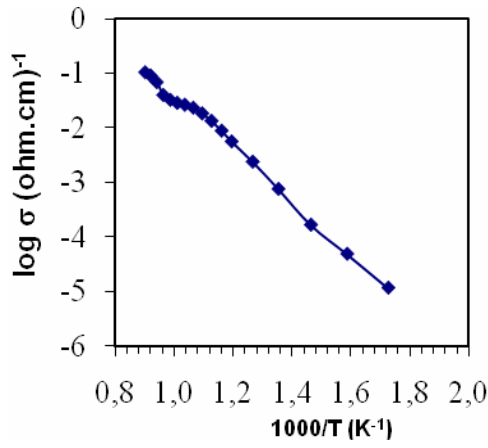
Şekil 4.57. 800°C 24H 1.SOĞUTMA.



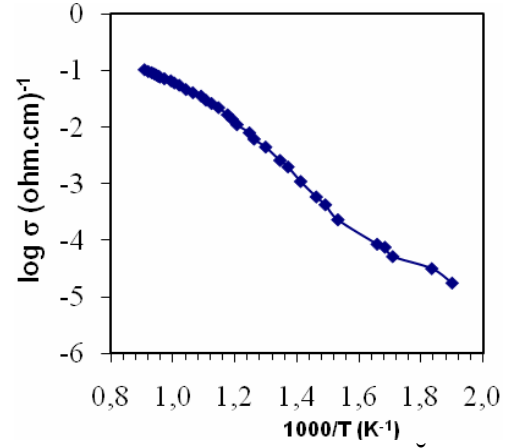
Şekil 4.58. 800°C 24H 2.ISITMA.



Şekil 4.59. 800°C 24H 2.SOĞUTMA.



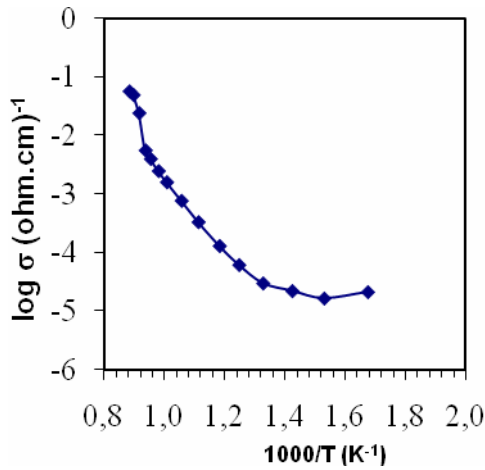
Şekil 4.60. 800°C 24H 3.ISITMA.



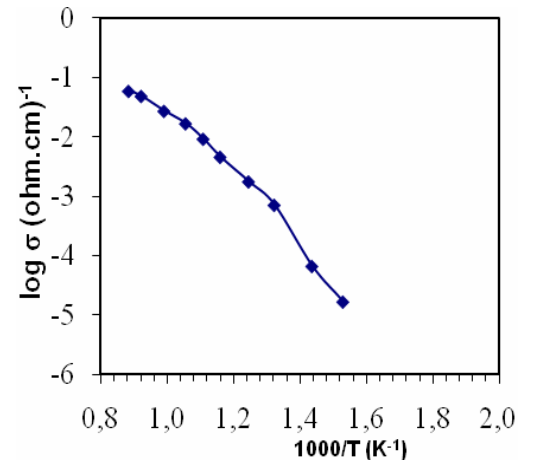
Şekil 4.61. 800°C 24H 3.SOĞUTMA.

4.3.9. %15 mol Katkılanmış Tb₄O₇'in 800°C de 24 saat de Isıtma ve Soğutma

Alınmış Son Elektriksel Ölçüm Sonuçları

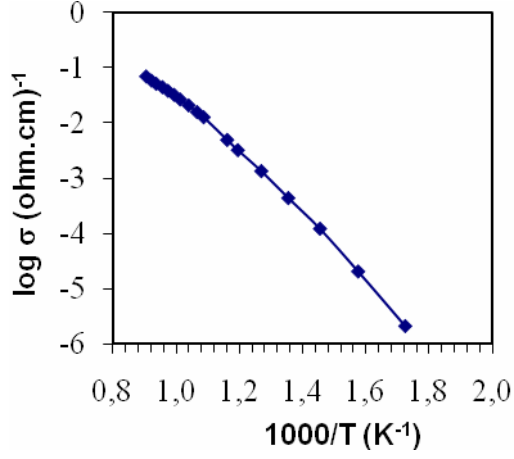


Şekil 4.62. 800°C 24H 4.ISITMA.

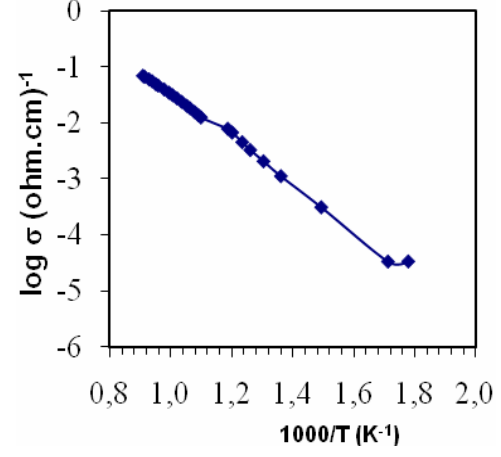


Şekil 4.63. 800°C 24H 4.SOĞUTMA.

4.3.10. %17 mol Katkılanmış Tb_4O_7 'in 800°C de 24 saat de Isıtma ve Soğutma Alınmış Elektriksel Ölçüm Sonuçları

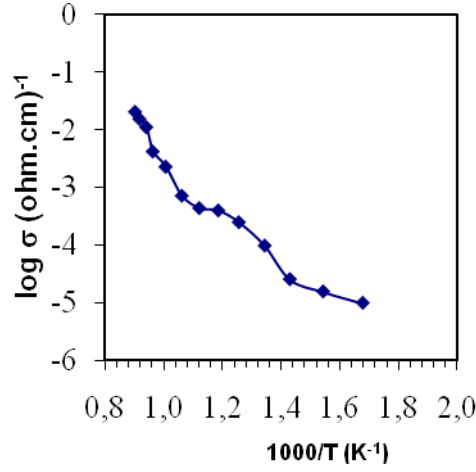


Şekil 4.64. 800°C 24H 1.ISITMA.



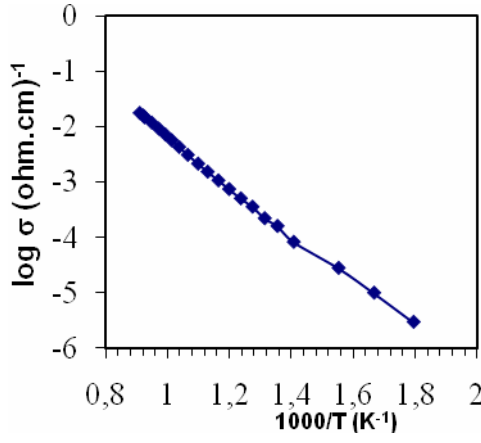
Şekil 4.65. 800°C 24H 1.SOĞUTMA.

4.3.11. %20 mol Katkılanmış Tb_4O_7 'in 800°C de 24 saat de Isıtma Alınmış Elektriksel Ölçüm Sonucu

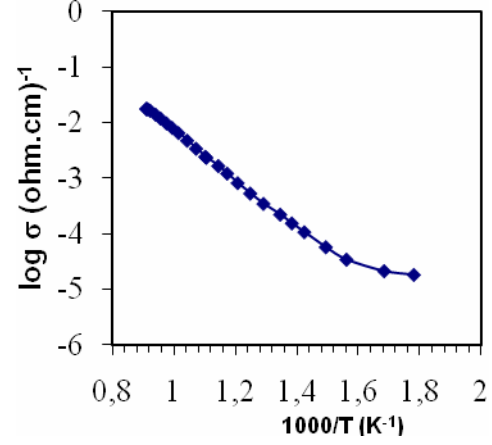


Şekil 4.66. 800°C 24H 1.ISITMA.

4.3.12. %22 mol Katkılanmış Tb_4O_7 'in 800°C de 24 saat de Isıtma ve Soğutma Alınmış Elektriksel Ölçüm Sonuçları

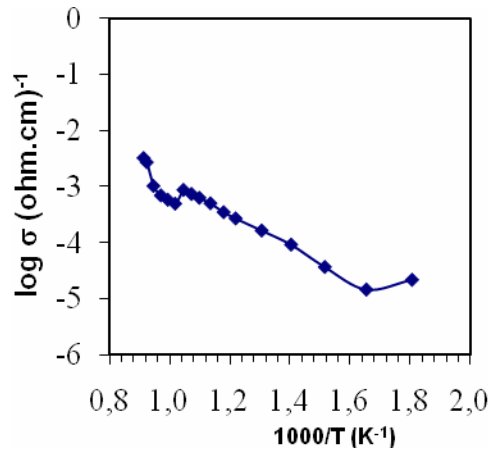


Şekil 4.67. 800°C 24H 1.ISITMA.

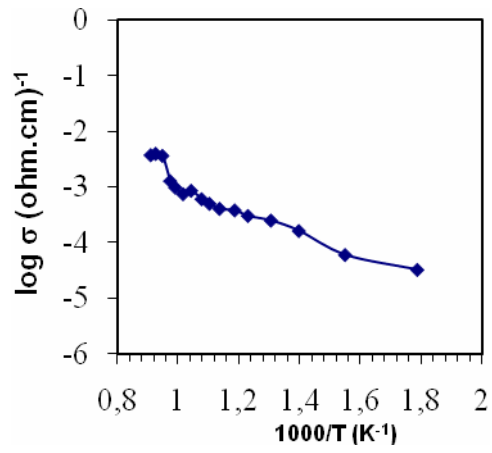


Şekil 4.68. 800°C 24H 1.SOĞUTMA.

4.3.13. %25 mol Katkılanmış Tb_4O_7 'in 800°C de 24 saat de Isıtma ve Soğutma Alınmış Elektriksel Ölçüm Sonuçları

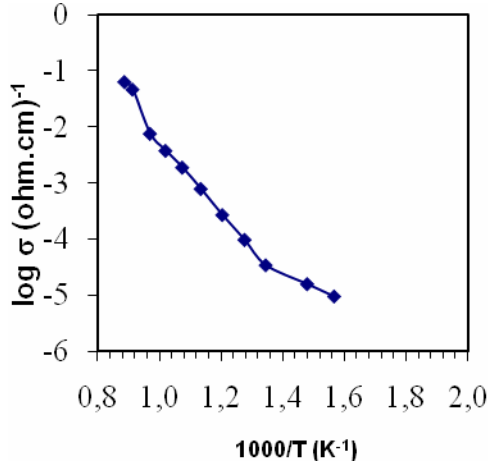


Şekil 4.69. 800°C 24H 1.ISITMA.

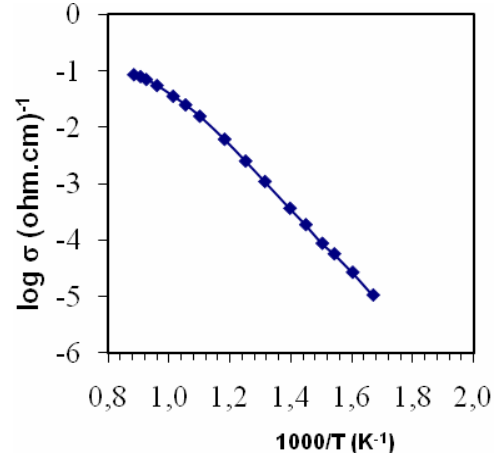


Şekil 4.70. 800°C 24H 1.SOĞUTMA.

4.3.14. %15 mol Katkılanmış Tb_4O_7 'in 850°C de 24 saat de Isıtma ve Soğutma Alınmış Elektriksel Ölçüm Sonuçları

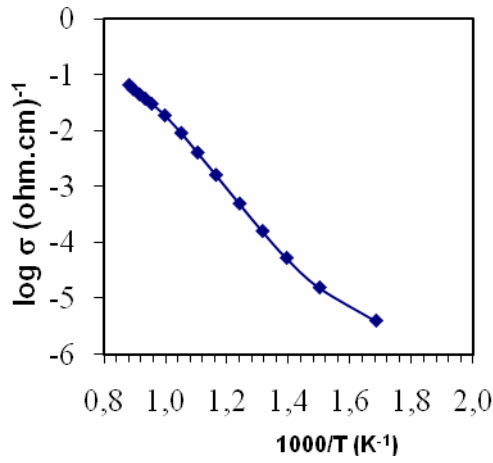


Şekil 4.71. 850°C 24H 1.ISITMA.

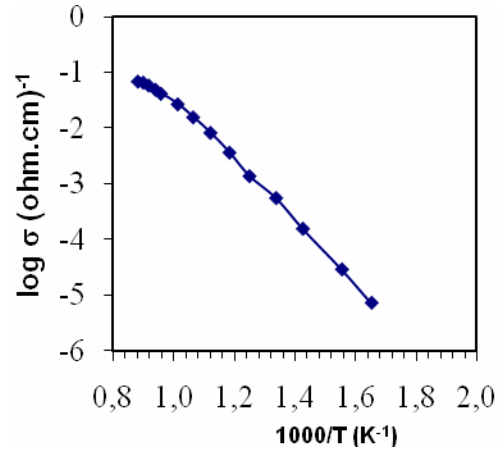


Şekil 4.72. 850°C 24H 1.SOĞUTMA.

4.3.15. %17 mol Katkılanmış Tb_4O_7 'in 850°C de 24 saat de Isıtma ve Soğutma Alınmış Elektriksel Ölçüm Sonuçları

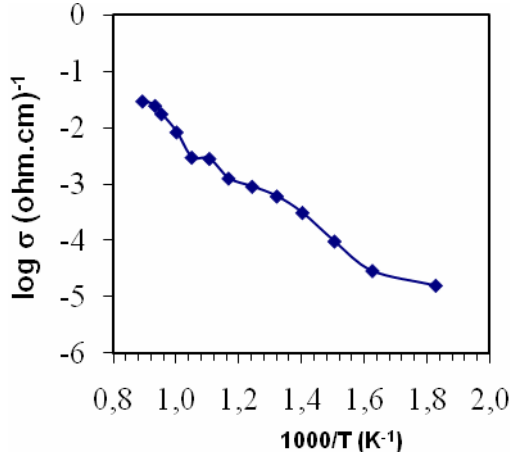


Şekil 4.73. 850°C 24H 1.ISITMA.

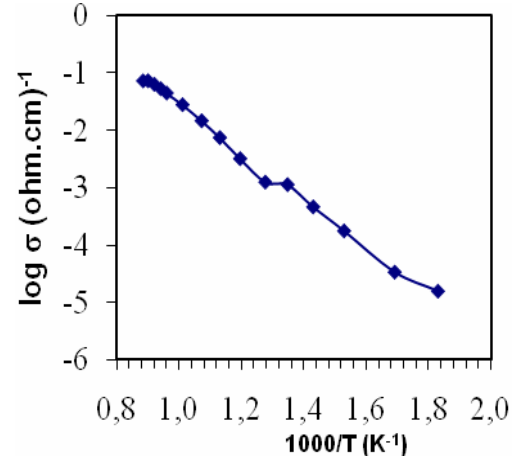


Şekil 4.74. 850°C 24H 1.SOĞUTMA.

4.3.16. %20 mol Katkılanmış Tb_4O_7 'in 850°C de 24 saat de Isıtma ve Soğutma Alınmış Elektriksel Ölçüm Sonuçları

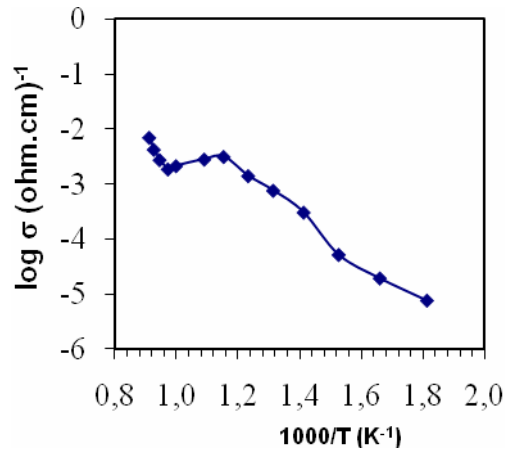


Şekil 4.75. 850°C 24H 1.ISITMA.



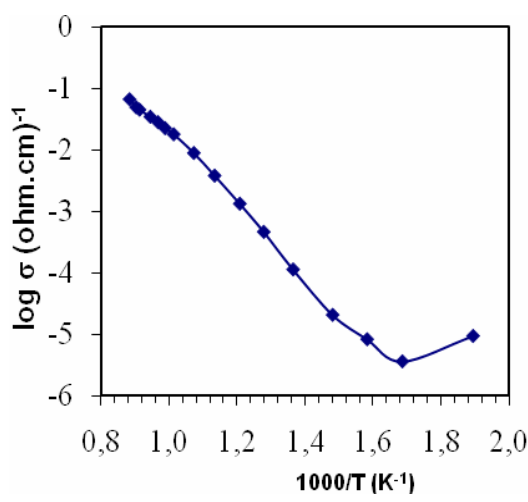
Şekil 4.76. 850°C 24H 1.SOĞUTMA.

4.3.17. %15 mol Katkılanmış Tb_4O_7 'in 750°C de 48 saat de Isıtma Alınmış Elektriksel Ölçüm Sonucu

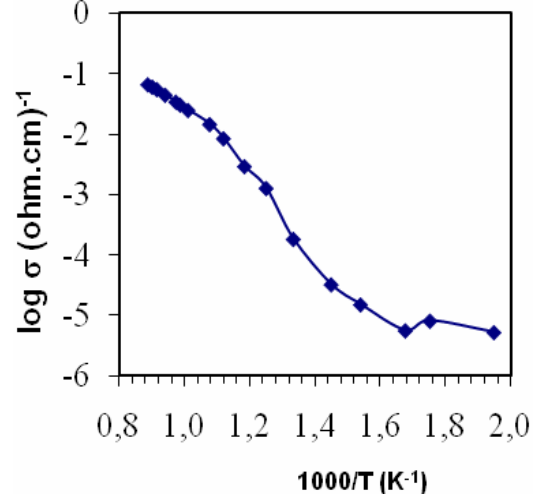


Şekil 4.77. 750°C 48H 1.ISITMA.

4.3.18. %17 mol Katkılanmış Tb_4O_7 'in 750°C de 48 saat de Isıtma ve Soğutma Alınmış Elektriksel Ölçüm Sonuçları

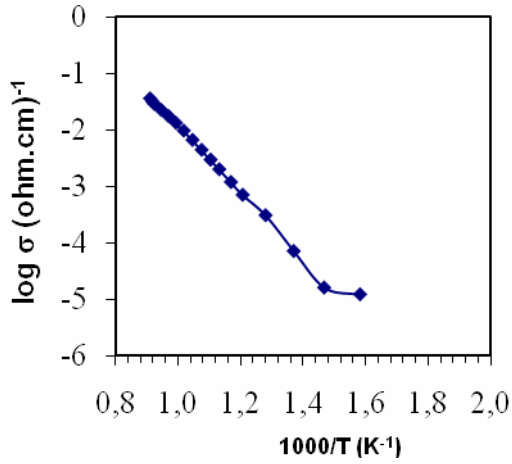


Şekil 4.78. 750°C 48H 1.ISITMA.

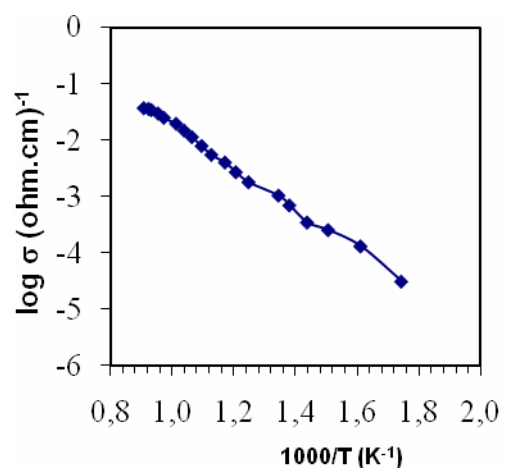


Şekil 4.79. 750°C 48H 1.SOĞUTMA.

4.3.19. %20 mol Katkılanmış Tb_4O_7 'in 750°C de 48 saat de Isıtma ve Soğutma Alınmış Elektriksel Ölçüm Sonuçları

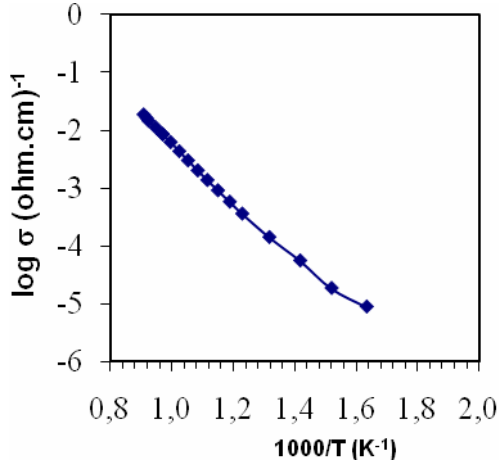


Şekil 4.80. 750°C 48H 1.ISITMA.

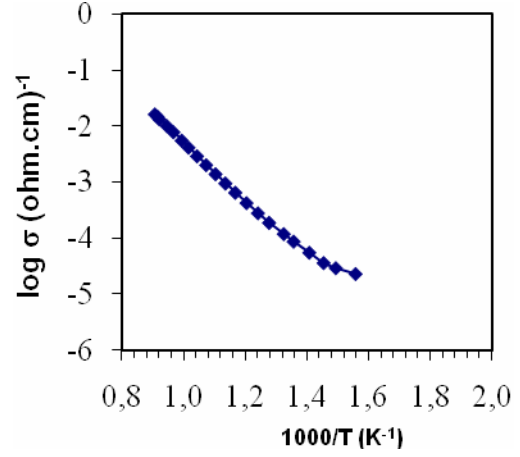


Şekil 4.81. 750°C 48H 1.SOĞUTMA.

4.3.20. %22 mol Katkılanmış Tb_4O_7 'in 750°C de 48 saat de Isıtma Alınmış Elektriksel Ölçüm Sonuçları

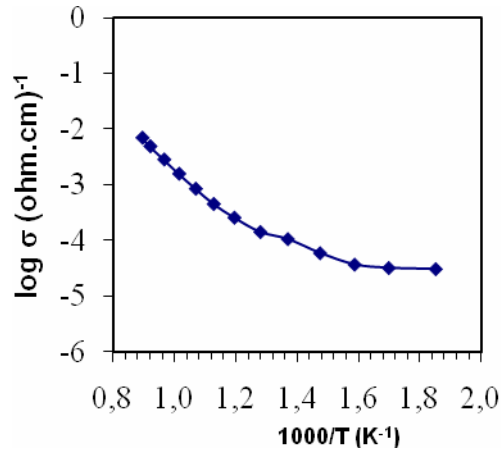


Şekil 4.82. 750°C 48H 1.ISITMA.



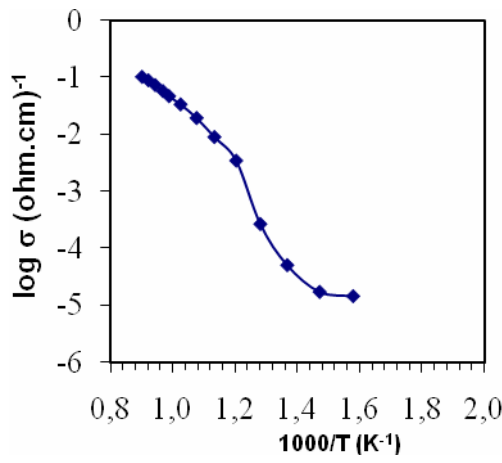
Şekil 4.83. 750°C 48H 2.ISITMA.

4.3.21. %25 mol Katkılanmış Tb_4O_7 'in 750°C de 48 saat de Isıtma Alınmış Elektriksel Ölçüm Sonucu

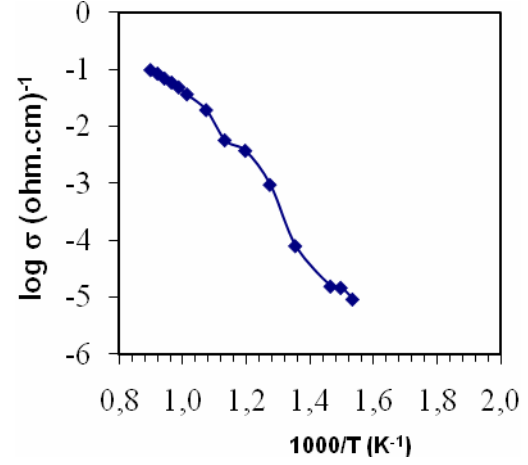


Şekil 4.84. 750°C 48H 1.ISITMA.

4.3.22. %15 mol Katkılanmış Tb_4O_7 'in 800°C de 48 saat de Isıtma Alınmış Elektriksel Ölçüm Sonuçları

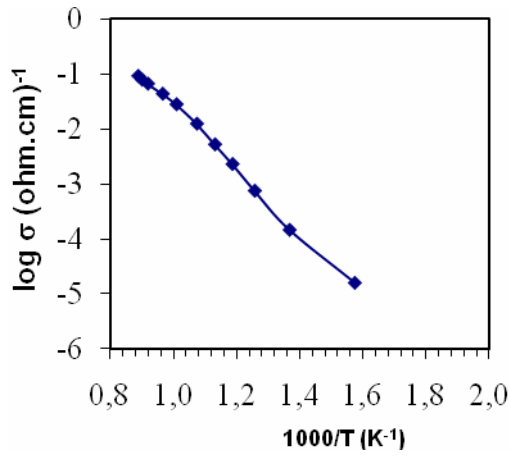


Şekil 4.85. 800°C 48H 1.ISITMA.

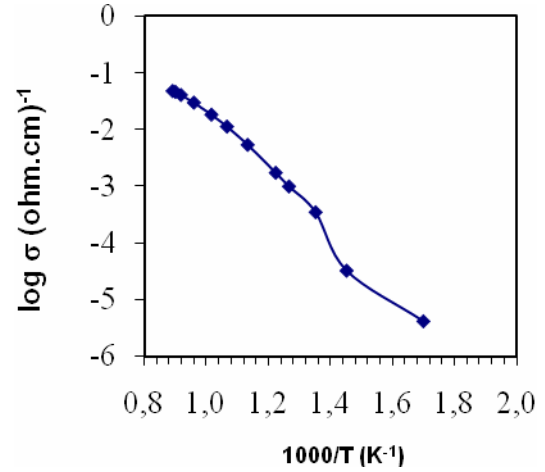


Şekil 4.86. 800°C 48H 2.ISITMA.

4.3.23. %17 mol Katkılanmış Tb_4O_7 'in 800°C de 48 saat de Isıtma ve Soğutma Alınmış Elektriksel Ölçüm Sonuçları

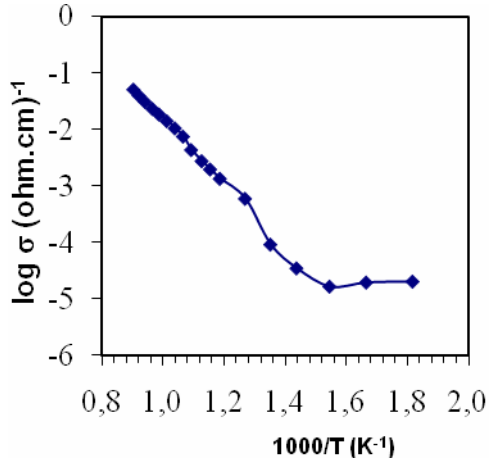


Şekil 4.87. 800°C 48H 1.ISITMA.

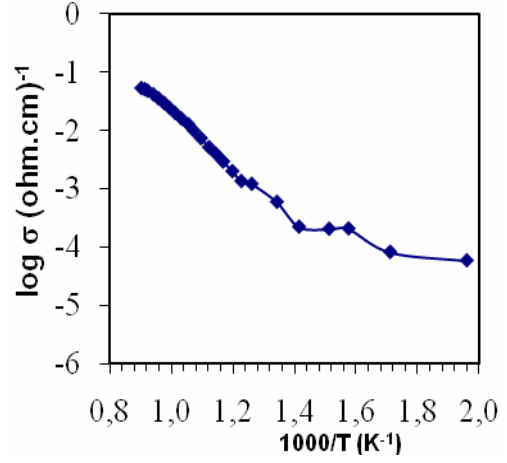


Şekil 4.88. 800°C 48H 1.SOĞUTMA.

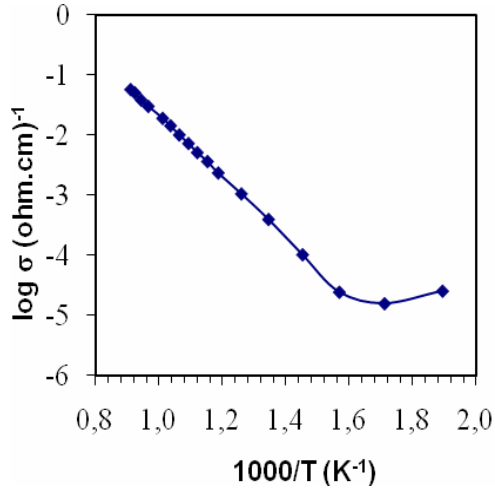
4.3.24. %20 mol Katkılanmış Tb_4O_7 'in 800°C de 48 saat de Isıtma ve Soğutma Alınmış Elektriksel Ölçüm Sonuçları



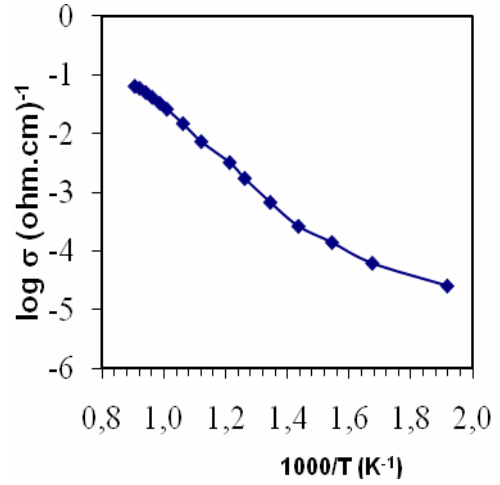
Şekil 4.89. 800°C 48H 1.ISITMA.



Şekil 4.90. 800°C 48H 1.SOĞUTMA.

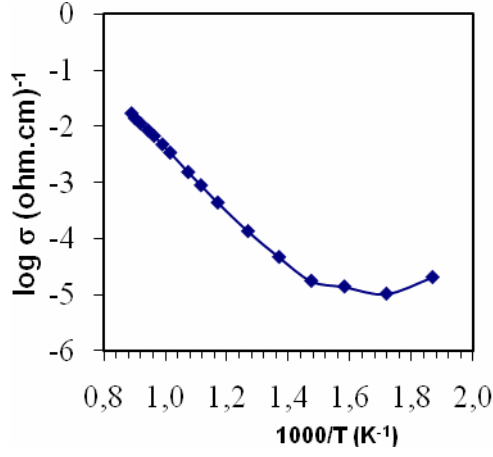


Şekil 4.91. 800°C 48H 2.ISITMA.

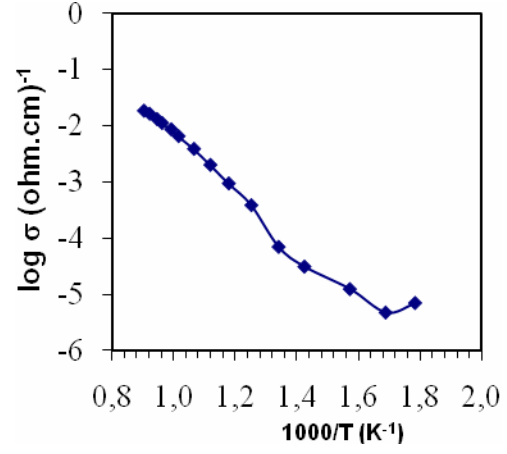


Şekil 4.92. 800°C 48H 2.SOĞUTMA.

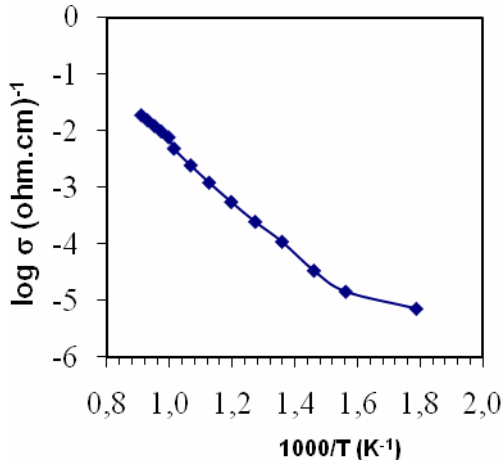
4.3.25. %22 mol Katkılanmış Tb_4O_7 'in 800°C de 48 saat de Isıtma ve Soğutma Alınmış Elektriksel Ölçüm Sonuçları



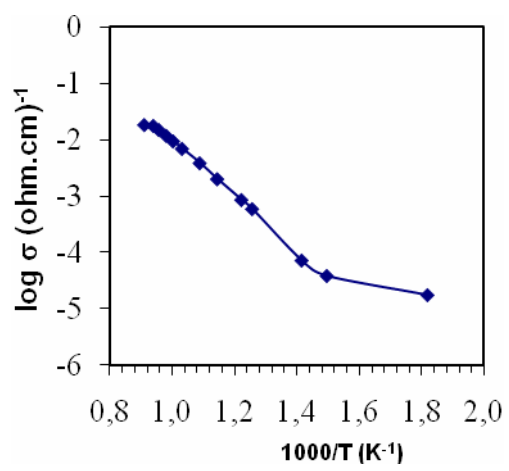
Şekil 4.93. 800°C 48H 1.ISITMA.



Şekil 4.94. 800°C 48H 1.SOĞUTMA.

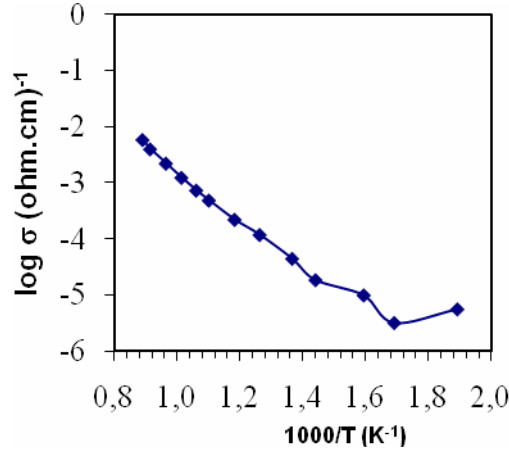


Şekil 4.95. 800°C 48H 2.ISITMA.



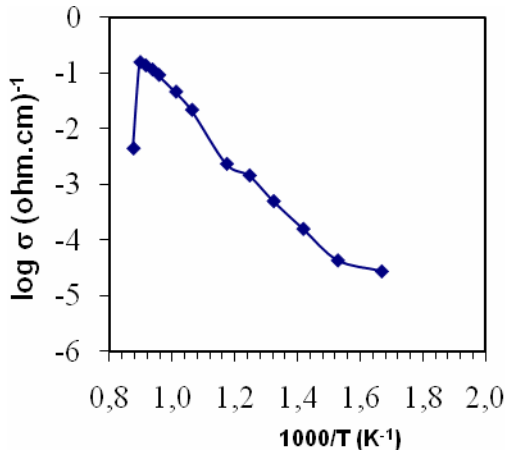
Şekil 4.96. 800°C 48H 2.SOĞUTMA.

4.3.26. %25 mol Katkılanmış Tb_4O_7 'in 800°C de 48 saat de Isıtma Alınmış Elektriksel Ölçüm Sonucu

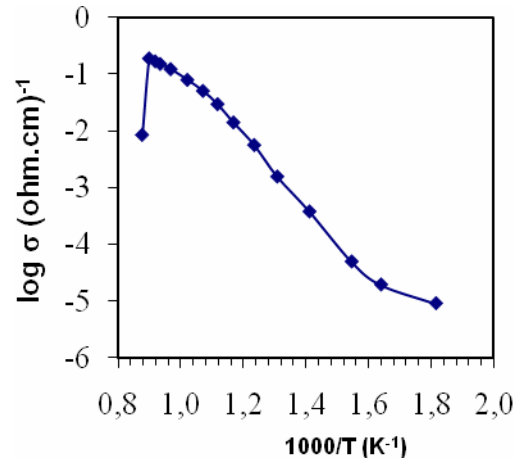


Şekil 4.97. 800°C 48H 1.ISITMA.

4.3.27. %15 mol Katkılanmış Tb_4O_7 'in 750°C de 72 saat de Isıtma ve Soğutma Alınmış Elektriksel Ölçüm Sonuçları

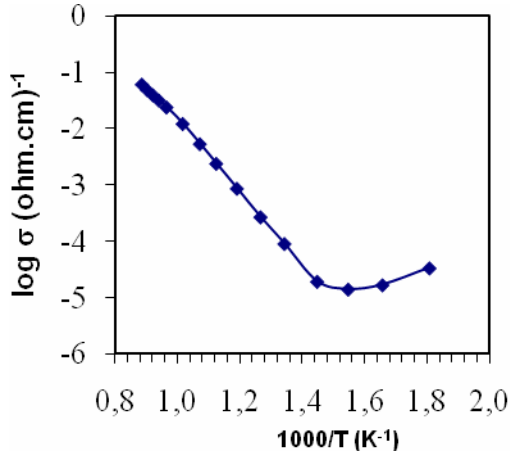


Şekil 4.98. 750°C 72H 1.ISITMA.

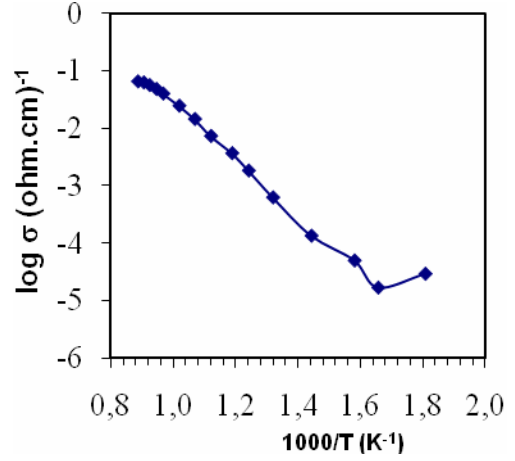


Şekil 4.99. 750°C 72H 1.SOĞUTMA.

4.3.28. %20 mol Katkılanmış Tb_4O_7 'in 750°C de 72 saat de Isıtma ve Soğutma Alınmış Elektriksel Ölçüm Sonuçları

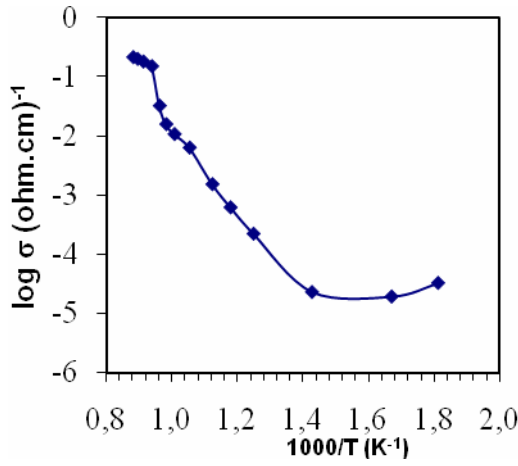


Şekil 4.100. 750°C 72H 1.ISITMA.

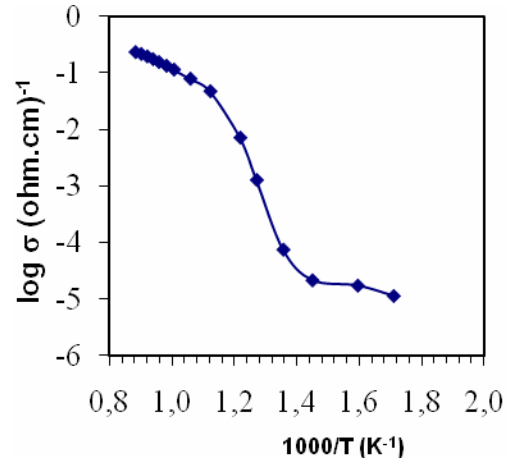


Şekil 4.101. 750°C 72H 1.SOĞUTMA.

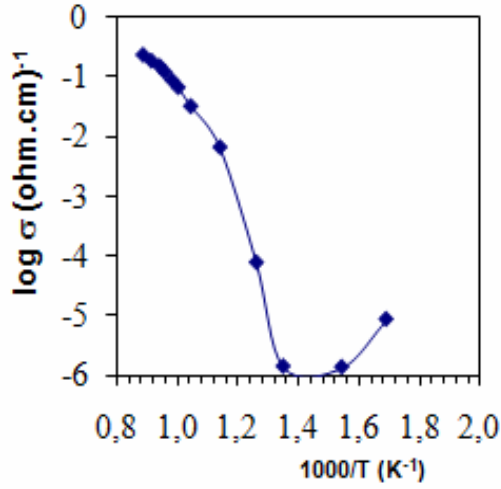
4.3.29. %10 mol Katkılanmış Tb_4O_7 'in 750°C de 48 saat de Isıtma ve Soğutma Alınmış İlk 2 Elektriksel Ölçüm Sonuçları



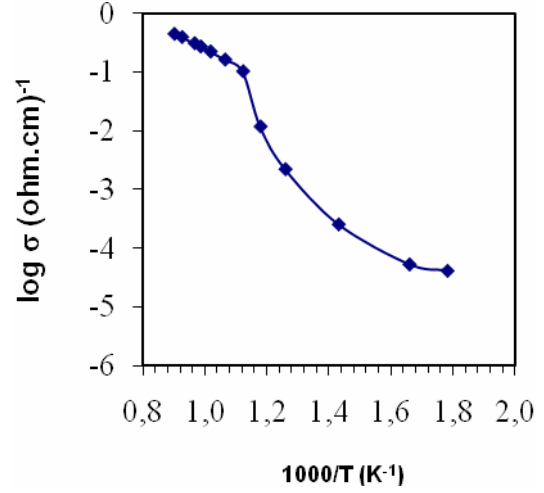
Şekil 4.102. 750°C 48H 1.ISITMA.



Şekil 4.103. 750°C 48H 1.SOĞUTMA.

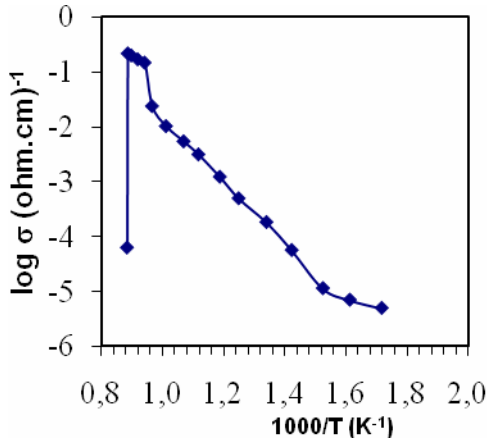


Şekil 4.104. 750°C 48H 2.ISITMA.

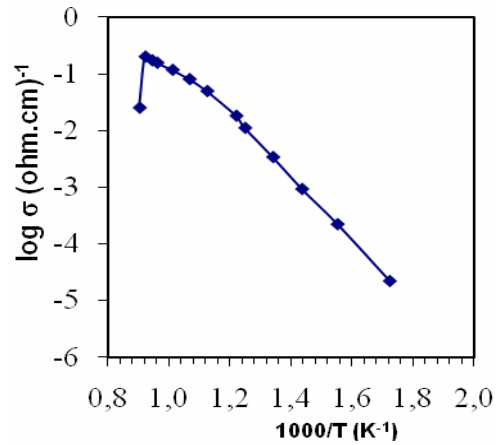


Şekil 4.105. 750°C 48H 2.SOĞUTMA.

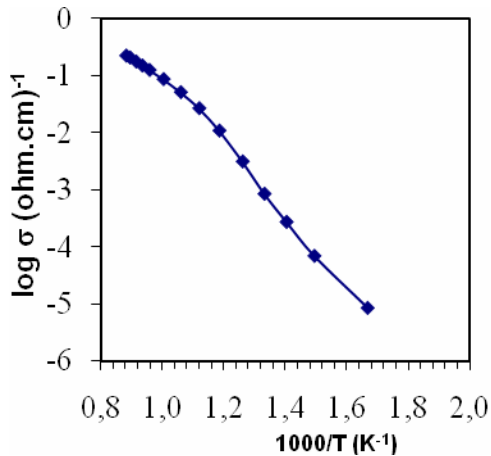
4.3.30. %10 mol Katkılanmış Tb₄O₇'in 750°C de 48 saat de 3 Kez Isıtma ve Soğutma Alınmış Elektriksel Ölçüm Sonuçları



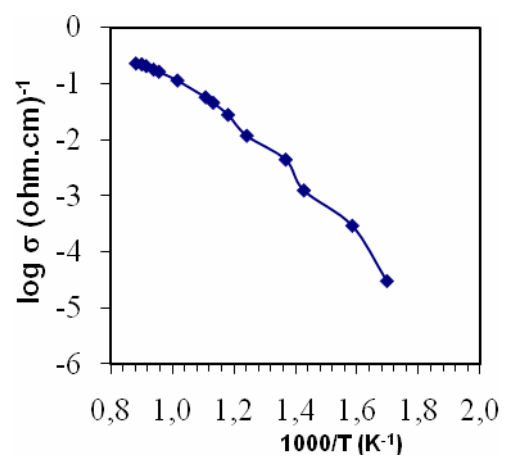
Şekil 4.106. 750°C 48H 3.ISITMA.



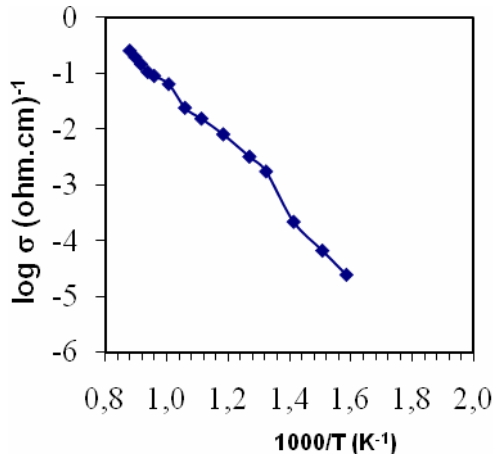
Şekil 4.107. 750°C 48H 3.SOĞUTMA.



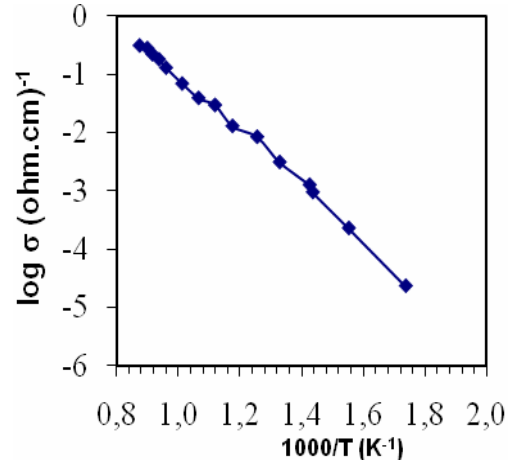
Şekil 4.108. 750°C 48H 4.ISITMA.



Şekil 4.109. 750°C 48H 4.SOĞUTMA.



Şekil 4.110. 750°C 48H 5.ISITMA.



Şekil 4.111. 750°C 48H 5.SOĞUTMA.

İkili sistemlerde gözlenen δ -fazı fluorite kübik (fcc) tipi katı çözeltiye ait tüm örneklerin, dört nokta d.c. elektriksel iletkenlik metodu ile ölçümleri yapıldı. Sıcaklık artışının oksijen iyonlarının hareket hızlarını arttırmasından dolayı da elektriksel iletkenliklerde artış gözlenmektedir başka bir deyişle oksijen iyonik iletkenliği artmaktadır.

Ölçümlerde iletkenlik değerleri literatür değerlerine göre oldukça iyi sonuç verdi. İletkenlik değerleri olarak literatürle karşılaştırdığımızda yaklaşık 15 kat daha iyi bir iletkenlik değeri gözlemlendi.

İletkenlik ölçümü alırken sıcaklık aralığı ölçümlerde ve kritik noktalar yakınında düşük tutulmaya çalışıldı ve oda sıcaklığından başlayarak 850°C ye kadar yaklaşık 30 sıcaklıkta ölçümler yapıldı. Veriler kontrol edilerek grafik haline getirildi. Sistemin sıcaklığını belirleyebilmek için numune yakınlıklarına (1-2cm) kalınlığında K tipi termal çift yerleştirildi ve sıcaklık değerleri multimetreden bilgisayar yardımıyla alındı.

İletkenlik ölçümlerini aynı numune için tekrar tekrar ısıtma ve soğutma olmak üzere tekrar tekrar almamızın nedeni meydana gelen kararlı ve düzenli yapının ısı işlemler sonrasında bozulup bozulmadığını ve fazın değişip değişmediğini görmek amacıyla uyguladık ve kararlı ve düzenli yapının bozulmadığını , fazın değişmediğini aksine daha kararlı bir yapıya sahip olduğunu gözlemlendi.

4.4. Aktivasyon Enerjilerinin Hesaplanması

Bölüm 2 de verilen (2.14) formülünden yararlanılarak elde edilen iletkenlik verilerinden Aktivasyon Enerjisi hesaplandı. Aktivasyon Enerjisi verileri Tablo 4.60 ve Tablo 4.61 da verilmiştir.

Aktivasyon Enerjisi yükün (O^{2-}) bir boşluktan diğer bir boşluğa geçmesi için verilmesi gereken enerji miktarıdır. Katkı oranına bağlı olarak % mol katkılama arttıkça gereken enerji miktarıda azalma göstermektedir. Bu azalmanın sonucu olarak birim hücredeki örgü kusurları arasındaki mesafelerin azalması, iyonların hareketi için daha fazla enerjiye ihtiyaç duymalarına neden olacaktır.

Tablo 4.60. 24 Saat için Aktivasyon Enerjileri (eV).

% mol Tb_4O_7 Katkı Oranı	Sentez Sıcaklığı ($^{\circ}C$)	
	750 $^{\circ}C$ 24 Saat	800 $^{\circ}C$ 24 Saat
15	0,945	0,901
17	1,017	1,091
20	0,944	1,412
22	0,671	0,865
25	0,496	0,631

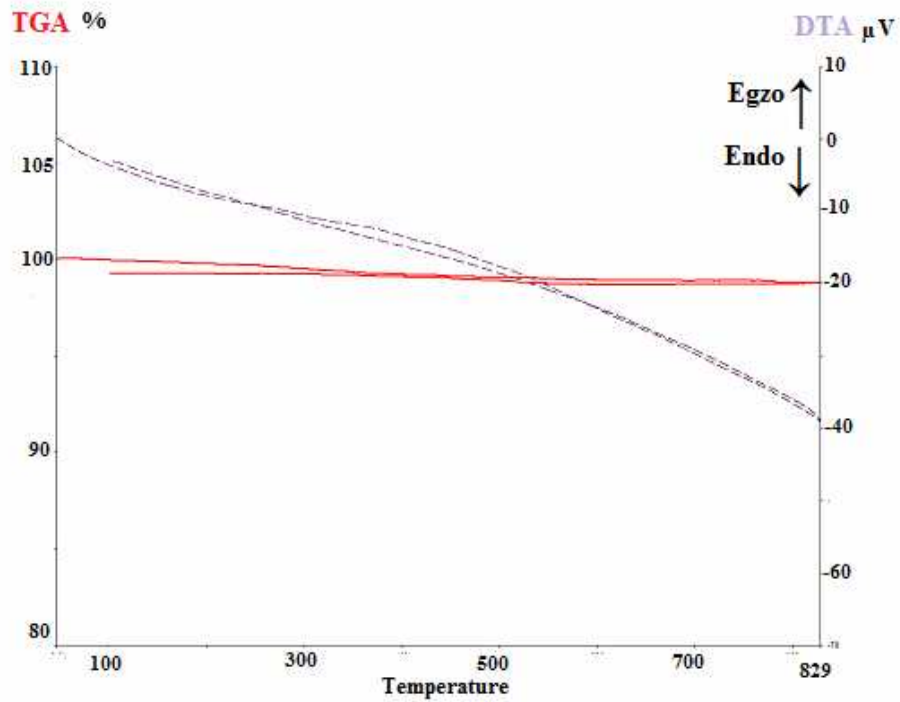
Tablo 4.61. 48 Saat için Aktivasyon Enerjileri (eV).

% mol Tb_4O_7 Katkı Oranı	Sentez Sıcaklığı ($^{\circ}C$)	
	750 $^{\circ}C$ 48 Saat	800 $^{\circ}C$ 48 Saat
10	1,142	-
15	0,949	0,970
17	1,112	1,156
20	1,188	1,021
22	0,871	1,019
25	0,872	0,902

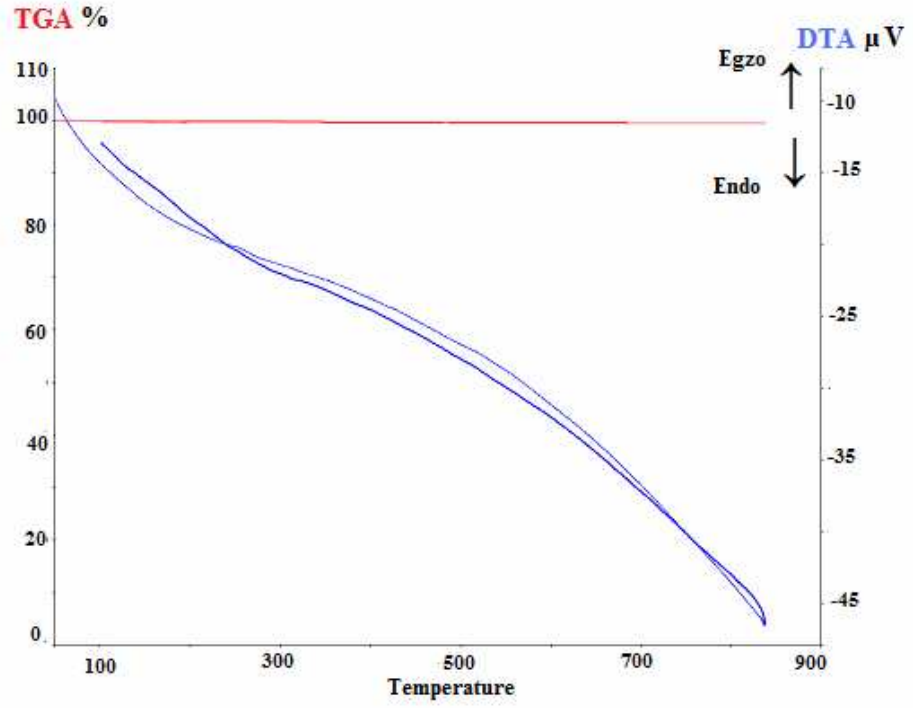
4.5. TG/DTA Analiz Sonuçları

Yapılan TG/DTA Analizi sonuçlarında genel olarak herhangi bir kütle kaybının olmadığı görülüyor. Isıtma ve soğutmalı olarak alınan DTA analizinde ise herhangi bir faz geçişinin olmadığı, ilk başta olan kübik (fcc) δ - fazının kararlı yapısında bozulma olmadığı ortaya çıkmıştır. %10 Mol Tb_4O_7 katkılı δ - Bi_2O_3 750°C 48 saat ısıtma işlemi görmüş numune 5 kez elektriksel iletkenlik sonrası yapı eskisine göre daha kararlı ve düzenli bir yapıya dönüşmüştür.

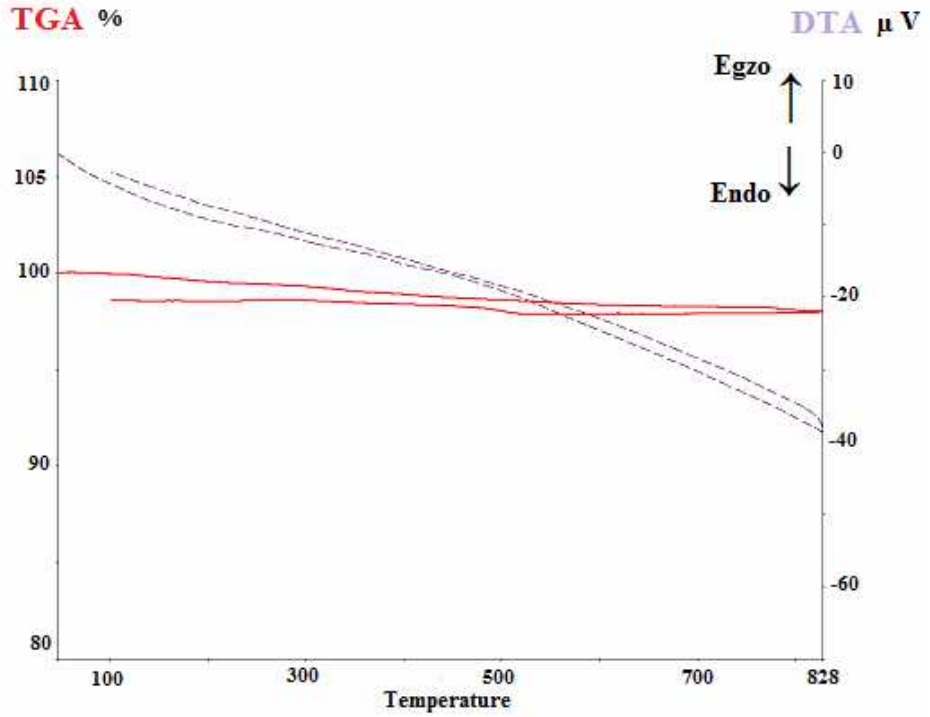
TG/DTA Analizi elde edilen numunelerden %15 Mol Tb_4O_7 katkılı δ - Bi_2O_3 750°C 24 saat, %20 Mol Tb_4O_7 katkılı δ - Bi_2O_3 750°C 24 saat, %15 Mol Tb_4O_7 katkılı δ - Bi_2O_3 800°C 24 saat ve %10 Mol Tb_4O_7 katkılı δ - Bi_2O_3 750°C 48 saat ısıtma işlemleri görmüş örneklerle uygulanmıştır. Bu numunelerin elektriksel iletkenlik ölçümleri sonrasında da TG/DTA Analizleri tekrar fazın değişip değişmediğini görmek için alınmıştır.



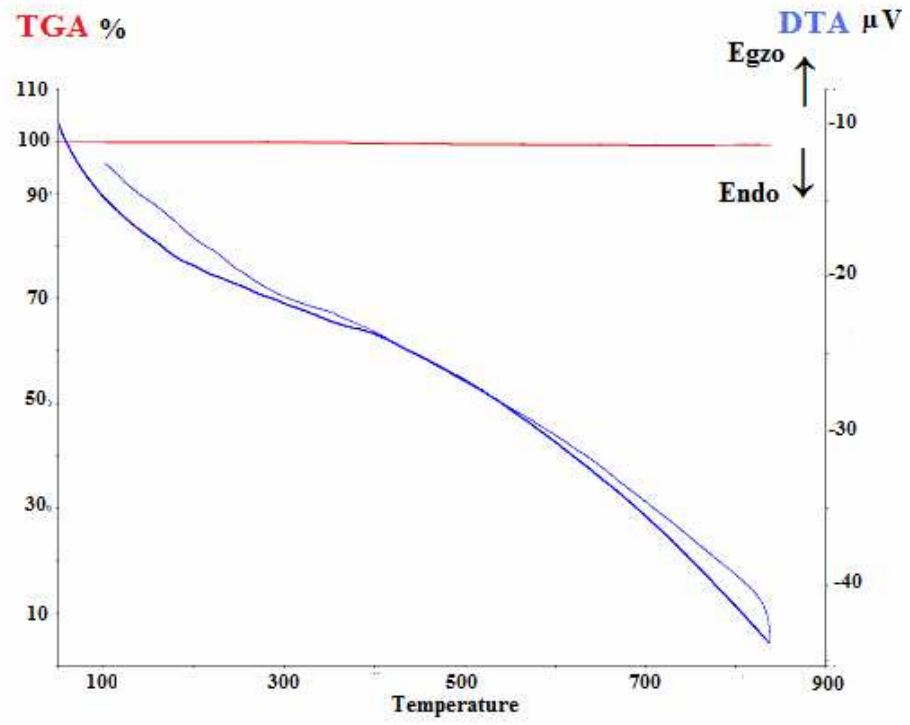
Şekil 4.112. % 15 Mol Tb_4O_7 Katkılanarak 750°C 24 Saat’de Sentezlenen 2 Kez Elektriksel İletkenlik Sonrası δ - Bi_2O_3 ’in TG/DTA Grafiği.



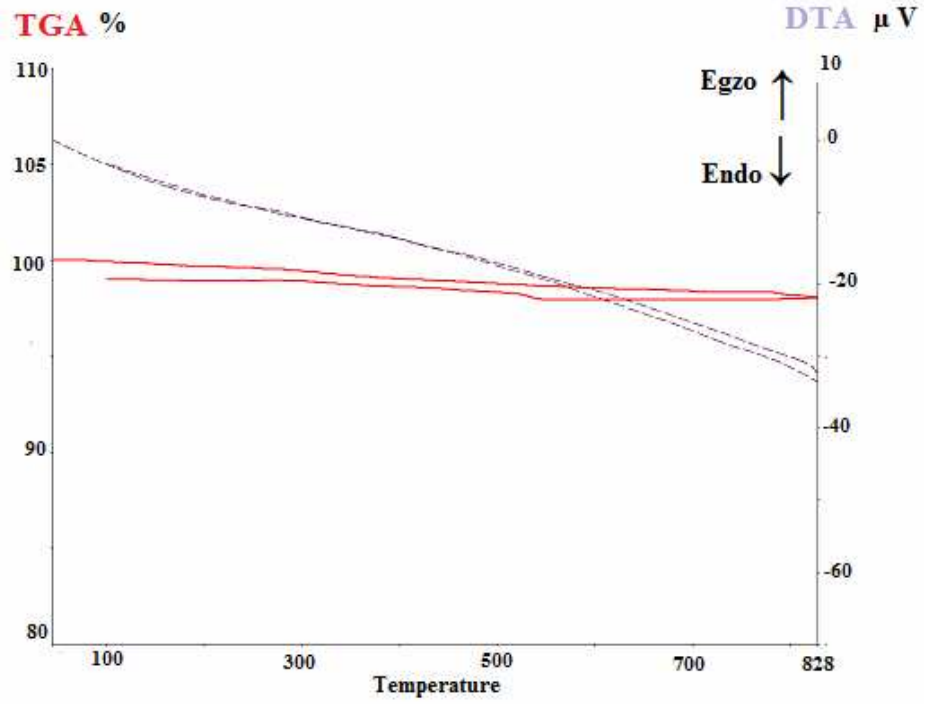
Şekil 4.113. % 15 Mol Tb_4O_7 Katkılanarak $750^\circ C$ 24 Saat’de Sentezlenen 5 Kez Elektriksel İletkenlik Sonrası $\delta-Bi_2O_3$ ’in TG/DTA Grafiği.



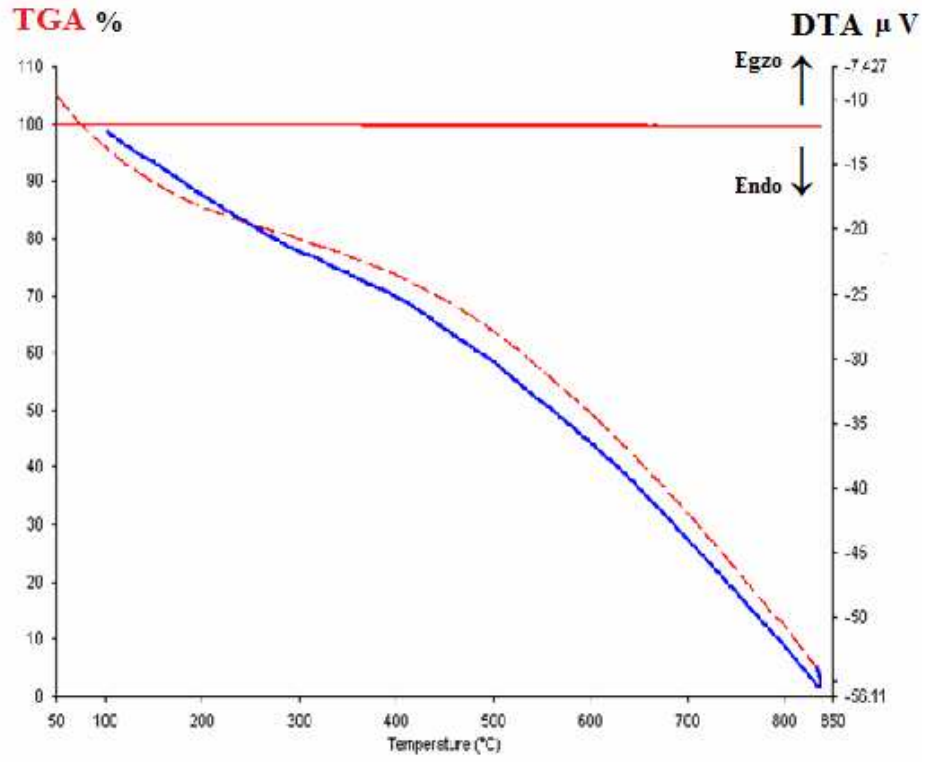
Şekil 4.114. % 20 Mol Tb_4O_7 Katkılanarak $750^\circ C$ 24 Saat’de Sentezlenen 3 Kez Elektriksel İletkenlik Sonrası $\delta-Bi_2O_3$ ’in TG/DTA Grafiği.



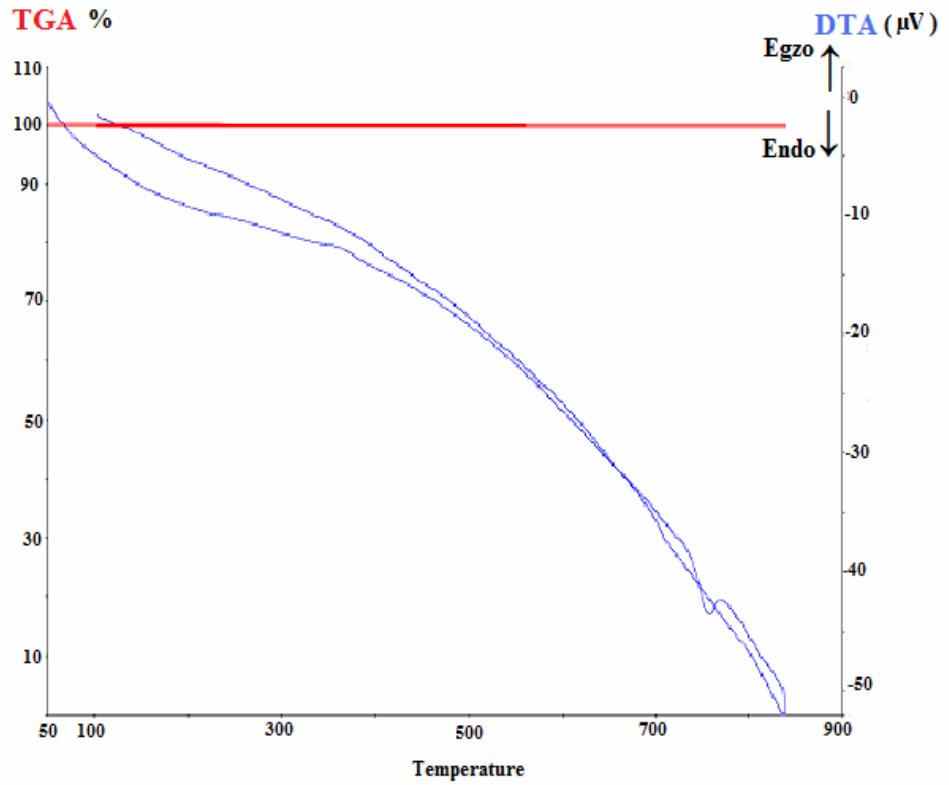
Şekil 4.115. % 20 Mol Tb_4O_7 Katkılanarak 750°C 24 Saat’de Sentezlenen 5 Kez Elektriksel İletkenlik Sonrası $\delta-Bi_2O_3$ ’in TG/DTA Grafiği.



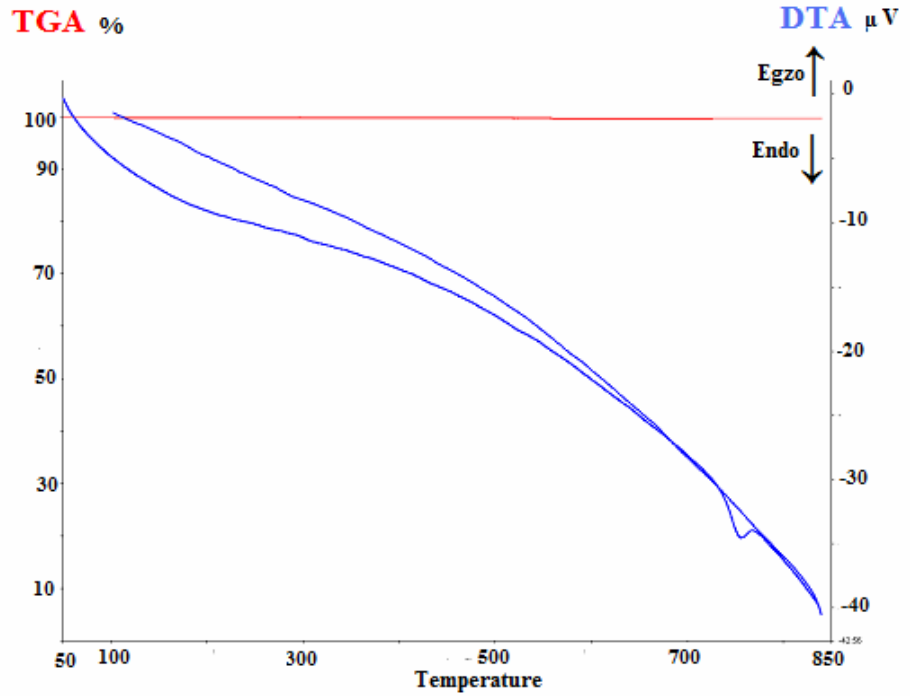
Şekil 4.116. % 15 Mol Tb_4O_7 Katkılanarak 800°C 24 Saat’de Sentezlenen 3 Kez Elektriksel İletkenlik Sonrası $\delta-Bi_2O_3$ ’in TG/DTA Grafiği.



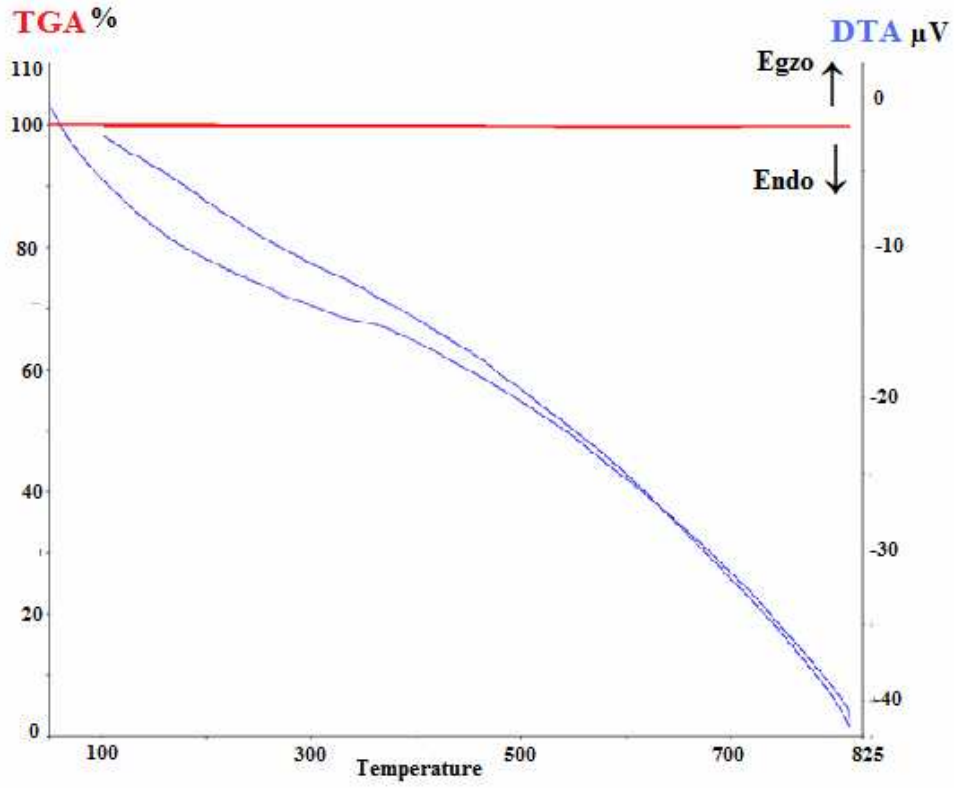
Şekil 4.117. % 15 Mol Tb_4O_7 Katkılanarak $800^{\circ}C$ 24 Saat’de Sentezlenen 4 Kez Elektriksel İletkenlik Sonrası $\delta-Bi_2O_3$ ’in TG/DTA Grafiği.



Şekil 4.118. % 10 Mol Tb_4O_7 Katkılanarak $750^{\circ}C$ 48 Saat’de Sentezlenen ve Isıl İşlem Sonrası $\delta-Bi_2O_3$ ’in TG/DTA Grafiği.



Şekil 4.119. % 10 Mol Tb_4O_7 Katkılanarak $750^\circ C$ 48 Saat'de Sentezlenen 2 Kez Elektriksel İletkenlik Sonrası $\delta-Bi_2O_3$ 'in TG/DTA Grafiği.



Şekil 4.120. % 10 Mol Tb_4O_7 Katkılanarak $750^\circ C$ 48 Saat'de Sentezlenen 5 Kez Elektriksel İletkenlik Sonrası $\delta-Bi_2O_3$ 'in TG/DTA Grafiği.

5. BÖLÜM

TARTIŞMA VE SONUÇ

Yapılan bu tez çalışmasında 700°C, 750°C, 800°C ve 850°C’ de ayrı ayrı 24,48 ve 72 saat olmak üzere ısıtma işlemleri sonunda %10, %15, %17, %20, %22 ve %25 mol Tb₄O₇ katkılanan Bi₂O₃ ikili sisteminde literatüre katkı yapacak sonuçlar elde edildi. 700°C’ de 24,48 ve 72 saatlik ısıtma işlemleri sonunda sentezlenen Tb₄O₇- Bi₂O₃ ikili sisteminde cisim merkezli kübik (bcc) γ - Bi₂O₃ ve yüzey merkezli kübik (fcc) δ - Bi₂O₃ karışık fazı elde edildi. Fakat 750°C, 800°C ve 850°C’ de 24, 48, ve 72 saat işlemleri sonunda sentezlenen Tb₄O₇- Bi₂O₃ ikili sisteminde baskın olarak homojen yüzey merkezli kübik (fcc) δ - Bi₂O₃ fazı elde edilmiştir. Sentezlenen katı çözeltilerin çok iyi bir oksijen iyonik iletkenlik özelliğine sahip olduğu bulunmuştur.

%15,%17,%20,%22 ve %25 mol Tb₄O₇ katkılanmış numunelerin elektriksel iletkenlik ve TG/DTA Analiz sonuçlarında ,bu örneklerin çok kararlı bir yapıya sahip oldukları ve uygulanan ısıtma işlemleri sonrasında yapının düzenliliği ve kararlılığının değişmediği saptanmıştır. Sıcaklık ve Tb₄O₇ katkı konsantrasyonu arttıkça ,elektriksel iletkenliğin azalma gösterdiği gözlemlenmiştir.

%10 mol Tb₄O₇ katkılı Bi₂O₃ ikili sisteminde ,750°C 48 saat ısıtma işlemi sonrasında,2 ısıtma ve 2 soğutma olmak üzere ölçülen elektriksel iletkenlik sonunda TG/DTA analizi 755°C’ de 1 tane endotermik pik verdiği gözlemlendi,daha sonra tekrar 3 ısıtma ve 3 soğutma olmak üzere elektriksel iletkenliği ölçülen numuneden tekrar TG/DTA Analiz sonucu alındı 755°C’ de aynı pik yeniden gözlemlendi. Yine 3 ısıtma ve 3 soğutma olmak üzere elektriksel iletkenlik ölçümü alınan (toplamda 8 kez ölçüm alınmış) numune tekrar TEKMER’ de TG/DTA sonucu alınmak üzere gönderildi ve gelen sonuçta daha önce ortaya çıkan pikin ortadan kaybolduğu gözlemlendi. Buda yapının (disorder/order) yani düzensiz halden düzenli hale geldiğini ispatlamış oldu.

Literatürde ısıtma işlemleri sonunda çoğu kez rastlanan, yapının düzenli halden düzensiz hale geçişine tam tersi ve araştırmalar sonunda bu sonuca varılmak istenen durum ortaya çıktı. Kullanılacak bu numunenin literatürdeki elektrolit malzemelere nazaran daha uygun bir elektrolit malzemesi olarak kullanılabileceği ortaya çıkmıştır.

Sisteme ait XRD ve elektriksel iletkenlik ölçüm sonuçları birlikte değerlendirilerek aşağıdaki bulgular elde edilmiştir.

1. $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Tb}_4\text{O}_7)_x$ sisteminde elde edilen δ -tipi katı çözelti ancak 750°C ve üzeri ısıtma işlem sıcaklıklarında elde edilebilmektedir. Buna göre kararlı faz olan δ fazının oluşumunda hem reaksiyon sıcaklığı hem de doping maddesinin cinsi etkili olmaktadır.
2. Öngörülen reaksiyon mekanizmasına göre Tb^{7+} katyonunun sıcaklık etkisi ile difüze olarak *fcc* birim hücredeki uygun boşluğa yerleşmeleri, ancak bu difüzyonun oluşabilmesi için yüksek sıcaklık gerektiği belirlendi.
3. Yukarıda ön görülen bulguyu sistemde gözlenen iletkenlik sonuçları da destekler niteliktedir. Ölçülen iletkenlik değerleri $\sim 10^{-1}(\text{ohm-cm})^{-1}$ mertebesinde olup örgüde oksijen boşluklarının olduğu anlamına gelmektedir. Bu mertebede literatürle karşılaştırılabilir bir değerdir.
4. Bu bulgular katkı konsantrasyonunun artışıyla oksijen iyonik iletkenlik değerlerinin azaldığını işaret etmektedir.
5. Bu bilgiler ışığında; *fcc* tipi (Bi_2O_3) -(Tb_4O_7) sisteminin bir katı elektrolit olabilme ve KOYH fabrikasyonunda kullanılabılme özelliğine sahip olduğunu söyleyebiliriz.

Tb_4O_7 - Bi_2O_3 ikili sisteminde en iyi elektriksel iletkenlik %10 mol Tb_4O_7 katkılı Bi_2O_3 ikili sisteminde gözlenmiş olup literatür değerleriyle karşılaştırdığımızda, 700°C referans noktasına göre 35 kat, 1000°C referans noktasına göre yaklaşık 120 kat daha iyi olduğu belirlenmiştir. Bu %10 mol Tb_4O_7 katkılanmış numunenin Katı Oksit Yakıt Hücresinde (SOFC) katı elektrolit olarak çok iyi bir alternatif olabileceği ve diğer endüstriyel uygulamalarda da kullanılabileceği sonucuna varılmıştır[76].

Bundan sonraki çalışmalarda Tb_4O_7 - Bi_2O_3 sistemine uygun farklı oksit bileşikler katkılayarak üçlü sistem üzerinde çalışmayı ve böylelikle oluşan kararlı fazın elektriksel iletkenlik mertebesini, kararlılığı bozmadan yüksek seviyelere çıkarmayı hedefliyoruz.

KAYNAKLAR

1. Kobayashi, K. and Tsunoda, T., Oxygen permeation and electrical transport properties of 60 Vol. % Bi_{1.6}Y_{0.4}O₃ and 40 vol. % Ag composite prepared by the sol-gel method. *Solid State Ionics*, 175, 405-408, 2004.
2. Sammes, N.M., Tompsett, G.A., Nafe, H. and Aldinger, F., Bismuth Based Oxide Electrolytes-Structure and Ionic Conductivity. *J. Eur. Ceram. Soc*, 19, 1801-1826, 1999.
3. Löfberg, A., Boujmiai, S., Capoen, E., Steil, M.C., Pirovano, C., Vannier, R.N., Mairesse, G. and 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.
4. Kharton, V.V., Marques, F.M.B., Tsipis, E.V., Viskup, A.P., Vyshatko, N.P., Patrakeevev, M.V., Naumovich, E.N. and Frade, J.R., Interfacial effects in electrochemical cells for oxygen ionic conduction measurements. *Solid State Ionics*, 168, 137-151, 2004.
5. Kharton, V.V. and Marques, F.M.B., Interfacial effects in electrochemical cells for oxygen ionic conduction measurements I. The e.m.f. method. *Solid State Ionics*, 140, 381-394, 2001.
6. Fruth, V., Popa, M., Berger, D., Ionica, C.M. and Jitianu, M., Phases investigation in the antimony doped Bi₂O₃ system. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 24, 1295- 1299, 2004.
7. Leontie, L., Caraman, M., Delibaş, M. and Rusu, G.I., Optical properties of bismuth trioxide thin films. *Mater.Res.Bull.*, 36, 1629-1637, 2001.
8. Takeyama, T., Takahashi, N., Nakamura, T. and Ito, S., Growth of the high reflectivity Bi₂O₃ glass films by atmospheric pressure halide CVD. *Opt. Mater.*, 2004, 26, 413-415, 2004.
9. Basu, A., Brinkman, A.W. and Hashemi, T., NTC characteristics of bismuth based ceramic at high temperature. *Int. J. Inorg. Mater.*, 3, 1219-1221, 2001.
10. Leontie, L., Caraman, M., Visinoiu, A. and Rusu, G.I., On the optical properties of bismuth oxide thin films prepared by pulsed laser deposition. *Thin Solid Films*, 473, 230-235, 2005.

11. Cabot, A., Marsal, A., Arbiol, J. and Morante, J.R., Bi₂O₃ as a selective sensing material for NO detection. *Sensor. Actuat. B-chem.*, 99, 74-89, 2004.
12. Belenli, I. and Turkoglu, O., Insulation coating of silver tapes using an organometallic solution of Zr and Ca for application to Bi-Based superconductors. *Supercond. Sci. Tech.*, 16, 39-44, 2003.
13. Nair, S.U.K., Warriar, P.R.S. and Koshy, J., Superconducting Bi(2223) thick film on Ba₂HoNbO₆: a new perovskite ceramic substrate. *Brit. Ceram. T.*, 102, 158-160, 2003.
14. Harwig, H.A., On the Structure of Bismuthsesquioxide: the a, b, g, and d -Phase. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 444, 151-166, 1978.
15. Medernach, J.W. and Snyder, R.L., Powder Diffraction Patterns and Structures of the Bismuth Oxides. *J. Am. Ceram. Soc.*, 61, 494-497, 1978.
16. Chehab, S., Conflant, P., Drache, M., Boivin, J-C. and McDonald, G., Solid-state reaction pathways of Sillenite-phase formation studied by high-temperature X-ray diffractometry and differential thermal analysis. *Mater. Res. Bull.*, 2003, 38, 875-897, 2003.
17. dos Santos, T.O., Carvalho, J.F. and Hernandez, A.C., Synthesis and crystal growth of sillenite phases in the Bi₂O₃-TiO₂-Nb₂O₅ system. *Cryst. Res. Technol.*, 39, 868-872, 2004.
18. Turkoglu, O., Ari, M., Soylak, M. and Belenli, I., Synthesis and properties of b type Bi(III)_{2-2x}Dy(II)_{2x}O_{3-x} δ x solid solution. *J. Mater. Sci.*, 40, 2951-2957, 2005.
19. Drache, M., Roussel, P. and Wignacourt, J-P., Structures and Oxide Mobility in Bi-Ln-O Materials: Heritage of Bi₂O₃. *Chem. Rev.*, 107, 80-96, 2007.
20. Crumpton, T.E., Francesconi, M.G. and Greaves, C., The Structural chemistry of Bi₁₄MO₂₄ (M = Cr, Mo, W) phases: bismuth oxides containing discrete MO₄ tetrahedra. *J. Solid. State. Chem.*, 175, 197-206, 2003.
21. Turkoglu, O. and Belenli, I., Electrical Conductivity of γ -Bi₂O₃-V₂O₅ Solid Solution. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 73, 1001-1012, 2003.
22. Turkoglu, O., Soylak, M. and Belenli, I., Synthesis and characterization of b type solid solution in the binary system of Bi₂O₃-Eu₂O₃. *Bull. Mater. Sci.*, 25, 583-588, 2002.

23. Yilmaz, S., Turkoglu, O., and Belenli, I., Synthesis of α -phase $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_x$ ($0.01 < x < 0.10$) System and Measurement of Oxygen Ionic Conductivity, Research Letters in Materials Science., 2007, 10, 1-5, 2007.
24. Takashi T., Esaka T. and Iwahara H., Oxide Ion Conduction in the Sintered Oxides of MoO_3 -Doped Bi_2O_3 , Journal of Applied Electrochemistry, 7, 31-35, 1977.
25. Miyayama M., Katsuta S., Suenaga Y. and Yanagida H., Electrical Conduction in β - Bi_2O_3 Doped with Sb_2O_3 , Journal of the American Society, 66, 585, 1983.
26. Harwig H.A. and Gerards A.G., Electrical Properties of the α , β , γ and δ Phases of Bismuth Sesquioxide, Journal of Solid State Chemistry, 26, 265-274, 1978.
27. Oniyama E. and Wahlbeck P.G., Phase Equilibra in the Bismuth-Oxygen System, Journal of Physical Chemistry, 102, 4418-4425, 1998.
28. Cullity, B., Çeviri; Sümer, A., X-Işınlarının Difraksiyonu, İstanbul Teknik Üniversitesi Matbaası, 83-94, 1966.
29. Skoog A.D. , Holler F.J. , Nieman T.A. ; Enstürümental Analiz İlkeleri, 548, 549, 272- 296, Bilim Yayıncılık, Özkan Matbaacılık, 1997.
30. Bruker AXS GmbH, Diffracplus PDF Maint Powder Diffraction Database Manage Software, Printed in the Federal Republic of Germany, 2000.
31. Turkoglu, O., Ari, M., Yilmaz, S., Soylak, M., Belenli, I., Synthesis and Crystallographics Properties of the Tetragonal Type $\text{Bi(III)}_{2-2x}\text{Ho(II)}_{2x}\text{O}_{3-x}$ Solid Solution , The 10th European Conference on Solid State Chemistry, Sheffield, 70, 2005.
32. Kane, P.F., Larrabee, G.B., Characterization of Semiconductor Materials, McGraw Hill Book Co., U.S.A., 4, 1970.
33. Kumar, P.P., Yashonath, S., Ionic Conduction in the Solid State , J. Chem.Sci., 118 (1): 135-154, 2006.
34. Shriver, D.F., Atkins, P.W., Çeviri, Özkar, S., Çetinkaya, B., Gül, A., Gök, Y., Anorganik Kimya, Bilim Yayıncılık, 3. Baskı, 515-516, 1999.
35. J. Larminie , A. Dicks, Fuel Cell Systems Explained, 2nd edition, John Wiley , Sons Ltd, 2003.
36. M.H. Westbrook, The Electric Car: Development , Future of Battery, Hybrid , Fuel-Cell Cars, London, Institution of Electrical Engineers, Society of Automotive Engineers, 2001.

37. High-temperature Solid Oxide Fuel Cells, Fundamentals, Design , Applications by S.C. Singhal , K. Kendall (Eds.), Publisher: Elsevier Science, 2004.
38. Gattow G. , Schütze D., Zeitschrift Für Anorganische und Allgemeine Chemie B, 328, 44-68,1964.
39. Ekhelikar, S. , Bichile, G.K., Synthesis , structural characterization of $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ solid solutions. Bull. Mater. Sci., 27, 19-22, 2004.
40. Cahen, H.T., Van Den Belt, T.G.M., De Wit, J.H.W. , Broers, G.H.J., The Electrical Conductivity of $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ Stabilized by Isovalent Rare-Earth Oxides R_2O_3 . Solid State Ionics, 1, 411-423, 1980.
41. Yashima, M., Ishimura, D., Crystal Structure , Disorder of the Fast Oxide-Ion Conductor Cubic Bi_2O_3 , Chemical Physics Letter, 378, 395-399, 2003.
42. Yamashita, M., Resistivity Correction Factor for the Four-Probe Method, J.Phys. E, Sci. Instrum., 20, 1454-1456, 1987.
43. Topsoe,H.,Geometric Factor In Four Point Resistivity Measurement,Semiconductor Division 472-13, Vedbaek, 38-40, 1968.
44. Jiang, N., Wachsman, E. D., Jung, S. H., A Higher Conductivity Bi_2O_3 -Based Electrolyte , Solid State Ionics, 150, 347-353, 2002.
45. Yaremchenko, A. A., Kharton, V. V., Naumovich, E. N., Tonoyan, A. A., Stability of $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ -based Solid Electrolytes , Material Research Bulletin, 35: 515-520, 2000.
46. 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.
47. Harwig,H.A., Gerards, A.G., The Polymorphism of Bismuth Sesquioxide , Thermochimica Acta., 28, 121-131, 1979.
48. Medvedeva, N. I., Zhukov, V. P., Gubanov, V. A., Electronic Structure , Properties of $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, Fiz. Tverd. Tela, 32, 1865-1867, 1990.
49. Boivin, J.C., Structural , Electrochemical Features of Fast Oxide Ion Conductors, International Journal of Inorganic Materials, 3, 1261-1266, 2001.
50. 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.
51. Turkoglu, O., Altiparmak, F., Belenli, I., Stabilization of Bi_2O_3 Polymorphs with Sm_2O_3 Doping , Chem. Pap., 57 (5), 304-308, 2003.

52. Chiodelli, G., Magistris, A, Spinolo, G., Tomasi, C., Antonucci, V., Giordano, N., Electrical Properties in the Bi-rich part of the Bi, Mo/O system , Solid State Ionics, 74, 37-45, 1994.
53. 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.
54. Nascimento, M.L.F. , Wanatabe, S., Universal Curve of Ionic Conductivities in Binary Alkali Tellurite Glasses. Brazilian Journal of Physics., 36,795-798, 2006.
55. Kakinuma, K., Yamamura, H., Haneda, H., Atake, T., Oxide-Ion conductivity of $(\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x)_2\text{In}_2\text{O}_{5+x}$ System Based On Brownmillerite Structure , Solid State Ionics, 140, 301-306, 2001.
56. Gutierrez, D., Pena, O., Duran, P., Moure, C., Crystal Structure, Electrical Conductivity, Seeback Coefficient of $\text{Y}(\text{Mn,Ni})\text{O}_3$ Solution , J. European Ceramic Society, 22, 567-572, 2002.
57. Cho, S. K., Park, S. H., Kim, K. H., Choi, J. S., Electrical Conductivity of the System $\text{ThO}_2\text{-Ho}_2\text{O}_3$, Bulletin Korean Chemistry Soc., 9 (1), 21-23, 1988.
58. 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.
59. Nakayama, S., Sakamoto, M., Electrical Properties of New Type High Oxide Ionic Conductor $\text{RE}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$ ($\text{RE} = \text{La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy}$) , Journal of European Ceramic Society, 18, 1413-1418, 1998.
60. Boyapati, S., Wachsman, E.D., Jiang, N., Effect of Oxygen Sublattice Ordering on Interstitial Transport Mechanism , Conductivity Activation Energies in Phase-Stabilized Cubic Bismuth Oxides , Solid State Ionics, 140,149-160, 2001.
61. Drache, M., Obbade, S., Wignacourt, J.P. , Conflant, P., Structural , Conductivity Properties of $\text{Bi}_{0.775}\text{Ln}_{0.225}\text{O}_{1.5}$ Oxide Conductors ($\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy}$) with Rhombohedral Bi-Sr-O Type. J. Solid. State. Chem., 142, 349-359,1999.
62. 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.

63. Saatci, B., Ari, M., Gunduz, M., Meydaneri, F., Bozoklu, M. , Durmus, S., Thermal ,electrical conductivities of Cd–Zn alloys ,Matter 1 10643–10653, 2006.
64. Zhong, G.H., Wang, J.L., Zeng, Z., Ionic Transport Properties in doped δ -Bi₂O₃, IOP Publishing, 29, 106-109, 2006.
65. Çolak, H., Bozoklu, M., Yılmaz, S., Arı, M., Turkoğlu, O., Oxiygen Ionic Conduction in The Tetragonal Type Bi₂O₃ Solid Soliution Doped With Dy₂O₃ 2nd Turkish Crystallographic Meeting, Kayseri, 2006.
66. Brown, M. E., Introduction to Thermal Analysis Techniques , Applications G.B. at The University Press, Cambridge, 1988.
67. Karmazin, E., Barhoumi, R., Satre, P., Use of Microwaves in, Thermal Analysis J. Thermal. Anal., 30, 43,29,1269, 1985.
68. Karmazin, E., Barhoumi, R., Satre, P., Microwaves , Thermodilatometry Thermochim. Acta, 85, 291, 1985.
69. Mackenzie, R. C., Differential Thermal Analysis Vol. 1, 2. Academic Press. London, 1969.
70. Arora N., Deo G., Wachs I.E. , Hirt A.M., Surfaces Aspects of Bismuth Metal Oxide Catalysts, Journal of Catalysis, 159, 1-13, 1996.
71. <http://www.teknolojikarastirmalar.com/e-egitim/Periyodik/PERİODİK/Bi>.
72. <http://www.webelements.com/webelements/elements/text/ky.html>.
73. E.Özcan, E.Dölen, Anorganik Kimya Laboratuvarı, Cilt 1 ,İstanbul Üniversitesi Yayınları, 1976.
74. Sreenivasu D. and Chandramoulli, Spectroscopic and Transport Studies of Cu²⁺ Ion Doped in (40-x) Li₂O-x LiF-60Bi₂O₃ glasses, Bulltein Material of Science, 23, 509-513, 2000.
75. www.turkcebilgi.com/terbiyum/ansiklopedi.
76. Doh Won Jung. Conductivity and Stability of Bismuth oxide-based electrolytes and their applications for it-SOFCs, UNIVERSITY OF FLORIDA, 2009.

ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı : Murat DEMİREL
Anne Adı : Soner
Baba Adı : Saim
Doğum Yeri : Giresun
Doğum Tarihi : 06.07.1984

1984 yılında Giresun’da doğdu. İlkokulu Samsun Karadeniz İlkokulunda ve 30 Ağustos İlköğretim Okulunda, Ortaokulu 23 Nisan İlköğretim Okulunda tamamladı. Lise öğretimini Samsun Milli Piyango Anadolu Lisesinde tamamladı. Yüksek öğrenimini Selçuk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü’nde 2004-2008 yılları arasında tamamladı. 2008 yılında Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü’nde Katıhal Fiziği alanında yüksek lisans öğrenimine başladı.

e.mail: demirelmurat@hotmail.com

Tel : 0 505 695 78 82

TERBİYUM PEROKSİT KATKILANMIŞ BİZMUT TRİOKSİT POLİMORFLARININ SENTEZLENMESİ, KARAKTERİZASYONU VE ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ



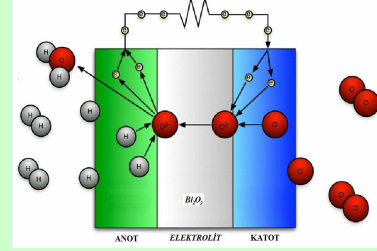
TÜRK FİZİK DERNEĞİ,
27. ULUSLARARASI FİZİK KONGRESİ
14-17 EYLÜL 2010, İSTANBUL



ÖZET

Bizmut trioksit (Bi_2O_3 , BIO) tabanlı katı elektrolit sistemleri uzunca bir süreden beri bilim insanları tarafından; sentezleri, kristalografik ve elektriksel iletkenlikleri v.s... yönünden araştırılmakta ve tartışılmaktadır. BIO tipi katı elektrolitlerin en çarpıcı özelliği oldukça iyi bir O^{2-} iyonik elektriksel iletkenliği gösterilmesidir. Bu özelliğinden dolayı BIO katı elektrolitleri geniş bilimsel, endüstriyel ve teknolojik uygulamaları alanlarına sahiptir. Bu tür elektrolitler katı oksit yakıt pili (KOYP) veya literatürdeki adı ile solid oxide fuel cell (SOFC)'lerde kullanılan katı hal reaksiyonu ile elde edilen elektrolitlerdir (Şekil.1). Literatürde şu ana kadar yapılmış olan çalışmalardan edinilen bilgilere göre; Bi_2O_3 bileşiği üzerinde yoğun olarak çalışılan 4 farklı kristal faza sahiptir. Bu fazlar monoklinik faz ($\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$), tetragonal faz ($\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$), iç merkezli kübik (bcc) fazı ($\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$), yüzey merkezli kübik (fcc) fazıdır ($\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$). Saf Bi_2O_3 bileşiğine ait hakkında az bilgi bulunan iki faz daha vardır. Bunlar ortorombik faz ($\epsilon\text{-Bi}_2\text{O}_3$) ve triklinik fazdır [1,3].

Yapılan bu çalışmada, $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Tb}_2\text{O}_3)_x$ ikili sisteminde farklı mol oranlarında ve sıcaklıklarda toplam 60 tane örnek katı hal reaksiyonu ile hazırlandı. Kristalografik ve elektriksel iletkenlik özellikleri karakterize edilmeye çalışıldı. Tespit edilen homojen fazlar için dört nokta d.c. elektriksel iletkenlik ölçümü, SEM, EDX ve TG/DTA analizleri yapıldı. Üçlü sistemde baskın olarak δ -fazı gözlemlendi. Bi_2O_3 - Tb_2O_3 üçlü sisteminde kararlı kübik (fcc) δ -fazının elektriksel iletkenlik ölçümlerinin tekrarlanmasıyla değişmediği, düzenli ve kararlı yapının bozulmadığı gözlemlendi. Sonuç olarak sentezlenen δ -tipi katı çözümlerin katı oksit yakıt pillerinde katı elektrolit olarak kullanılabileceği belirlendi.



Şekil.1

X-İŞINLARI TOZ DİFRASYONU (XRD)

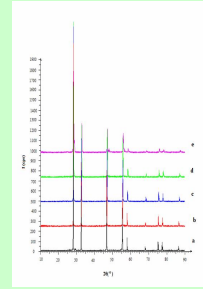
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Tb}_2\text{O}_3)_x$ sisteminde kararlı fazların oluştuğu, herhangi bir faz dönüşümünün oluşmadığı, baskın olarak δ tipi katı çözeltinin oluştuğu gözlemlendi (Tablo.2). Sisteme sadece 700°C 'de (24, 48 ve 72 saatlık) ısı işlemleri sonrasında Tb_2O_3 doping konsantrasyonu için γ - δ - Bi_2O_3 fazının oluştuğu gözlemlendi (Tablo.1).

Tablo.1

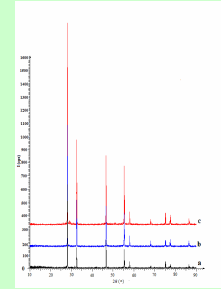
MOL YÜZDELERİ		%15Tb ₂ O ₃ %85Bi ₂ O ₃		%17Tb ₂ O ₃ %83Bi ₂ O ₃		%20Tb ₂ O ₃ %80Bi ₂ O ₃		%22Tb ₂ O ₃ %78Bi ₂ O ₃		%25Tb ₂ O ₃ %75Bi ₂ O ₃	
700°C	24 saat	γ-δ	γ-δ	γ-δ	γ-δ	γ-δ	γ-δ	γ-δ	γ-δ	γ-δ	γ-δ
	48 saat	γ-δ	γ-δ	γ-δ	γ-δ	γ-δ	γ-δ	γ-δ	γ-δ	γ-δ	γ-δ
	72 saat	γ-δ	γ-δ	γ-δ	γ-δ	γ-δ	γ-δ	γ-δ	γ-δ	γ-δ	γ-δ

Tablo.2

	MOL YÜZDELERİ	%15Tb ₂ O ₃ %85Bi ₂ O ₃			%17Tb ₂ O ₃ %83Bi ₂ O ₃			%20Tb ₂ O ₃ %80Bi ₂ O ₃			%22Tb ₂ O ₃ %78Bi ₂ O ₃			%25Tb ₂ O ₃ %75Bi ₂ O ₃		
		24 saat	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ
750°C	24 saat	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ
	48 saat	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ
	72 saat	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ
800°C	24 saat	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ
	48 saat	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ
	72 saat	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ
850°C	24 saat	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ
	48 saat	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ
	72 saat	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ



Şekil.2a



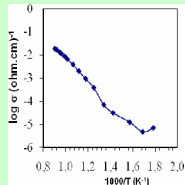
Şekil.2b

Sisteme ait XRD ve elektriksel iletkenlik ölçüm sonuçları birlikte değerlendirilerek aşağıdaki bulgular elde edilmiştir.

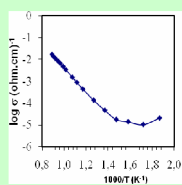
1. $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Tb}_2\text{O}_3)_x$ sisteminde elde edilen δ -tipi katı çözelti ancak 750°C ve üzeri ısı işlem sıcaklıklarında elde edilebilmektedir (Şekil.2a). Buna göre kararlı faz olan δ fazının oluşumunda hem reaksiyon sıcaklığı hem de doping maddesinin cinsi etkili olmaktadır (Şekil.2b).
2. Öngörülen reaksiyon mekanizmasına göre Tb^{3+} katyonunun sıcaklık etkisi ile difüze olarak fcc birim hücrede uygun boşluğa yerleşmeleri, ancak bu difüzyonun oluşabilmesi için yüksek sıcaklık gerektiği belirlendi.
3. Yukarıda ön görülen bulguyu sisteme gözlenen iletkenlik sonuçları da destekler niteliktedir. Ölçülen iletkenlik değerleri 10^{-4} ($\text{ohm}\cdot\text{cm}^{-1}$) mertebesinde olup örgüde oksijen boşluklarının olduğu anlamına gelmektedir. Bu mertebede literatürle karşılaştırılabilir bir değerdir [4,5].
4. Bu bulgular katı konsantrasyonunun artışıyla oksijen iyonik iletkenlik değerlerinin azaldığını işaret etmektedir.
5. Bu bilgiler ışığında; fcc tipi $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Tb}_2\text{O}_3)_x$ sisteminin bir katı elektrolit olabilme ve KOYH fabrikasyonunda kullanılabilecek özelliğine sahip olduğunu söyleyebiliriz.

ELEKTRİKSEL İLETKENLİK

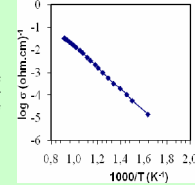
Katı çözümlerin çok iyi bir oksijen sentezlenen iyonik iletkenlik özelliğine sahip olduğu bulunmuştur. %15, %17, %20, %22 ve %25 mol katkılı Tb_2O_3 katkılanmış numunelerin elektriksel iletkenlik sonuçlarında bu örneklerin çok kararlı bir yapıya sahip oldukları ve uygulanan ısı işlemleri sonrasında yapının düzenliliği ve kararlılığının değişmediği saptanmıştır (Şekil.3a ve Şekil.3b). Sıcaklık ve Tb_2O_3 katkı konsantrasyonu arttıkça elektriksel iletkenliğin azalma gösterdiği gözlemlenmiştir (Şekil.4a ve Şekil.4b).



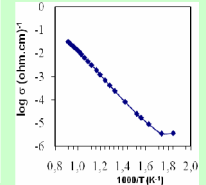
Şekil.3a



Şekil.3b



Şekil.4a



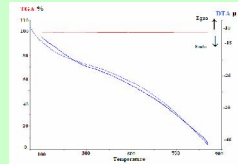
Şekil.4b

TERMOGRAVİMETRİ-DİFERANSİYEL THERMAL ANALİZ (TG-DTA)

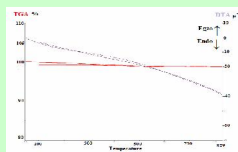
Yapılan TG/DTA Analizi sonuçlarında genel olarak herhangi bir kütle kaybının olmadığı görülmüştür.

% 15 mol Tb_2O_3 katkılı $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 750°C 48 saat ısı işlem görmüş örneğin ısıtılma ve soğutma olarak alınan DTA analizinde ise herhangi bir faz geçişinin olmadığı, ilk başta olan kübik (fcc) δ -fazının kararlı yapısında bozulma olmadığı ortaya çıkmıştır (Şekil.4a).

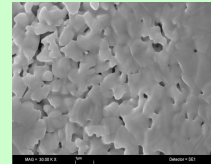
% 10 mol Tb_2O_3 katkılı $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 750°C 48 saat ısı işlem görmüş örneğin 5 kez elektriksel iletkenlik ölçümleri sonrasında da TG/DTA Analizleri tekrar fazın değiştiğini göstermek için alınmıştır. Bunun sonucunda da yapı eskisine göre daha kararlı ve düzenli bir yapıya dönüşmüştür (Şekil.4b).



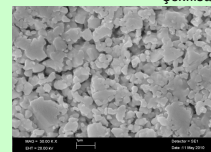
Şekil.4a



Şekil.4b



Şekil.5a



Şekil.5b

TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOP (SEM)

Elde edilen $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Tb}_2\text{O}_3)_x$ ikili sistem örneklerinin yüzeysel yapılarını incelemek için SEM görüntüleri alınmış ve bu ikili sisteme ait bazı örneklerin alınan SEM görüntüleri Şekil.5a ve Şekil.5b'de verilmiştir. δ fazına sahip $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Tb}_2\text{O}_3)_x$ SEM görüntüsü incelendiğinde sıcaklık arttıkça, tanecek boyutlarında küçülme görülmektedir. Tanecek boyutlarının küçülmesiyle iyonik iletkenliğin artması beklenmektedir. Bu örneğe ait iletkenlik grafiği incelendiğinde ise, δ -fazına sahip olan örneği için sentezleme sıcaklığı arttıkça iletkenlik değerinin de arttığı görülmektedir.

REFERANSLAR

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. Löffberg, S. Boujmal, E. Capoen, M.C. Stiel, C. Pirovano, R.N. Vannier, G. Mairesse and E. Bordes Richard: *Catal. Today.*, 2004, 91, 79-83.
4. [19] Webster, N. A.S., Ling, C. D., Raston, C. L., Lincoln, F. J., The structure and conductivity of new fluoride-type $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Er}_2\text{O}_3\text{-PbO}$ materials, *SolidState Ionics* 78 (2007) 1451-1457
5. Jung, D. W., Duncan, K. L., Wachsmann, E. D., Effect of total dopant concentration and dopant ratio on conductivity of $(\text{DyO}_{1.5})_{1-x}(\text{WO}_3)_x\text{-(BiO}_{1.5})_{1-x}\text{y}$, *Acta Materialia* 58 (2010) 355-363