

65906

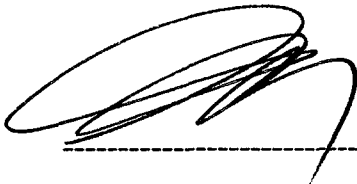
T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

CAM-SERAMİK SÜPERİLETKENLERİN KRİSTALLEŞME KİNETİKLERİ
ve
ELEKTRİKSEL İLETKENLİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Yakup BALCI

DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

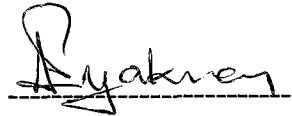
Bu tez 20.02.1997 Tarihinde Aşağıda belirtilen Jüri tarafından Oy birliği / Oy çokluğu ile Başarılı / Başarısız Olarak Değerlendirilmiştir.



Prof. Dr. Mehmet CEYLAN
Danışman



Prof. Dr. Osman
ADIGÜZEL



Doç. Dr. M. Eyyüphan
YAKINCI

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜ. NTASYON MERKEZİ

ÖZET

Doktora Tezi

CAM-SERAMİK SÜPERİLETKENLERİN KRİSTALLEŞME KİNETİKLERİ
ve
ELEKTRİKSEL İLETKENLİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Yakup BALCI

Fırat Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

1997, Sayfa:148

Bu çalışmada, BSCCO sisteminde $\text{Bi}_3\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$, $\text{Bi}_3\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$, $\text{Bi}_3\text{Pb}_{0.3}\text{Ga}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$, ve $\text{Bi}_4\text{Sr}_3\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12+y}$ başlangıç kompozisyonları sıvı-hızlı katılaştırma metodu kullanılarak hazırlandı. Elde edilen cam numuneler farklı sıcaklık ve zaman periyodlarında ısıtılma işlemine tabi tutuldular. Numunelerin ısıtılma işlemleri süresince meydana gelen mikroyapısal değişiklikler DTA, DSC, TGA, SEM, TEM, EDAX ve XRD kullanılarak analiz edildi. Analizler sonucu gösterdi ki, hazırlanan bütün kompozisyonlar farklı ısıtılma işlem-zaman kombinasyonlarına bağlı olarak $n=1$ ve $n=2$ fazlarına sahip olmakla beraber, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ kompozisyonu $n=3$ fazına da sahiptir.

Kristalleşme aktivasyon enerjisi, 3:2:2:3, 3:0.5:2:2:3, 3:0.3:0.3:2:2:3, 2:2:2:3, 4:3:3:4 kompozisyonları için 352.3, 188.9, 159.9, 336.46, 371.5 kJ/mol olarak belirlendi.

Özdirenç ölçümleri standart D.C. tekniği kullanılarak gerçekleştirildi. En iyi süperiletkenlik özelliği, 2:2:2:3 oranında hazırlanmış numune için 103K olarak bulundu. Ayrıca, $n=1$, $n=2$, $n=3$ süperiletkenlik fazlarının oluşumu, kristalleşme mekanizması ve termodinamik özellikleri de tartışıldı.

Anahtar kelimeler: Süperiletkenlik, Bi-Sr-Ca-Cu-O sistemi, sıvı-hızlı katılaştırma metodu, kristalleşme, aktivasyon enerjisi, özdirenç.

SUMMARY

Ph. D Thesis

**Crystallization Kinetics of Glass-Ceramics Superconductors and Investigation of
The Electrical Conductivity Properties**

Yakup BALCI

Firat University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Physics

1997, Page: 148

In this study, $\text{Bi}_3\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$, $\text{Bi}_3\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$, $\text{Bi}_3\text{Pb}_{0.3}\text{Ga}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$, and $\text{Bi}_4\text{Sr}_3\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12+y}$ nominal compositions within the BSCCO system have been prepared using the Melt-Quenching method. The resulting glass samples were heat treated at different temperatures and time periods. The microstructural changes occurred during the heating stages of the samples have been analysed by using the DTA, DSC, TGA, SEM, TEM, EDAX and XRD. The result of analysis have shown that all compositions prepared contain $n=1$ and $n=2$ phases depending on the different heat treatment-time combinations. However, the $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ composition contains also $n=3$ phase.

The activation energy of crystallisation has been determined to be 352.37, 188.9, 159.98, 336.46, 371.5 kJ/mol for 3:2:2:3, 3:0.5:2:2:3, 3:0.3:0.3:2:2:3, 2:2:2:3, 4:3:3:4 compositions, respectively.

Resistivity measurements have been carried out with standard d.c. technique. The best superconducting property was found to be 103K for sample prepared in 2:2:2:3 form. The thermodynamics and the mechanism of crystallisation, the formation of $n=1$, $n=2$ and $n=3$ superconducting phases were also discussed.

Key Words: Superconductivity, Bi-Sr-Ca-Cu-O system, Melt-Quenching method, crystallisation, activation energy, resistivity.

TEŞEKKÜR

Bu tezin hazırlanmasında bana her konuda yardımcı olan saygıdeğer hocam Prof. Dr. Mehmet CEYLAN'a saygı ve şükranlarımı sunarım.

Deneysel çalışmalarım süresince yardımlarını esirgemeyen ve deneysel ölçümler için sürekli olarak çalışmalarına öncelik veren İnönü Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü öğretim üyelerinden Doç.Dr.İlhan AKSOY ve Doç.Dr. M. Eyüphan YAKINCI'ya ve Termal Analiz Laboratuvarında çalışmama imkan sağlayan Fırat Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümüne ve ölçümler sırasındaki yardımlarından dolayı da Arş. Grv.'lisi Raşit ZENGİN'e en içten teşekkürlerimi sunarım.



İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
<i>ÖZET</i>	II
<i>SUMMARY</i>	III
<i>TEŞEKKÜR</i>	IV
<i>İÇİNDEKİLER</i>	V
<i>ŞEKİLLER LİSTESİ</i>	VIII
<i>TABLolar LİSTESİ</i>	XVI
<i>SİMGELER LİSTESİ</i>	VIII
<i>KISALTMALAR</i>	XX
1. GİRİŞ	1
2. SÜPERİLETKENLİĞE GENEL BAKIŞ VE TEORİSİ	4
2.1 Sıfır Direnç ve Geçiş Sıcaklığı	6
2.2 Özdirenç ve Mağnetik Alınganlık	8
2.3 BCS Teorisi	9
2.4 Meissner Etkisi	11
2.5 Kritik Mağnetik Alan ve Serbest Enerji	12
2.6 Kritik Akı Yoğunluğu ve Akı Tuzaklanması	15
2.7 Josephson Etkisi	16
2.8 Koherens Uzunluğu ve Sızma Derinliği	17
2.9 Ginzburg-Landau Parametresi	19
3. CAM-SERAMİKLER	20
3.1 Cam-Seramiklerin Tanımı	20
3.2 Cam Oluşumu ve Yapısı	21
3.3 Camlarda Kristalleşme	22
3.3.1 Homojen Çekirdeklenme	22

3.5 Cam-Seramik Süperiletkenler	26
4. YÜKSEK SICAKLIK SÜPERİLETKENLER	27
4.1 Yüksek Sıcaklık Süperiletkenlerin Kristaloğrafik Yapıları	27
4.1.1 Perovskite Yapı	28
4.1.2 YBaCuO'nin Yapısı	29
4.1.3 BiSrCaCuO'nin Yapısı	30
4.1.4 HgBaCaCuO'nin Yapısı	32
4.2 Yüksek Sıcaklık Süperiletken Numune Hazırlama Metodları	33
4.2.1 Katıhal Metodu (Solid-State)	33
4.2.2 Cam-Seramik Metodu (Glass-Ceramic)	34
4.2.3 Sol-Jel Metodu (Sol-Gel)	35
4.3 Süperiletkenlerin Uygulama Alanları	35
5. DENEYSEL YÖNTEMLER	37
5.1 Camların Hazırlanması ve Eritilmesi	37
5.2 Tavlama Fırını	38
5.3 X-ışınları Difraksiyon Analizi	39
5.4 Diferansiyel Termal Analiz (DTA)	39
5.5 Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC)	41
5.6 Termogravimetrik Analiz(TGA)	41
5.7 Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM)	41
5.8 Geçirmeli Elektron Mikroskopu (TEM)	42
5.9 Direnç Ölçümleri	43
6. DENEYSEL ÖLÇÜM SONUÇLARI	44
6.1 Termal Analiz Sonuçları	44
6.2 X-ışınları Difraksiyon Sonuçları	73

6.3 Elektron Mikroskobu Ölçüm Sonuçları (SEM,TEM ve EDAX)	91
6.4 Direnç Ölçüm Sonuçları	107
7. SONUÇ VE TARTIŞMA	111
7.1 Termal Analiz Sonuçları	111
7.2 X-ışınları Difraktogram Sonuçları	114
7.3 Elektron Mikroskobu Sonuçları	116
7.4 Direnç Ölçüm Sonuçları	118
8. İLERİ ÇALIŞMALAR İÇİN ÖNERİLER	119
9. KAYNAKLAR	120



ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa No
Şekil 1.1. Süperiletken geçiş sıcaklığının tarihsel gelişimi.	3
Şekil 2.1. Metallerin direncinin sıcaklığa göre değişimi.	7
Şekil 2.2. Bir süperiletken maddenin öz direncinin sıcaklıkla değişimi.	7
Şekil.2.3. Uygulanan sabit bir manyetik alanda soğutulmuş süperiletken bir kürede Meissner etkisi. Sıcaklık geçiş sıcaklığının altına düşürülürse akı çizgileri küreden dışarı itilir (Kittel, 1976).	11
Şekil 2.4. a) I.tip süperiletkenlere ait uygulanan manyetik alana karşı manyetizasyon eğrisi b) II.tip süperiletkenlere ait uygulanan manyetik alana karşı manyetizasyon eğrisi (Kittel, 1976).	12
Şekil 2.5. Süperiletken ve normal fazlardaki Gibbs serbest enerjisi üzerine uygulanan manyetik alanın etkisi (Rose-Innes ve Rhoderick., 1982).	14
Şekil 2.6. İdeal olmayan bir süperiletkenin manyetik davranışı.	16
Şekil 2.7. Bir süperiletkenin yüzeyinde manyetik akının sızması.	18
Şekil 3.1. Cam oluşmasında sıcaklık-hacim ilişkisi (Rawson,1967).	21
Şekil 4.1. Mineral perovskite CaTiO_3 'ün birim hücresi (Jaeger., 1990).	28
Şekil 4.2. Ortorombik $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 'nin birim hücresi (Jaeger., 1990).	29
Şekil 4.3. BSCCO sistemine ait kristal yapılar a) 2201 fazı, b) 2212 fazı ve c) 2223 fazı (Yakıncı., 1994).	31

Şekil 4.4. $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ 'nın kristal yapısı. Mavi piramitler CuO_5 'i, turuncu küreler Ba'u, pembe küreler Hg'yi, yeşil küreler Ca'u, gri küreler O'i ve menekşe küreler ise Cu'ı göstermektedir (Edwards ve Rao, 1994).	32
Şekil 5.1. Tavlama fırınının şematik gösterimi.	38
Şekil 5.2. Bir camın diferansiyel termal analiz eğrisi (Millan., 1964).	40
Şekil 6.1. a) 3:2:2:3 kompozisyonuna ait cam parça b) Toz parça numunelerin ait DTA eğrileri.	45
Şekil 6.2. a) 3:2:2:3 kompozisyonuna ait cam toz b) cam parça numunelerin DSC eğrileri.	46
Şekil 6.3. 3:2:2:3 kompozisyonunun cam parça ve toz numunelerine ait cam geçiş sıcaklıklarının ısıtma hızları ile değişimi. a) Parça numneler b) Toz numuneler için.	47
Şekil 6.4. Kissinger modeline göre $\ln [\beta / T_x^2]$ 'nin $1/T_x$ 'e karşı grafiği a) Parça numune için b) Toz numune için.	49
Şekil 6.5. Takhor modeline göre $\ln (\beta)$ 'nin $(1/T_x)$ 'e karşı grafiği a) parça numune için b) toz numune için.	50
Şekil 6.6. Augis-Bennett modeline göre $\ln [\beta/T_x - T_0]$ 'in $1/T_x$ 'e karşı grafiği a) parça numune için b) toz numune için.	50
Şekil 6.7. 3:2:2:3 kompozisyonuna ait parça numunenin TGA eğrisi.	52

Şekil 6.8. 3:2:2:3 kompozisyonuna ait toz numunenin TGA eğrisi.	52
Şekil 6.9. Hızlı soğutulmuş 3:0.5:2:2:3 kompozisyonuna ait cam parça numunenin DTA eğrisi (ısıtma hızı 20 ⁰ C/ dk).	53
Şekil 6.10. 3:0.5:2:2:3 kompozisyonuna ait cam parça numunelerin DSC eğrileri . Isıtma hızları a) 10 ⁰ C/dk , b) 15 ⁰ C/dk , c) 20 ⁰ C/dk , d) 25 ⁰ C/dk. ...	54
Şekil 6.11. a) Kissinger modeline göre $\ln (\beta/T_x^2)$ 'nin $1/T_x$ 'e karşı grafiği b) Takhor modeline göre $\ln (\beta)$ 'nın $1/T_x$ 'e karşı grafiği c) Augis-Bennett modeline göre $\ln (\beta/T_x-T_0)$ 'ın $1/T_x$ 'e karşı grafiği.	56-57
Şekil 6.12. 3:0.5:2:2:3 kompozisyonuna ait TGA eğrisi. Azot gazı atmosferi altında (20 ml/ dk).	57
Şekil 6.13. a) Normal atmosfer ortamında 3:0.5:2:2:3 kompozisyonuna ait parça numunenin TGA eğrisi.	58
Şekil 6.14. 3:0.3:0.3:2:2:3 kompozisyonuna ait cam parça numunenin DTA eğrisi. Isıtma hızı 10 ⁰ C/dk dır.	59
Şekil 6.15. 3:0.3:0.3:2:2:3 kompozisyonuna ait DSC eğrileri. Isıtma hızları a) 10 ⁰ C / dk b) 15 ⁰ C / dk c) 20 ⁰ C / dk d) 25 ⁰ C / dk.	60
Şekil 6.16. a) Kissinger b) Takhor ve c) Augis-Bennett modeli kullanılarak elde edilen grafikler.	61-62
Şekil 6.17: Normal atmosfer ortamında 3:0.3:0.3:2:2:3 kompozisyonuna ait TGA eğrisi.	63
Şekil 6.18. 2:2:2:3 kompozisyonuna ait DTA eğrisi. Isıtma hızı 10 ⁰ C/dk	

olarak alınmıştır.	64
Şekil 6.19. 2:2:2:3 kompozisyonuna ait parça numunelerin DSC eğrileri. Isıtma hızları a) 5°C / dk b) 10°C / dk c) 15°C / dk d) 20°C / dk.	65
Şekil 6.20. a) Kissinger b) Takhor c) Augis-Bennett modeli kullanılarak elde edilen grafikler.	66-67
Şekil 6.21. 2:2:2:3 kompozisyonuna ait TGA eğrisi. Normal atmosfer ortamında.	68
Şekil 6.22. 4:3:3:4 kompozisyonuna ait toz numunenin DTA eğrisi. Isıtma hızı 10°C/ dk dır.	69
Şekil 6.23. 4:3:3:4 kompozisyonuna ait toz numunelerin DSC eğrileri. Isıtma hızları: a) 5°C / dk, b) 10°C / dk, c) 15°C / dk ve d) 20°C / dk.	70
Şekil 6.24. a) Kissinger, b) Takhor ve c) Augis-Bennett modeli kullanılarak elde edilen grafikler.	71-72
Şekil 6.25. 4:3:3:4 kompozisyonuna ait TGA eğrisi.	73
Şekil 6.26. a) Hızlı soğutulmuş cam numune, b) 500°C , c) 550°C ve d) 625°C'de 48 saat ısıtılma tabi tutulmuş numunelerin x-ışını difraktogramları.	74
Şekil 6.27. 3:2:2:3 kompozisyonuna ait a) 700°C , b) 750°C c) 800°C ve d) 820°C'de 48 ısıtılma işlem görmüş numunelerin XRD difraktogramları.	76
Şekil 6.28. a) 860°C'de 5 dk, b) 860°C'de 10 dk, c) 860°C'de 20 dk ve d) 860°C'de 1 saat ısıtılma tabi tutulmuş XRD difraktogramları.	77

Şekil 29. a) 860°C 'de 24 saat, b) 860°C 'de 72 saat, c) 860°C 'de 165 saat ve d) 860°C ' de 240 saat ısıtım işlem görmüş numunelere ait XRD difraktogramları.	79
Şekil 6.30. 3:0.5:2:2:3 kompozisyonuna ait a) Hızlı soğutulmuş cam numune, b) 600°C 'de ve c) 775°C 'de 24 saat ısıtım işlem görmüş numunelerin XRD difraktogramları.	81
Şekil 6.31. a) 840°C 'de 10 dk, b) 840°C 'de 24 saat ve c) 840°C 'de 72 saat ısıtım işlem görmüş numunelerin XRD difraktogramları.	82
Şekil 6.32. a) 3:0.3:0.3:2:2:3 kompozisyona ait cam numunenin, b) 600°C 'de 24 saat, c) 700°C 'de 24 saat ve d) 800°C 'de 48 saat ısıtım işlem görmüş numunelerin XRD difraktogramları.	84
Şekil 6.33. a) 3:0.3:0.3:2:2:3 kompozisyonuna ait 840°C 'de 10 dk, b) 840°C 'de 24 saat ve c) 840°C 'de 72 saat ısıtım işlem görmüş numunelerin XRD difraktogramları.	85
Şekil 6.34. a) 2:2:2:3 kompozisyonuna ait cam numune, b) 600°C de 48 saat ve c) 800°C de 48 saat ısıtım işlem görmüş numunelerin XRD difraktogramları.	87
Şekil 6.35. a) 850°C de 48 saat ve b) 850°C de 165 saat ısıtım işlem görmüş numunelere ait XRD difraktogramları.	88
Şekil 6.36. a) 4:3:3:4 kompozisyonuna ait cam numunenin ve b) 700°C de 48 saat ısıtım işlem görmüş numuneye ait XRD difraktogramları.	89
Şekil 6.37. a) 4:3:3:4 kompozisyonuna ait 800°C de 48 saat ve b) 850°C de 72 saat ısıtım işlem görmüş numunelerin XRD difraktogramları.	91
Şekil 6.38. 3:2:2:3 kompozisyonuna ait hızlı soğutulmuş bir cam numunenin	

SEM fotoğrafı.	92
Şekil 6.39. a) 600 ⁰ C de 48 saat ve b) 650 ⁰ C de 48 saat ısıtıl işlem görmüş numunelerin SEM fotoğrafları.	93
Şekil 6.40. a) 700 ⁰ C de ve b) 750 ⁰ C de 48 saat ısıtıl işlem görmüş numunelerin SEM fotoğrafları.	94
Şekil 6.41. a) 820 ⁰ C de ve b) 850 ⁰ C de 48 saat ısıtıl işleme tabi tutulmuş numunelerin SEM fotoğrafları.	95
Şekil 6. 42. 860 ⁰ C de 48 saat ısıtıl işlem görmüş numunenin SEM fotoğrafı.	95
Şekil 6.43. a) 860 ⁰ C de 5 dk. b) 860 ⁰ C de 10 dk. ve c) 860 ⁰ C de 20 dk. ısıtıl işleme tabi tutulmuş numunelerin SEM fotoğrafları.	96
Şekil 6.44. 880 ⁰ C de 24 saat ısıtıl işlem görmüş numunenin SEM fotoğrafı.	97
Şekil 6.45. 860 ⁰ C de 48 saat ısıtılmış cam numunenin yüzeyinde oluşan kristaller.	97
Şekil 6.46. Şekil 6.40 ve 6.41'da 1 numara ile gösterilen beyaz iğne şeklindeki kristale ait EDAX spektrumu.	99
Şekil 6.47. 860 ⁰ C de 48 saat ısıtıl işlem görmüş numuneye ait EDAX spektrumu.	100
Şekil 6.48. 3:2:2:3 kompozisyonuna ait hızlı soğutulmuş numunenin TEM difraksiyon fotoğrafı.	100
Şekil 6.49. a) 525 ⁰ C de b) 650 ⁰ C de 48 saat ısıtıl işlem görmüş numunelere ait TEM fotoğrafları ve difraksiyon desenleri.	101

Şekil 6.50. 750 ⁰ C de 48 saat ısıt işlem görmüş numuneye ait TEM fotoğrafı ve difraksiyon deseni.	102
Şekil 6.51. a) 860 ⁰ C de 48 saat ısıt işlem görmüş numunenin yüzeyinde meydana gelen kristallere ait TEM fotoğrafı b) Bu fotoğrafta A ile gösterilen bölgeye ait difraksiyon deseni.	103
Şekil 6.52. a) 850 ⁰ C de 5 dk ısıt işlem görmüş numuneye ait TEM fotoğrafı b) A ile gösterilen bölgeye ait kırınım deseni c) B ile gösterilen bölgeye ait difraksiyon deseni.	103
Şekil 6.53. a) 840 ⁰ C de 10 dk b) 840 ⁰ C de 24 saat ve c) 840 ⁰ C 72 saat ısıt işlem görmüş numunelerin SEM fotoğrafları.	105
Şekil 6.54. a) 840 ⁰ C de 10 dk, b) 840 ⁰ C de 24 saat ve c) 840 ⁰ C de 72 saat ısıt işlem görmüş numunelere ait SEM fotoğrafları.	106
Şekil 6.55. 2:2:2:3 kompozisyonuna ait cam parça numunelerin a) 850 ⁰ C de 24 saat ve b) 850 ⁰ C de 165 saat ısıt işlem görmesi sonucu elde edilen SEM fotoğrafları.	107
Şekil. 6.56. 3:2:2:3 kompozisyonuna ait a) 860 ⁰ C de 10 dk b) 860 ⁰ C de 72 saat c) 860 ⁰ C de 165 saat ısıt işlem görmüş numunelerin ait öz direnç-sıcaklık (ρ -T) eğrileri.	109
Şekil 6.57. 3:0.5:2:2:3 kompozisyonuna ait numunelerin a) 840 ⁰ C de 10 dk ve b) 840 ⁰ C de 72 saat ısıt işlem görmesi sonucu elde edilen ρ -T eğrileri.	109
Şekil 6.58 a) 3:0.3;0.3:2:2:3 kompozisyonuna ait numunenin 840 ⁰ C de 72 saat b) 2:2:2:3 kompozisyonuna ait numunenin 860 ⁰ C de 165 saat ısıt işleme	

tabi tutulması sonucu elde edilen p -T eğrileri.	110
---	-----



TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 2.1. Süperiletken elementlerin periyodik tablosu.	5
Tablo 6.1. 3:2:2:3 kompozisyonuna ait toz ve parça numunelerin DTA sonuçları.	45
Tablo 6.2. $\text{Bi}_3\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ kompozisyonuna ait parça ve toz numunelerden elde edilen DSC sonuçları.	47
Tablo 6.3. 3:2:2:3 kompozisyonuna ait cam parça ve toz numuneler için elde edilen aktivasyon enerji değerleri.	51
Tablo 6.4. 3:0.5:2:2:3 kompozisyonuna ait parça numunelerden elde edilen DSC sonuçları.	55
Tablo 6.5. 3:0.5:2:2:3 kompozisyonuna ait parça numunelerin aktivasyon enerjileri.	57
Tablo 6.6. 3:0.3:0.3:2:2:3 kompozisyonuna ait DSC eğrilerinden elde edilen sonuçlar.	61
Tablo 6.7. 3:0.3:0.3:2:2:3 kompozisyonuna ait aktivasyon enerji değerleri.	62
Tablo 6.8. 2:2:2:3 kompozisyonuna ait parça numunelerden elde edilen DSC sonuçları.	66
Tablo 6.9. 2:2:2:3 kompozisyonuna ait aktivasyon enerji değerleri.	67
Tablo 6.10. 4:3:3:4 kompozisyonuna ait toz numunelerden elde edilen DSC	

sonuçları.	71
Tablo 6.11. 4:3:3:4 kompozisyonuna ait aktivasyon enerji değerleri.	72
Tablo 6.12. 860 ⁰ C'de 240 saat ısıtılma işlem görmüş numuneye ait difraktogramdan elde edilen 2θ , gözlenen $\sin^2\theta$, hesaplanan $\sin^2\theta$ ve (hkl) değerleri.	80
Tablo 6.13. 840 ⁰ C'de 72 saat ısıtılma işlem görmüş numuneye ait XRD difraktogramından elde edilen 2θ , gözlenen $\sin^2\theta$, hesaplanan $\sin^2\theta$ ve (hkl) değerleri.	83
Tablo 6.14. 2:2:2:3 kompozisyonuna ait 850 ⁰ C de 165 saat ısıtılma işlem görmüş numunenin XRD difraktogramından elde edilen 2θ , gözlenen $\sin^2\theta$, hesaplanan $\sin^2\theta$ ve (hkl) değerleri.	89
Tablo 6.15. 3:2:2:3 kompozisyonuna ait cam parça numunelerin 650 ⁰ C ve 750 ⁰ C de 48 saat ısıtılması sonucu elde edilen EDAX sonuçları.	98
Tablo 6.16. 820 ⁰ C, 850 ⁰ C ve 860 ⁰ C de 48 saat ısıtılma işlem görmüş numunelere ait EDAX sonuçları.	99
Tablo 6.17. 3:2:2:3, 3:0.5:2:2:3, 3:0.3:0.3:2:2:3, 2:2:2:3, 4:3:3:4 başlangıç kompozisyonu ve bu kompozisyonlara ait farklı sıcaklıklarda ısıtılma işlemi tabi tutulmuş numunelerin oda sıcaklığındaki direnç ölçüm sonuçları.	108
Tablo 7.1 Hazırlanan farklı kompozisyonlardan elde edilen cam numunelere ait kristalleşme ve geçiş sıcaklığı arasındaki farklar.	112
Tablo 7.2 Kissinger modeline göre hesaplanan ortalama aktivasyon enerji değerleri.	113

SİMGELER

$\text{\AA}$	: Angstrom
B	: Mağnetik Akı Yoğunluğu
B_T	: Tuzaklanmış Akı Yoğunluğu
c	: Işık Hızı
$^{\circ}\text{C}$	: Santigrad derece
$D(E_F)$	: Fermi yüzeyindeki Elektron Durum Yoğunluğu
E_a	: Aktivasyon Enerjisi
E_D	: Debye Enerjisi
E_g	: Enerji Aralığı
ΔG	: Birim hacim başına serbest enerjideki azalma
ΔG_c	: Kritik serbest enerji farkı
g_n	: Normal fazın serbest enerjisi
g_s	: Süperiletken fazın serbest enerjisi
Δg	: Birim hacim başına serbest enerjideki değişme
H_a	: Uygulanan mağnetik alan
H_0	: $T \rightarrow 0$ 'a karşılık gelen mağnetik alan şiddeti
H_c	: Kritik mağnetik alan
H_{c1}	: Alt kritik alan
H_{c2}	: Üst kritik alan
ΔH	: Fizyon ısısı
I	: Mağnetizasyon
J	: Akı yoğunluğu
J_H	: Perdeleme akımı
J_i	: Geçiş akımı
K	: Kelvin (-273°C)
m_e	: Elektronun kütlesi
N	: Çekirdeklenme oranı
n_s	: Süper elektronların sayısı

R	: Gaz sabiti (8.314 J/mol.K)
r_c	: Kritik çekirdek büyüklüğü
T	: Sıcaklık
T_c	: Kritik sıcaklık
T_f	: Geçiş sıcaklığı
T_x	: Kristalleşme sıcaklığı
T_0	: Mutlak sıcaklık
U	: Elektron-örgü etkileşme enerjisi
V_F	: Fermi seviyesindeki elektronların hızı
λ	: Sızma derinliği
λ_0	: Karakteristik sızma derinliği
ρ	: Özdirenç
μ_0	: Manyetik moment
ξ	: Koherens uzunluğu
χ	: Ginzburg-Landau sabiti
θ_B	: Debye sıcaklığı
γ	: Birim yüzey alanı başına ara yüzey enerjisindeki artış

1. GİRİŞ

Süperiletkenlikle ilgili ilk çalışmalar 1908 tarihinde Hollanda'lı fizikçi H. Kamerling Onnes'in Leiden'deki laboratuvarında helyum'un sıvılaştırılması ile düşük sıcaklık alanında yaptığı deneylerle başladı ve metallerin elektriksel dirençlerinin bu düşük sıcaklık bölgelerindeki değişimi ilk kez onun tarafından incelendi. Bu zamana kadar (1908) oda sıcaklığının altındaki düşük sıcaklıklarda metallerin dirençlerinin azaldığı biliniyordu fakat sıcaklığı 0K'e (-273°C) yaklaşırken direncin limit değeri bilinmiyordu. Onnes platin ile yaptığı deneylerde numunenin saflık derecesine bağlı olarak bu limitin çok küçük değerlere düştüğünü buldu. Üç yıl sonra 1911 de Onnes o zamana kadar en saf olarak bilinen civa'nın direncini ölçtü ve düşük sıcaklıklarda direncin 0K'de sıfıra gitmesini beklerken yaklaşık 4.2K (-269°C) civarında keskin bir şekilde sıfıra düştüğünü ve bu sıcaklığın altında hep sıfır direnç gösterdiğini keşfetti (Rose-Innes ve Rhoderick., 1982). Onnes 4K civarında civa'nın önceden bilinenlerden bu farklı duruma geçmesini süperiletkenlik olarak adlandırdı. Bu çalışmadan bir yıl sonra ise Onnes yeterince yüksek manyetik alan uygulanması durumunda süperiletkenliğin yok olduğunu keşfetti.

1933 yılında ise W. Meissner ve R.Ochsenfeld Leiden üniversitesinde süperiletkenlerin ideal olması durumunda tamamen diamagnet olduklarını keşfettiler. İki yıl sonra 1935 de London kardeşler Meissner etkisini ve manyetik akının bir süperiletken içine sızma derinliğini açıkladılar. 15 yıl sonra süperiletkenliğe ilk kuantum mekaniksel yaklaşım Landau ve Ginzburg tarafından yapıldı. Bu araştırmacılar bir düzen parametresi vasıtası ile süperiletkenliği tanımladılar ve London denklemlerini türeterek geliştirdiler (Tinkham., 1975).

1957 de süperiletkenliğin tabiatının anlaşılması J. Barden, L. Cooper ve J.R. Schrieffer tarafından geliştirilen BCS mikroskopik teorisi ile mümkün olmuştur (Rose-Innes ve Rhoderick., 1982). Bu teori daha sonra açıklanacağı gibi süper akıyı taşıyan bağlı elektron çiftlerinin oluşumunu ve süperiletken durum dengesini sağlayan bir enerji aralığını açıklar. Bu yılları takiben Abrikosov'un karışık durum veya Shubnikov fazını keşfetmesi ile bu yeni durum II.tip süperiletken olarak belirlendi (Jaeger.,1990). I.tip ve II.tip süperiletkenlerin pek çok ortak özellikleri olmasına rağmen manyetik özellikler itibarıyla farklılıklar gösterirler.

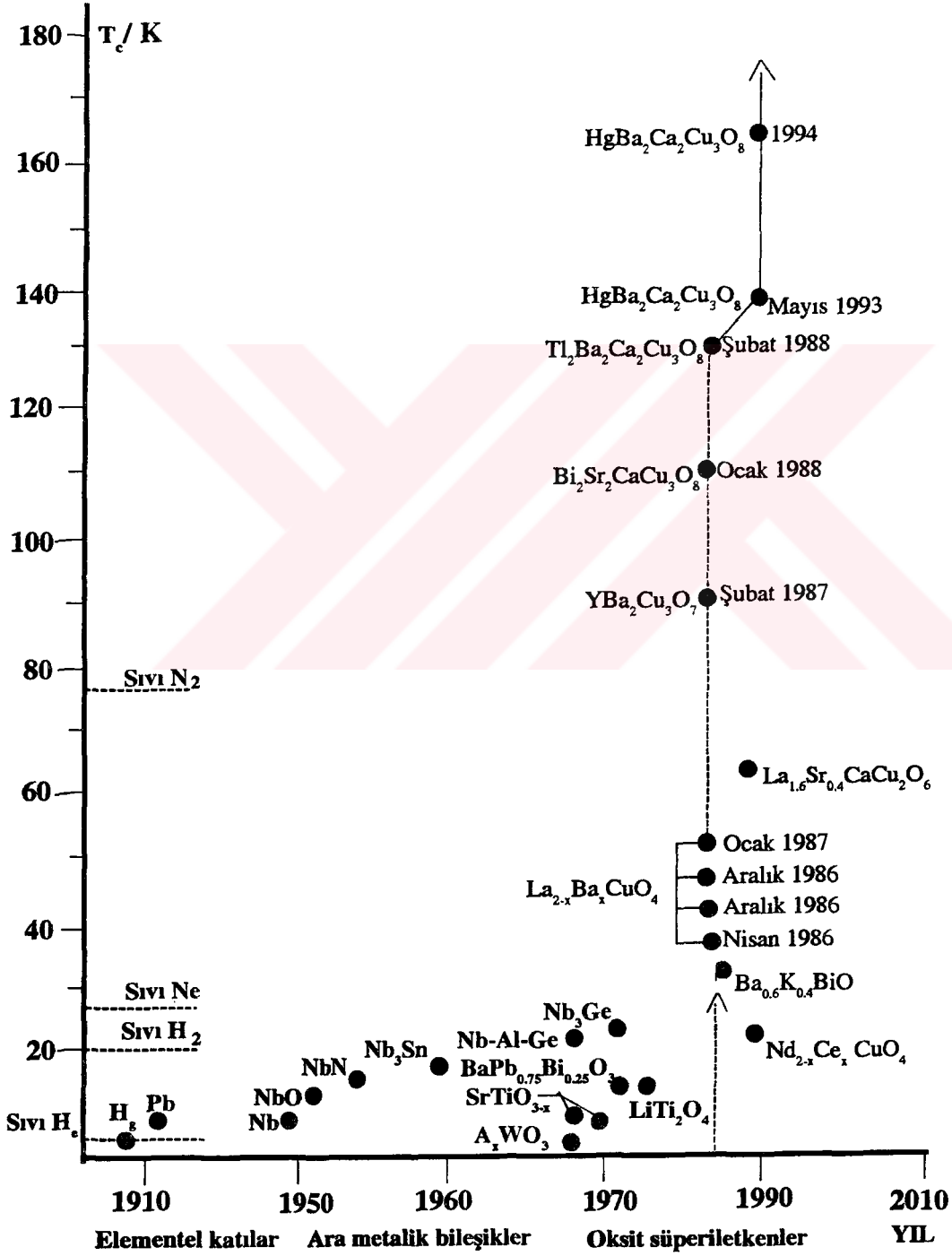
Yüksek sıcaklık süperiletkenliği ise Nisan 1986 yılında ilk defa J.G. Bednorz ve K.A. Müller tarafından La-Ba-Cu-O sisteminde 30K civarında bulundu (Bednorz ve Müller,1986). Yüksek sıcaklık süperiletkenliği alanındaki bu buluştan sonra çok yoğun çalışmalar başlatıldı. Farklı elementler ve farklı numune hazırlama metodları geliştirilerek 1987 de M.K Wu ve arkadaşlarının Y-Ba-Cu-O sisteminde geçiş sıcaklığını 93K'e (Wu, vd.,1987), 1988'in başlarında ise Maeda ve arkadaşlarının Bi-Sr-Ca-Cu-O sisteminde geçiş sıcaklığını 110K'e çıkarttılar (Maeda, vd.,1988). Şubat 1988 de ise Hazen ve arkadaşlarının Tl-Ba-Ca-Cu-O sisteminde geçiş sıcaklığını 125K olarak buldular (Hazen, vd.,1988). Halen en yüksek geçiş sıcaklığı Hg-Ba-Ca-Cu-O sisteminde yüksek basınç altında 164K olarak elde edilmiştir (Gao, vd.,1994). Süperiletken geçiş sıcaklığının tarihi gelişimi şekil.1 de görülmektedir.

Günümüzde oda sıcaklığında en ucuz ve en yüksek geçiş sıcaklığına sahip süperiletken numune elde etmek için fizikçilerle beraber kimyacılar, metalurjistler, seramik ve mikroelektronik mühendislik birimleri yoğun çalışmalar yürütmektedirler.

Yeni yüksek sıcaklık süperiletkenlerin çoğu seramik türündedir ve diğer elementlerin (Ba, Bi, Sr gibi) tabakaları arasına sıkıştırılmış oksijen atomları ve bakır düzlemleri ihtiva ederler. Bu düzlemler, numune geçiş sıcaklığının altına kadar soğutulduğu zaman yapıdaki elektronların hareketi için ideal bir geçiş imkanı sağlarlar. Yüksek sıcaklık süperiletken numunelerin hazırlanmasında katıhal metodunun yanında cam-seramik metodu da kullanılarak süperiletken materyal elde etmek mümkündür. Bu ise yeni oksit tipi süperiletkenler arasında Bi-Sr-Ca-Cu-O sisteminde çok kolayca elde edilebilir. Bu metodla hazırlanan numuneler katıhal metodu ile hazırlanan seramik numunelerin mikroyapısal, manyetik ve elektriksel özelliklerine benzer davranış göstermektedirler. Bu zamana kadar Bi-Sr-Ca-Cu-O sistemi ve bu sisteme ilave edilen elementler kullanılarak birçok cam-seramik süperiletken numune hazırlanmış ve analiz edilmiştir. Fakat numunelerin termodinamiği ve kristalleşme kinetikleri üzerine ayrıntılı çalışmalar yapılmamıştır.

Bu çalışmada ise, cam-seramik metodu kullanılarak Bi-Sr-Ca-Cu-O bileşiğinin farklı kompozisyonları, ayrıca bu bileşiğe kurşun ve galyum ilave edilerek cam (amorf) numuneler elde edildi. Bu numuneler farklı ısı işlemlere tabi tutularak cam-seramik süperiletken hale getirildi. Cam ve cam-seramik numunelere ait kristalleşme olayları, yapı analizleri, mikroyapısal özellikleri, ve bazı elektriksel özellikleri; Diferansiyel

tarama Kalorimetresi (DSC), Diferansiyel Termal Analiz (DTA), Termogravimetrik Analiz (TGA), X-ışınları Difraktometresi (XRD), Taramalı Elektron mikroskobu (SEM), Geçirmeli Elektron Mikroskobu (TEM) ve direnç ölçüm metodları kullanılarak incelendi.



2. SÜPERİLETKENLİĞE GENEL BAKIŞ VE TEORİSİ

Su, hem sıvı hem de katı halde olabildiği gibi birçok element de hem normal iletken hem de süperiletken halde olabilir. Bilindiği gibi özel bir sıcaklık vardır ki bu sıcaklığın yukarısında su sıvı aşağısında ise katı haldedir. Buna benzer bir şekilde, özel bir geçiş sıcaklığının yukarısında madde normal ve aşağısında ise süperiletken hale gelir. Süperiletkenlik ise; bazı metal ve alaşımların çok düşük sıcaklıklara kadar soğutulmaları esnasında ortaya çıkan elektriksel ve manyetik özelliklerin tümüne verilen bir isimdir. En basit anlamda süperiletkenlerin özellikleri; sıfır(direnç), sonsuz (iletim) ve mükemmel (diamagnetizm) olarak özetlenebilir. Bir süperiletkenin en dikkati çeken özelliği kritik sıcaklığın altında elektriksel direncinin kaybolmasıdır. Bundan dolayı süperiletken bir numune güç ve ısı kaybetmeksizin çok uzun bir süre doğru akım taşıyabilir. Deneysel olarak gösterilmiştir ki zayıf bir alanda süperiletken bir numune ideal bir diamağnet gibi davranır. Eğer bu numune manyetik alan içine konulursa ve sıcaklık geçiş noktasından aşağı düşürülürse numune manyetik alan çizgilerini dışarı atar, buna Meissner olayı denir. Bu olay ayrıntılı olarak daha sonra açıklanacaktır. Meissner olayı süperiletkenlik denemeleri için şimdiye kadar uygulanan en basit bir metottur.

Süperiletkenlik anında metalin iletim elektronları düzenli bir durumdadır. Geçiş sıcaklığının yukarısında ise elektronlar düzensizdir. Bu düzenlenmenin kaynağı ve tabiatı BSC teorisi başlığı altında ayrıca incelenecektir.

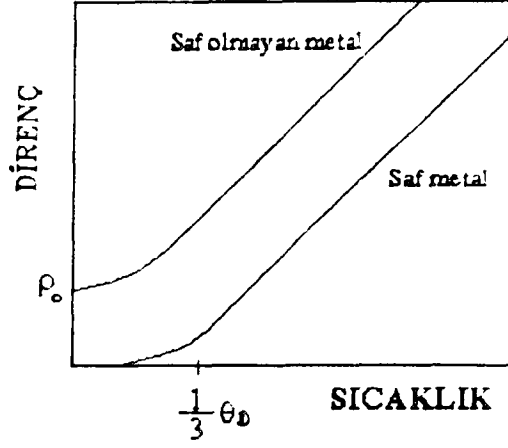
Süperiletkenlik birçok metalik elementlerde, alaşımlarda, arametal bileşiklerde ve katkılanmış yalıtkanlarda ortaya çıkar. Yeni süperiletkenlerin hepsi geçiş elementi olan bakır ve çoğu da diğer geçiş elementleri olan yitrium, lantan gibi elementleri ihtiva eder. Bundan dolayı yeni tip yüksek sıcaklık süperiletkenlerin özelliklerini incelemek için geçiş elementlerini ihtiva eden eski tip süperiletkenlerin özelliklerini gözden geçirmek uygun olacaktır. Süperiletken geçiş elementleri ve onların bileşikleri üzerine yapılan araştırmalar 1982 yılında Vonsovsky, İzyumov ve Kurmaev tarafından yazılan kitapta ayrıntılı olarak açıklanmıştır (Vonsovsky, vd., 1982).

Tablo 2.1 periyodik tablodaki süperiletken elementlerin yerlerini göstermektedir. Bu tablo aynı zamanda sırasıyla elementlerin geçiş sıcaklığı T_c , Debye sıcaklığı θ_D , Sommerfeld sabiti, elektron-fonon çiftlenim sabiti γ ve değişik süperiletkenler için

serisindeki yitriyumdan kadmiyuma kadar olan elementler 4d elektron orbitaline, üçüncü geçiş serisinde lutesyumdan civaya kadar olan elementler 5d elektron orbitaline ve aktinitlerden olan aktinyumdan lawrensiyuma kadar olan elementler de 5f elektron orbitaline sahiptirler. Periyodik tablodaki bu süperiletken elementler arasında en yüksek geçiş sıcaklığına neodyum sahip olmasına rağmen yeni oksit tipi süperiletkenlerde önemli bir yeri yoktur.

2.1. Sıfır Direnç ve Geçiş Sıcaklığı

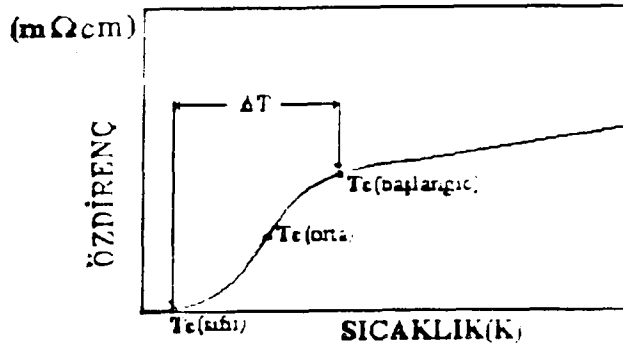
Metal ve alaşımların öz direnci soğutulduğunda azalmaya başlar geçiş sıcaklığının altında ise sıfır olur (Eğer metal ve alaşım süperiletken elementlerden yapılmışsa). Bunun neden böyle olduğunu anlamak için önce bir iletken direnç nasıl oluşur onun sebebini araştırmak gerekir. Bir iletken içindeki akım materyal içinde serbestçe hareket edebilen iletim elektronları tarafından sağlanır. Elektronların hem parçacık hem de dalga özellik göstermesinden dolayı bir elektron kristal içinde bir düzlem dalga ile temsil edilebilir. Düzlem dalgalar ise kusursuz yapılar içinden hiçbir saçılmaya uğramadan ilerlerler. Bir metalin atomları periyodik dizilmiş kristal yapıya sahip olmasından dolayı elektronu temsil eden düzlem dalga ideal kristallerin içinden ilk momentumunu değiştirmeden yoluna devam eder. Diğer bir deyimle eğer ideal bir kristal içinden akım geçirilirse akıma karşı bir direnç ortaya çıkmaz. Fakat, kristal içinde herhangi bir kusur ve yapı bozukluğu olursa elektron saçılmaya uğrayacak ve direnç meydana gelecektir. Şimdi kristalin periyodikliğini bozan ve direncin meydana gelmesine sebep olan iki olayı açıklayalım. Bunlardan ilki mutlak sıfır sıcaklığının üzerinde atomların denge konumu etrafındaki titreşimleridir. İkinci sebep ise yabancı atomlar ve rastgele dağılmış diğer kusurlardır (dislokasyonlar vb). Bu durumda; metal ve alaşımlar soğutulurken öz dirençlerinin neden azalacağı şimdi daha iyi anlaşılabilir. Sıcaklık düşürüldüğü zaman atomların denge konumu etrafındaki termal titreşimleri azalır dolayısıyla iletim elektronları daha seyrek ve daha az sayıda saçılmalara maruz kalırlar. Sıcaklık düşürülürken direncin azalması materyalin Debye sıcaklığının (θ_D) üçte birine eşit bir sıcaklığa kadar çizgisel, fakat bu sıcaklığın altında daha yavaş bir hızla azalır. Şekil 2.1 metallerin direncinin sıcaklığa göre değişimini göstermektedir.



Şekil 2.1. Metallerin direncinin sıcaklığa göre değişimi

Mükemmel saf metallerde elektronların hareketleri sadece örgünün termal titreşimleri tarafından engellendiğinden sıcaklık 0K'e kadar düşerken öz direnç de sıfıra gidecektir. Fakat herhangi bir metal numune daima bazı safsızlıklar ihtiva ettiğinden elektronlar örgü atomlarının termal titreşimlerinden dolayı saçılmalarının yanında safsızlıklar sebebiyle de sıcaklıktan bağımsız olarak saçılacaktır. Bunun sonucu olarak da şekil 2.1 de görüldüğü gibi ρ_0 değerinde belirli kalıcı bir öz direnç mevcut olacaktır. Safsızlığı çok olan metallerde kalıcı öz direnç daha büyüktür.

Bazı metaller düşük sıcaklıklara (mutlak sıfırın üstüne) kadar soğutulunca elektriksel dirençleri aniden sıfıra düşer bu durumda metalin süperiletken faza geçtiği anlaşılır. İşte numunenin metalik özelliğinin değişmeye başlayıp süperiletken faza geçtiği sıcaklık süperiletken geçiş sıcaklığı (T_c) veya kritik sıcaklık olarak adlandırılır. Bu durum şekil 2.2 de gösterilmiştir. Herbir element için bu kritik sıcaklık farklıdır (Tablo 2.1 de gösterildiği gibi).



Şekil 2.2. Bir süperiletken maddenin öz direncinin sıcaklıkla değişimi

Bu eğrinin başlangıç $T_c(b)$ ve sıfır $T_c(0)$ noktaları arasındaki fark ΔT_c olarak adlandırılır ki bu fark süperiletken numunenin kalitesini tanımlar. Aralığın dar olması numunenin saf , kaliteli, homojen ve tek kristal yapıda olduğunu gösterir. Aralığın geniş olması ise numunenin saf bir süperiletken olmadığını gösterir.

2.2. Öz direnç ve Manyetik Alınganlık

Daha önce ifade ettiğimiz gibi süperiletkenliği üç kelime ile tanımlayabiliriz. Bunların iki tanesi öz direncin sıfır olması ve mükemmel diamagnetizmadır. Bir ideal homojen süperiletken materyalde her iki ölçüm de aynı geçiş sıcaklığını verir. Çoğu zaman aynı numune üzerinde yapılan manyetik alınganlık ve öz direnç ölçümleri sonucunda sıcaklığa karşı öz direnç eğrisinin onun alınganlığından daha keskin olduğu bulunmuştur (Poole, vd., 1988). Bazen öz direnç eğrisinin başlangıç değeri alınganlıktan daha yüksek bir değerde ortaya çıkar ve bazen de iki başlangıç değerleri birbirine çok yakındır. Yüksek sıcaklık süperiletkenlerde öz direnç ölçümü (a-b) düzlemine dik olarak alınırsa (c-ekseni boyunca) daha yüksek değerler elde edilir. Bundan başka öz direnç numunenin tanelenmesine de bağlıdır. Süperiletken materyalin herbir tanesi direnci düşürmeye katkıda bulunur eğer bu taneler birleştirilirse akım geçişi sağlanır. Buna ilaveten tek taneler bir büyüklük dağılımına sahiptirler ve bu taneler normal durumdan süperiletken duruma dönüşümün geçiş sıcaklığı ihtimalini artırır. Bu faktörlerin hepsi sıcaklık eğrisine karşı direnç ve alınganlık eğrisinin şekline etki ederler.

Alınganlık ölçümleri bütün numunenin manyetik durumunu belirler ve numunenin süperiletken duruma dönüştüğünün bir göstergesidir. İdeal bir durumda bir tek tanenin alınganlığı onun süperiletken duruma dönüştüğü anda T_c 'nin aşağısına $-1/4\pi$ değerine kadar düşecektir.

Öz direnç ölçümü numunede sadece süperiletken yollar var olduğu durumda kendini gösterir. Alınganlık veya manyetik ölçümler süperiletken durum hakkında ayrıntılı iyi bir deneysel gösterge imkanı sağlamasına rağmen öz direnç ölçümü uygulama amaçları için iyi bir pratik yol gösterir. Ayrıca, eğer numune gözenekli ise öz direnç ölçümleri taneler arasındaki problemler ve boşlukların varlığından dolayı istenilen şekilde yapılamadığı da hatırlanmalıdır.

2.3. BSC Teorisi

Süperiletkenliğin ilk mikroskopik kuantum teorisi giriş kısmında sözü edildiği gibi Bardeen, Cooper ve Sherieffer tarafından kurulmuştur ve bu araştırmacıların adına binaen kısaca BSC teorisi olarak adlandırılır. Bu teori fermi yüzeyine yakın dar bir enerji aralığında bulunan elektronlar arasındaki net bir çekim etkileşmesinin varlığı üzerine kuruludur. Elektronlar arasındaki bu çekim etkileşmesi taban durumu üst durumdan ayıran bir enerji aralığı oluşturur. Çekim etkileşmesi momentum uzayında iki elektronun tek bağ durumunu oluşturur ve bu da Cooper çifti olarak adlandırılır. Cooper çiftindeki elektronlar sıfır orbital açısal momentumuna sahiptirler ve bozonların bazı özelliklerini taşırlar. Çiftin hareketi süresince örgüye enerji transferi olmaz dolayısıyla direnç de sıfır olur.

BCS teorisi düşük sıcaklık süperiletken materyallerin büyük bir kısmına başarıyla uygulanmıştır fakat yeni yüksek sıcaklık süperiletkenler için geçerli değildir. BCS teorisinin başarılarını ise şu şekilde sıralayabiliriz.

- a- Elektronlar arasındaki bir çekim etkileşmesi, taban durumu uyarılmış durumdan ayıran bir enerji aralığı oluşturur. Kritik alan, termal özellikler ve elektromagnetik özelliklerin çoğu enerji aralığının sonuçlarıdır.
- b- Koherens uzunluğu ve sızma derinliği BSC teorisinin doğal bir sonucudur. London denklemi uzayda çok yavaş değişen magnetik alanlar için elde edildi. Süperiletkenlerde ise Meissner olayı doğal yolla elde edildi.
- c- Enerji aralığı ve geçiş sıcaklığı arasındaki ilişki aşağıdaki gibidir.

$$E_g = 4 E_D \exp (-1 / \lambda)$$

2.1

ve

$$T_c = 1.14 \theta_D (-1 / \lambda) \quad 2.2$$

Burada E_D ; Debye enerjisi, ve $E_D = k_B \theta_D$ ile verilir. θ_D ; Debye sıcaklığı, λ ; elektron-fonon çiftlenim sabitidir. $\lambda = U D(E_F)$ ile verilir. $D(E_F)$ ise fermi yüzeyindeki elektron durum yoğunluğudur. Denklem (2.1)'in denklem (2.2) ye bölünmesiyle elektron-elektron çekim potansiyelinden bağımsız

$$E_g / k_B T_c \cong 3.53 \quad 2.3$$

gibi boyutsuz bir oran elde edilir. Bunun anlamı şudur: Enerji aralığı E_g , geçiş sıcaklığı T_c ile orantılıdır. Materyalin geçiş sıcaklığının fermi seviyesindeki $D(E_F)$ durum yoğunluğu ve elektron-örgü etkileşme enerjisi U 'ya bağlılığı denklem (2.1) ile verilmiştir.

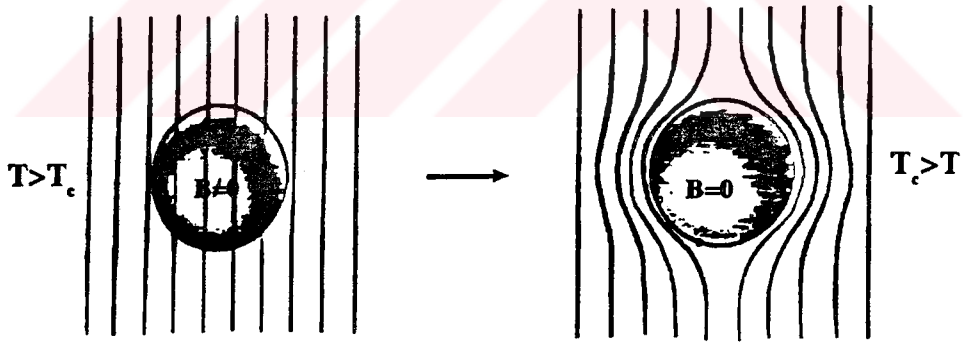
- d-** Bir süperiletken halkadan geçen akım kuantumlanmıştır ve etkin yükü e^- den ziyade $2e$ dir. BSC taban durumu elektron çiftlerini ihtiva eder.

Yüksek sıcaklık süperiletkenlerinin tabiatının anlaşılması için ise birkaç değişik yaklaşım ileri sürülmüştür. Bunlardan biri Anderson tarafından ortaya atılan Rezonans değerlik bağ teorisi (Resonant Valence Bond Theory) dir (Crisan., 1989). Bu modele göre tek elektron spinleri örgü yerlerinde lokalize olurlar ve bir diğeriyle etkileşerek antiferromagnetik düzenlenme oluştururlar. Atomlar arası yerdeğiştirme, ara yere girme ve yük perdelenmesi gibi uygun örgü durumunda, komşu (spin aşağı ve spin yukarı) elektronlar arasında net bir çekim oluşturur. Bu da lokalize olmuş durumlarda elektron çiftlerinin net sıfır spine sahip olacağını yani bozon tipi bir şekillenim oluşturacağını söyler. Eğer bu örgüye bir alıcı iyon yerleştirilirse holler (boşluklar) lokalize elektron çiftleri ağında ortaya çıkacaktır. Kısaca bu modelin ana noktası şudur: Cooper çiftleri örgü yerlerinde lokalize olmuşlardır, bundan dolayı da termodinamik bakımdan kararlıdır.

Süperiletken numunelerde ortaya çıkan temel etkileşmeler hakkında ileri sürülen diğer bir yaklaşım ise C.W. Varma tarafından yapılmıştır. Varma özellikle yüksek sıcaklık süperiletkenlerin özelliklerini bir marjinal fermi sıvısı modeli cinsinden açıklamaya çalışmıştır (David ve Thomas., 1988).

2.4. Meissner Etkisi

Süperiletken materyaller genelde manyetik değildir. Süperiletken bir materyal bir manyetik alan içine konulursa manyetik alan bu materyale nüfuz eder ve akı çizgileri kırılmaksızın geçer. Fakat bu materyaller bir manyetik alanda geçiş sıcaklığının altına kadar soğutulursa akı çizgilerinin bu materyalden dışarı itildiği ve dışarı atıldığı görülür. Bu olay Meissner etkisi olarak adlandırılır ve numune içinde sanki $B=0$ imiş gibi ideal bir diamağnet şeklinde davranır. Bu izah edilen durum şekil 2.3 de gösterilmiştir. Sonuç olarak buradan şunu söyleyebiliriz: Süperiletken bir numune, içinde manyetik akı şiddeti bulundurmaz veya akı yoğunluğuna sahip değildir.



Şekil.2.3. Uygulanan sabit bir manyetik alanda soğutulmuş süperiletken bir kürede Meissner etkisi. Sıcaklık geçiş sıcaklığının altına düşürülürse akı çizgileri küreden dışarı itilir [Kittel, 1976].

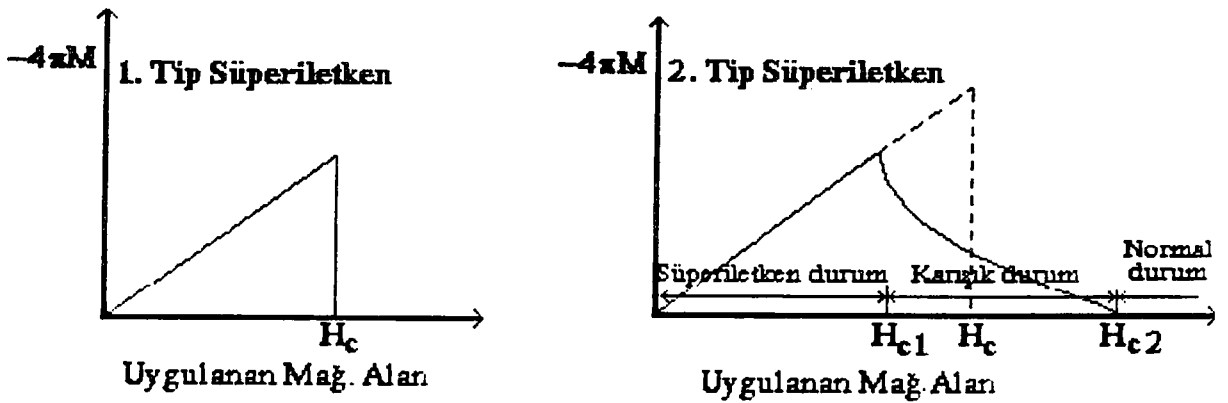
Meissner etkisi süperiletken bir materyalin karakterizasyonunda büyük bir rol oynar. Şöyleki; bir süperiletken madde bir manyetik ayna gibi davranır (manyetik alan

çizgileri geri yansıtılır). Süperiletkenin itmesi materyal içinde bulunan süperiletken faz oranına bağlıdır ve dolayısıyla süperiletken materyalin büyüklüğü doğrudan ölçülebilir.

2.5. Kritik Mağnetik Alan ve Serbest Enerji

Güçlü bir mağnetik alan uygulanması sonucu süperiletken bir materyal normal direncine kavuşur. Bundan dolayı materyalin süperiletken olarak kalması için uygulanan mağnetik alanın şiddetine o numunenin özelliğine bağlı olarak bir limit konulmalıdır. İşte bu limit değer kritik mağnetik alan H_c olarak adlandırılır ve süperiletkenlerin önemli bir özelliğidir.

Süperiletken maddeler uygulanan bir mağnetik alandaki davranışlarına göre iki sınıfa ayrılırlar. Saf metaller genellikle I.tip süperiletken özellik gösterirken, alaşımlar ve geçiş metalleri ise II.tip süperiletken özellik gösterirler. I.tip ve II.tip metalik süperiletkenlerdeki süperiletkenlik mekanizmasında farklılık yoktur. Her ikisi de sıfır mağnetik alanda süperiletken-normal geçişinde benzer özelliklere sahiptir. Fakat Meissner etkisi tamamen farklıdır. Şekil 2.4-a ve şekil 2.4-b sırasıyla I.tip ve II.tip süperiletkenlerin uygulanan mağnetik alana karşı eğrilerini göstermektedir. II.tip süperiletkenlerin davranışı I.tip süperiletkenlere göre oldukça farklıdır.



Şekil 2.4. a) I.tip süperiletkenlere ait uygulanan mağnetik alana karşı mağnetizasyon eğrisi b) II.tip süperiletkenlere ait uygulanan mağnetik alana karşı mağnetizasyon eğrisi (Kittel., 1976).

1.tip bir süperiletken için uygulanan bir dış mağnetik alan, kritik alan H_c 'yi aşarsa numune normal duruma geçer. Mağnetizasyon bu durumda çok küçüktür ve alan numune içine tamamen işler. 2.tip süperiletkenler için ise bu alan H_{c1} 'e (alt kritik alan) kadar tamamen dışlanır ve H_{c2} 'ye (üst kritik alan) kadar da kısmen dışarılır fakat numune hala elektriksel olarak süperiletken özellik gösterir. H_{c1} ve H_{c2} arasındaki bu durum karışık (mixed) durum olarak adlandırılır. H_{c2} 'nin üstünde numune yine normal iletken duruma döner. Mağnetizasyon eğrisi altında H_c 'ye kadar olan alan 1.tip ve 2.tip süperiletkenler için aynıdır. Ayrıca bu süperiletkenlerin kritik alanı ölçüldüğünde onun sıcaklığa bağlı olduğu bulunmuştur. Bu bağıllık aşağıdaki eşitlik ile verilir.

$$H_c = H_0 [1 - (T / T_c)^2] \quad 2.4$$

Burada H_0 ; $T \rightarrow 0$ 'da süperiletkenliğin tamamen ortadan kalktığı alan şiddetidir ve değeri herbir süperiletken için farklıdır.

Şimdi de bir süperiletkenin serbest enerjisi üzerine uygulanan mağnetik alanın nasıl bir etki yaptığını inceleyerek kritik mağnetik alan ile serbest enerji arasındaki ilişkiyi tartışalım. Bunun için uzun bir çubuk şeklinde bir süperiletken numune göz önünde bulunduralım. Numune dönüşüm sıcaklığının altına kadar soğutulursa süperiletken faza dönüşür. Bu durumda ise numunenin serbest enerjisi onun normaldeki enerjisinden daha az olmalıdır. Aksi durumda numune normal fazda kalırdı. T sıcaklığında mağnetik alan yokken ($H_a=0$) süperiletken durumdaki bir numunenin serbest enerjisi $g_s(T,0)$ ve normal durumdaki aynı numunenin serbest enerjisi ise $g_n(T,0)$ olsun (şekil 2.5 de gösterildiği gibi). Şimdi çubuk boyunca H_a değerinde bir mağnetik alan uygulansın . Çubuğun I ile gösterilen bir mağnetizasyona sahip olmasından dolayı birim hacim başına düşen serbest enerjideki değişim aşağıdaki eşitlik ile verilir.

$$\Delta g (H_a) = - \mu_0 \int_0^{H_a} I dH_a \quad 2.5$$

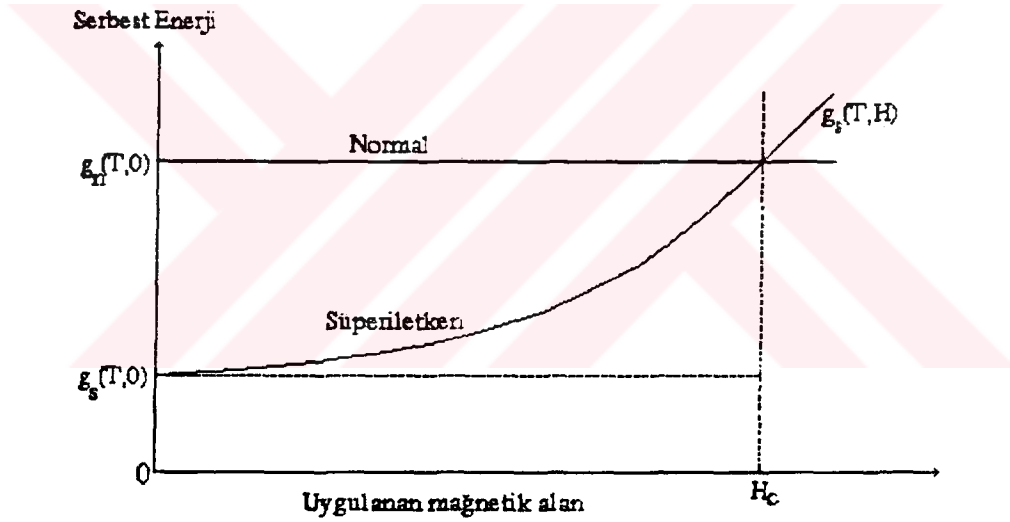
Mağnetik alanın uygulanması süperiletken madde içine sızan alanı sıfır yapan negatif bir mağnetizasyon meydana getirir. Böylece $I = -H$ olur. Bundan dolayı da birim hacim başına düşen serbest enerji aşağıdaki değere yükselir.

$$g_s(T, H) = g_s(T, 0) + \mu_0 \int_0^{H_a} |I| dH_a \quad 2.6$$

Gerçekte ise $|I| = H$ dir. Böylece mağnetik alan serbest enerji yoğunluğunu

$$g_s(T, H) = g_s(T, 0) + \mu_0 H_a^2 / 2 \quad 2.7$$

değerine yükseltir. Bu durum şekil 2.5 de görülmektedir.



Şekil 2.5. Süperiletken ve normal fazlardaki Gibbs serbest enerjisi üzerine uygulanan mağnetik alanın etkisi (Rose-Inness ve Rhoderick., 1982).

Normal durumda maddenin mağnetik olmamasından dolayı uygulanan mağnetik alandaki mağnetizasyon ihmal edilir. Netice olarak bir mağnetik alanın uygulanması süperiletken durumdaki maddenin serbest enerjisini yükseltmesine rağmen normal durumdaki maddenin serbest enerjisini yükseltmez. Eğer mağnetik alanın şiddeti yeterince yükseltülirse süperiletken fazın serbest enerjisi normal fazın serbest enerjisinin üstüne çıkacaktır. Bu durumda metal kararsız hale gelecek ve normal metal haline

dönecektir. Bu dönüşüm $g_s(T,H) > g_n(T,0)$ olduğu zaman meydana gelecektir. O halde denklem (2.6) dan

$$\mu_0 H_a^2 / 2 > [g_n(T,0) - g_s(T,0)] \quad 2.7$$

eşitsizliği yazılabilir. Böylece; bir süperiletken numune için onun süperiletken olarak kalabildiği maksimum bir manyetik alan şiddetinin olduğu görülür. Bu alan daha önce bahsettiğimiz gibi H_c kritik manyetik alan olarak adlandırılır ve aşağıdaki eşitlik ile verilir.

$$H_c(T) = \{ 2 / \mu_0 [g_n(T,0) - g_s(T,0)] \}^{1/2} \quad 2.8$$

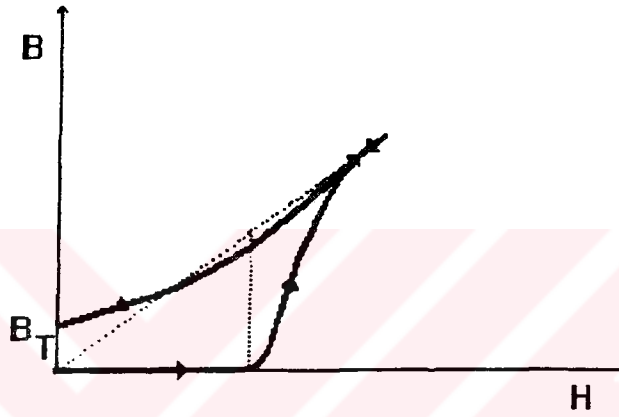
2.6. Kritik Akı Yoğunluğu ve Akı Tuzaklanması

Süperiletkenlik ilk keşfedildiği zaman birçok kişide, bu materyallerden yapılmış çok ince bir telden hiçbir kayıp olmaksızın aşırı derecede bir akım iletilebilecekti diye bir intiba vardı. Fakat bunun böyle olmadığı yani ince bir telden aşırı derecede büyük akım yoğunluğu geçirmenin mümkün olmadığı daha sonra anlaşıldı. Eğer bir süperiletken materyal içinden geçen akım şiddeti belirli bir değeri aşarsa süperiletkenlik yok olur. İşte bu değer kritik akım yoğunluğu J_c olarak adlandırılır. Hacimsel materyallerindeki J_c 'nin düşük olmasına esasa iki faktör etki eder. Bunlardan birincisi ; bu materyaller tabakalı yapılara sahiptirler ve akım CuO düzlemleri boyunca tercihli akar. Hacimsel materyallerindeki taneler yönelmiş olmadığından akım bütün yönlerde aynıdır. İkinci faktör ise; tane sınırlarında toplanan safsızlıklardır. Bu safsızlıklar iletim elektronlarını yok eder ve bir çeşit koruyucu tabakanın oluşması sonucu akım yoğunluğu azalmış olur.

Genelde bir süperiletkenin yüzeyinden akan akım iki yoldan meydana gelir. Bir bataryaya bağlı süperiletken bir tel gözönüne alınırsa bu telden batarya tarafından meydana getirilmiş olan bir akım akar ki bu akım geçiş akımı olarak adlandırılır. Eğer tel uygulanan bir dış manyetik alan içine konulursa metalin içinde akıyı yok etmek üzere süperiletkenin yüzeyinden bir perdeleme akımı akar. Böylece herhangi bir noktadaki akım yoğunluğu J ; J_i geçiş akımı ve J_H perdeleme akımının toplamı şeklindedir.

$$J = J_i + J_H$$

Kritik akım yoğunluğu histerisiz eğrilerinden hesaplanır. Bir ideal numune keskin bir şekilde belirli bir kritik alan değerine sahiptir ve manyetizasyon eğrisi ise tamamen tersinirdir. Şekil 2.6, kusurlu (ideal olmayan) bir numunenin manyetik davranışını göstermektedir. Buradan da görüldüğü gibi keskin bir manyetik alan yoktur ve manyetizasyon tersinir değildir.



Şekil 2.6. İdeal olmayan bir süperiletkenin manyetik davranışı.

Manyetizasyon yükselen ve düşen alan değerleri için aynı yolu takip etmemektedir dolayısıyla bir histerisiz meydana gelmektedir. Uygulanan manyetik alan sıfıra düşse bile numune içinde B_T ile gösterilen kalıcı bir manyetik akı yoğunluğu var olacaktır. Bu durumda numunenin tuzaklanma akısına sahip olduğu söylenir.

2.7: Josephson Etkisi

İki süperiletken çok ince yalıtkan tabaka ($\cong 0.10\text{nm}-20\text{nm}$) ile birbirinden ayrılırsa herhangi bir potansiyelin yokluğunda bile yalıtkan içinden bir akım geçebilir. Bu olay tünelleme etkisi olarak bilinir ve 1962 yılında Brian Josephson tarafından bulunmuştur. Yalıtkan tabaka çoğu deneylerde iki buharlaşmış metal filminden oluşmuş ince bir oksit tabakasıdır. Uygun şartlar altında bir süperiletkenden diğer bir

süperiletkene bu yalıtkan tabakası içinden elektron çiftlerinin tünellemesi mümkün olabilir. Bunun gibi bir eklem zayıf bağlantı olarak adlandırılır. Bununla birlikte eğer akı yoğunluğu bir eşik değerini aşarsa tünelleme etkisi yok olur. Bu durumda akım yoğunluğunun eşik değeri ise her zaman süperiletkenin akım yoğunluğu J' 'den çok daha küçüktür. Bu olayın hacimsel süperiletkenlerin J_c 'si ile önemli bir ilişkisi vardır. Hacimsel süperiletkenler basitçe tane sınırları ile birbirlerinden ayrılmış kristallerden oluşmuştur. Kristal-tane sınır eklemi Josephson eklemine benzerdir ve bu eklem akım yoğunluğunun eşik değeri hacim materyallerindeki J_c 'ye karşılık gelir ki onun değeri aynı süperiletken materyalin tek kristalinin J_c değerinden çok küçüktür. Gerçekte J_c , H_c ve T_c birbirleriyle ilişkilidir. Sıcaklık kritik sıcaklığın çok aşağısına düşürülürse yüksek akım yoğunluğu J_c ve yüksek manyetik alan H_c elde edilebilir. Bu olaylar süperiletkenliği yok ekmeksizin yapılabilir.

Bilinen üç değişik Josephson olayı vardır.

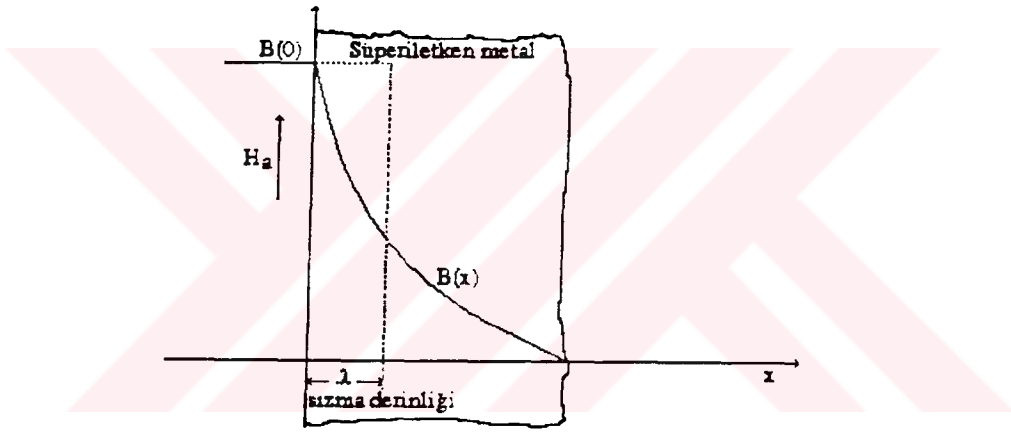
- 1- d.c. Josephson olayı: Uygulanan bir elektrik veya manyetik alanın yokluğunda eklemde bir d.c. akımın akması.
- 2- a.c. Josephson olayı: Uygulanan bir dc voltaj eklemde geçen sinüzoidal akımla ilişkilidir.
- 3- Makroskopik Quantum girişim olayları: İki eklem içeren süperiletken devreye bir d.c. manyetik alan uygulandığında manyetik alan şiddetine bağlı olarak girişim olayı sonucu maksimum süper akım oluşmasıdır.

2.8: Koherens Uzunluğu ve Sızma Derinliği

Koherens uzunluğu normal ve süperiletken fazlar arasındaki bir ara seviyenin minimum genişliğinin bir ölçüsüdür ve ilk olarak 1953 yılında Pippard tarafından ortaya atılmıştır (Rose-İnnes ve Rhoderick., 1982). Süperiletkenlerin çok temel bir özelliği olan koherens uzunluğu ξ , özellikle II. tip süperiletkenlerin özelliklerinin belirlenmesinde önemli bir rol oynar ve bir başka önemli özelliği de metalin saf olup olmamasına bağlıdır. Eğer metal içinde safsızlıklar varsa elektron saçılmasından dolayı koherens

uzunluğu azalır. Bir mükemmel saf süperiletkendeki koherens uzunluğu metalin tabii bir özelliğidir ve genelde ξ_0 ile gösterilir. $\xi_0 = 0.39 \hbar v_f / \pi E_g$ bağıntısı ile verilir. Burada v_f ; fermi enerjisindeki elektronların hızıdır, E_g ; BCS teorisinde tanımlandığı gibi $E_g = [(\hbar^2 / 2m) k_f q_0]$ ile verilir. Bazı yeni tip süperiletkenler için koherens uzunluğu YBaCuO için 2.2nm ve BiSrCaCuO için de 4.2nm olduğu bulunmuştur (Poole vd., 1988).

Daha önce bahsettiğimiz gibi bir süperiletkenin mükemmel diamagnetikliği, materyalin içinden geçen akıyı engeller. Öte yandan akım tam yüzeyden de akmaz. Gerçekte akım 10^{-5} mertebesindeki bir ince yüzey tabakasından akar (bu değer metalden metale farklılıklar gösterebilir). Dolayısıyla magnetik akı yoğunluğu sınır yüzeyinde sıfıra düşmez, perdeleme akımının içinden aktığı tabakanın kalınlığına eşit bir uzaklığa kadar azalarak devam eder ve sıfır olur. Bu durum şekil 2.7 de gösterilmiştir.



Şekil 2.7. Bir süperiletkenin yüzeyinde magnetik akının sızması

Burada akımın içinden aktığı tabakanın kalınlığı sızma derinliği λ olarak adlandırılır ve London teorisinde

$$\lambda = (mc^2 / 4 \pi n_s e^2)^{1/2} \quad 2.9$$

ifadesi ile verilir. Burada m : elektronun kütlesi ve n_s ; çiftleşmiş elektronların yoğunluğudur. Sızma derinliğinin değeri sabit değildir ve sıcaklıkla değişir. Düşük sıcaklıklarda sızma derinliği hemen hemen sıcaklıktan bağımsızdır ve karakteristik λ_0

değerine sahiptir. Sızma derinliğinin sıcaklıkla değişiminin aşağıdaki bağıntıya uyduğu bulunmuştur (Rose-Innes ve Rhoderick., 1982).

$$\lambda = \lambda_0 / [1 - (T/ T_c)^4] \quad 2.10$$

Oksit süperiletkenleri için sızma derinliği 1200-4000Angstrom arasındadır.

2.9: Ginzburg-Landau Parametresi

Bir materyalin Ginzburg-Landau parametresi χ ; sızma derinliğinin koherens uzunluğuna oranıdır ve $\chi = \lambda / \xi$ ile verilir. Bu sabit. farklı süperiletkenler için farklı değerler alır ve süperiletkenler için önemli bir parametredir. χ 'nin $1 / \sqrt{2}$ den küçük veya büyük oluşuna bağlı olarak süperiletkenler I.tip veya II.tip süperiletkenler olarak adlandırılırlar. Eğer $\chi < 0.71$ ise yüzey enerjisi pozitif ve numune I.tip süperiletken, $\chi > 0.71$ ise yüzey enerjisi negatif ve numune II.tip süperiletkenidir.

3. CAM-SERAMİKLER

3.1 : Cam-Seramiklerin Tanımı

Camın ilk olarak ne zaman, nerede ve nasıl üretildiği tam olarak bilinmemekle birlikte M.Ö 1500 tarihinde üretildiğine dair bulgular vardır (Douglas ve Frank., 1972). Cam; izotropik, homojen, çok yoğun ve genellikle şeffaf sert bir materyaldir. Modern bilim ve mühendislik teknolojisi cam endüstrisine çok büyük bir katkıda bulunmasına rağmen bu materyalin tabiatı ile ilgili temel soruların bazıları hala cevaplandırılmamıştır.

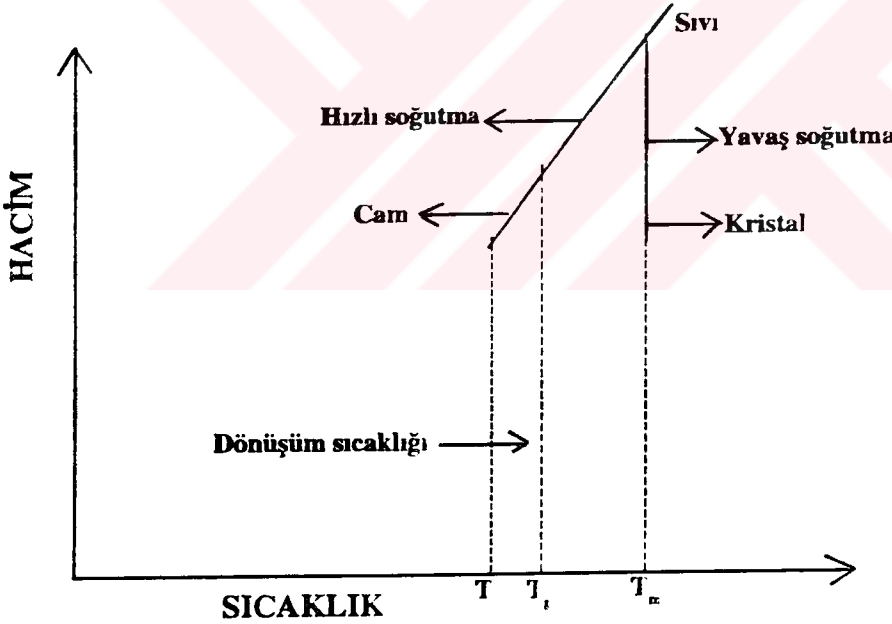
Camın temel bir tanımı 60 yıl önce Amerika'da şu şekilde yapılmıştır. "Cam; kristalleşmeden katı bir şekilde soğutulan eriyiğin inorganik bir ürünüdür" (Mc Millan, 1979). Bugün bilimciler bu tanımı daha da genişleterek camın sadece inorganik değil organik olduğunu da söylemektedirler. Bu yeni yaklaşımda camın yapısal olarak amorf ve sıvı gibi olduğu kabul edilmiştir. Ayrıca camın bir diğer tanımlanması da şu şekilde yapılmıştır. "Atomların düzeni 10nm den daha büyük mesafelerde bulunamaz" (Doremus, 1973; Ernsberger., 1962). Mesela; silikat camları için silikon atomları arasındaki uzaklık 0.36 nm dir. Bununla birlikte herhangi bir cam düşük sıcaklıkta bir zorlanmaya karşı bir katı gibi davranır.

Eğer camlar kontrollü şartlar altında termal işlemlere tabi tutulurlarsa önce çekirdeklenme başlar sıcaklık ve zaman artırılmasıyla da bir kristal fazın büyümesi sağlanır. Bu durumda oluşan yeni materyal ise cam-seramik olarak adlandırılır. Cam-seramikler çok ince taneli yapıya sahiptirler ve kristal büyüklükleri çekirdeklenme yoğunluğuna bağlıdır. Camların x-ışınları difraktogramı onların kristalleşmiş duruma ait difraktogramlarından oldukça farklıdır. Cam yapılar uzun düzen mesafesinin yokluğundan dolayı sıvılarınkine benzer geniş bir pik verirler. Buna karşılık cam-seramik numunelere ait difraktometre ölçümlerinde ise şiddetli ve keskin pikler ortaya çıkar.

3.2 Cam Oluşumu ve Yapısı

Cam oluşmasında kritik faktör kristalleşme kinetikleri ile ilgili olan soğuma hızıdır. Bu, doğrudan materyalin kinetik karakteristikleri üzerine etki eder ve hemen hemen bütün sıvıların yeterince hızlı soğutulması durumunda cam oluşur, eğer soğutma yavaş olursa kristalleşme meydana gelir. Bu temelin ışığı altında cam oluşumunu tanımlayan değişik modeller geliştirildi. Bunlar; 1) Yapısal 2) Termodinamik 3) Kinetik olmak üzere üç sınıfa ayrılır (Uhlmann., 1983).

Camlarda kristal yapıdaki gibi uzun düzen mesafesi yoktur. Kristalleşmiş yapılarda mevcut olan düzenli atomlar arası bağlar, cam durumunda bağların eğilmesi ile kırılır, periyodiklik bozulur ve rastgele bir yapı oluşur. Bu yapının serbest enerjisi buna karşılık gelen kristalin serbest enerjisinden daha büyüktür. Şekil 3.1, cam oluşumu için sıcaklık hacim ilişkisini göstermektedir.



Şekil 3.1. Cam oluşmasında sıcaklık-hacim ilişkisi (Rawson., 1967).

Burada T_g ; cam geçiş sıcaklığı ve T_m ise erime sıcaklığıdır. Görüldüğü gibi eğer soğutma yeterince hızlı yapılırsa sıvı cam katıya, soğutma yavaş yapılırsa sıvı kristal katıya dönüşecektir.

Cam oluşmasında önemli bir faktör de viskozluktur. Camların erimesi, oluşması ve tavllanması gibi işlemlerde viskozitenin büyük bir önemi vardır. Kullanılan metodlara göre cam oluşum işlemleri sırasında gözlenen viskozitenin 10^3 - 10^8 Poise arasında olduğu belirlenmiştir (Mc Millan., 1979).

3.3: Camlarda Kristalleşme

Cam oluşum sistemlerindeki kristalleşme çalışmaları sadece sistemdeki özel kinetik olaylar hakkında faydalı bilgiler sağlamakla kalmaz bunun yanında camlardaki kristal büyümesinin genel tabiatını da açıklamakta yardımcı olur. Tüm kristalleşme iki ayrı kinetik işleminin sonucunda meydana gelir. Bunlar; çekirdeklenme (nucleation) ve kristal büyümesi (crystal growth) hadiseleridir.

Camlar kristalleşmemiş katılardır ve onların kararlı durumlarına (kristalleşmiş durum) karşılık gelen bir enerjiden daha büyük bir serbest enerjiye sahiptirler. Bu yüzden termodinamik açıdan daha düşük bir enerji seviyesinde olma eğilimindedirler. Fakat kinetik olarak camlar çok yüksek viskoziteye sahip olduklarından dolayı yarı kararlıdır, eğer şartlar uygun olursa (termal dalgalanmalar gibi) kristalleşmeye maruz kalırlar. Çekirdeklenme normalde sıvı fazda bulunan atomik düzenden daha uzun mesafeli düzenli bölgelerin oluşumunu kapsar. Bu kararsız ara durumlar embriyo olarak bilinir ve kritik bir büyüklüğe sahiptirler. Embriyolar bu kritik büyüklüğü aştıkları zaman çekirdek olarak bilinen kararlı fazların paçacıkları içinde gelişebilirler. Materyalin ve ihtiva edilen faz değişiminin doğasına bağlı olarak çekirdeklenme homojen ve heterojen olmak üzere ikiye ayrılır (Pfaender., 1983).

3.3.1 Homojen Çekirdeklenme

Homojen çekirdeklenme, ana fazın bütün hacim elemanları kimyasal, enerjik ve yapısal olarak özdeş olduğu zaman meydana gelir. Bu yüzden tüm cam içinde herhangi bir yerde çekirdek oluşma ihtimali istatistiki yönden eşittir ve tüm numune içinde düzgün olarak meydana gelebilir. Fakat yukarıda söylediğimiz sebeplerden dolayı homojen çekirdeklenme çok az rastlanan bir çekirdeklenme çeşitidir. Camlardaki

homojen çekirdeklenme çeşidinin örnekleri çok nadirdir. BaO-SiO₂ camlarında bu tip çekirdeklenmelere rastlanır.

Küresel bir çekirdeğin (r yarıçaplı) oluşması için gerekli olan enerji iki terimden ibarettir ve denklem 3.1 ile verilir. İlk terim; birim hacim başına serbest enerjideki azalma ΔG_v (Amorf ve kristalleşmiş faz arasındaki serbest enerji) ve ikinci terim ise birim yüzey alanı başına ara yüzey enerjisindeki artış γ 'dır.

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma \quad 3.1$$

Eğer embriyo r_c yarıçaplı kritik bir büyüklüğü geçerse ΔG azalmaya başlayacak ve daha fazla büyüme termodinamik olarak uygun olacaktır. r_c kritik çekirdek büyüklüğü ve ΔG_c de kritik serbest enerji farkı olmak üzere

$$\left. \frac{\partial G}{\partial r} \right|_{r_c} = 0 \quad 3.2$$

durumunda

$$r_c = \frac{2\gamma}{\Delta G_v} \quad 3.3$$

$$\Delta G_c = \frac{16\pi\gamma^3}{3\Delta G_v^2} \quad 3.4$$

şeklinde elde edilir. Denklem 3.4 ürün fazın kararlı çekirdeğinin T_0 'da ($\Delta G_c = \infty$) oluşamayacağını bir ifadesidir. Bu ifade aynı zamanda serbest enerjideki maksimum değişmeye karşılık gelir ve çekirdeklenme için termodinamik engel olarak adlandırılır (r_c kritik yarıçapında bir çekirdeğin oluşması için gerekli serbest enerji).

3.3.2: Heterojen Çekirdeklenme

Bir numunede homojen çekirdeklenme düzgün olarak ortaya çıkmasına rağmen materyallerin çoğu boşluklar, safsızlıklar, dislokasyonlar ve tane sınırları gibi çok sayıda örgü kusurları ihtiva ettiklerinden bu numunelerde heterojen çekirdeklenme ortaya çıkar. İşte böyle genelde kusur merkezlerinde ve tercihli yerlerde ortaya çıkan ve düzgün olmayan çekirdeklenmeye de heterojen çekirdeklenme adı verilir. Bu tip çekirdeklenme genelde camların dış yüzeylerinde meydana gelmekle birlikte yüzey tabakalarının içinde de ortaya çıkarlar. Çoğu durumlarda heterojen çekirdeklenme çok kolay meydana gelebilir. Eriyik içine çekirdeklenmeye katkıda bulunan katalizör maddelerin eklenmesiyle cam oluşumunda iç çekirdeklenmenin yoğunluğu artırılabilir. Bunun da arzu edilen kristalleşme mertebesine sahip cam seramik materyallerin elde edilmesinde önemli uygulamaları vardır. Heterojen çekirdeklenmede homojen çekirdeklenmede olduğu gibi kritik yarıçap (r_c) ifadesi denklem 3.3 ile verilir. Fakat heterojen çekirdeklenmede serbest enerji daha küçüktür.

Klasik çekirdeklenme teorisine göre ise çekirdeklenme oranı N , aşağıdaki denklemle ifade edilir (Rawson., 1967).

$$N \propto nv \exp \left[-\frac{\Delta G_c}{KT} \right] \exp \left[-\frac{E_a}{KT} \right] \quad 3.5$$

Burada n ; birim hacimdeki atomların sayısı , v ; atomların titreşim frekansı , ΔG_c ; r_c kritik büyüklükte bir çekirdeğin oluşması için gerekli olan enerji, E_a ; bir atomun arayüzeyi geçmesi için gerekli aktivasyon enerjisidir. Bu denklemde ilk üstel terim çekirdeklenmenin sürücü kuvveti, ikinci üstel terim ise atomların difüzyonu ile ilişkilidir. Yüksek sıcaklıklarda atomik diffüzyon fazladır ve çekirdeklenmeye en büyük katkı ilk terimden gelir.

Çekirdeklerin oluşumundan sonra kristal büyümesi için ise sıcaklığa ve zamana ihtiyaç vardır. Isıtma hızı ve bunun seçimi cam seramiklerde çok dikkatli ayarlanması gereken iki önemli faktördür. Çünkü ısıtma hızlarının yüksek seçilmesi termal zorlanmalar sonucunda çatlaklara sebep olduğu gibi yavaş ısıtma hızı, kısa zaman seçimi de numunede artık cam kalması sonucu cam-seramiklerin mekanik ve kimyasal

özelliklerini azaltır. Genelde camların mikroyapılarına etki eden birçok faktör vardır. Bunların en önemlileri: Sıcaklık, zaman, çekirdeklenme, kristal büyümesi ve iç yapıdır.

3.4: Cam-Seramiklerin Uygulama alanları

Cam-seramiklerin günümüz teknolojisinde birçok uygulama alanları mevcuttur. Bunlar aşağıdaki 5 grup altında toplanabilir.

- a) Genel ve mekanik (Mil yatakları, tulumbalar, vana ve musluklar, ısı değiştiriciler, fırın yapımı gibi) alanları,
- b) Elektrik ve elektronik (Yalıtkanlar, kondansatörler, elektro-optik materyaller, yüksek sıcaklık elektriksel yalıtkanlar gibi) alanları,
- c) Işık ve optik (Lazer parçaları, teleskop aynaları gibi) alanları,
- d) Nükleer (Reaktör kontrol çubukları, radyoaktif atık düzenleyicisi ve reaktör kapakları gibi) teknoloji alanları,
- e) Uzay (Radarlar, infrared geçiriciler, termal koruyucular gibi) sanayisi alanları.

Cam-seramik mikroyapılarda yönelmenin mümkün olması sonucu elektriksel iletkenliğin anizotropisi gibi önemli bir kavrama götürür. Bu ise arzu edilen bir özelliktir ve yeni keşfedilen süperiletken cam-seramiklere adapte edilmiştir (Xu , vd., 1991). Eğer mikroyapılardaki bu yönelme tam olarak gerçekleştirilebilirse cam-seramik süperiletkenlerde daha yüksek akım yoğunluğu (j_c) elde edilebilir.

3.5: Cam-Seramik Süperiletkenler

İlk cam-seramik süperiletken 1988 de BiSrCaCuO sisteminde Komatsu ve arkadaşları tarafından elde edilmiştir (Komatsu, vd., 1988). Bu metotla elde edilen numunelerin oldukça yoğun, homojen ve değişik geometrilere sahip olmasından dolayı birçok araştırmacı bu metodu kullanmıştır (Hinks, vd.,1988; Shi, vd., 1988; Skumryev, vd., 1988; Inoune, vd., 1988; Nassau, vd., 1989; Park ve Hahn., 1993) ve halen bu metod güncelliğini korumaktadır.

BSCCO sisteminde cam numune elde etmek kolaydır. Çünkü bu sistemde bulunan ilk materyal olan Bi, amorf bir süperiletken materyaldir ve 6K dolayında süperiletken duruma geçer (Tilley ve Tilley., 1986). ve aynı zamanda Bi₂O₃ cam yapıcı özelliğe sahiptir (Rawson.,1967). Diğer elementler Sr, Ca ve Cu cam düzenleyiciler olarak bilinirler. Bu sistemin magnetik ve elektriksel özelliklerini geliştirmek için sisteme birçok araştırmacı tarafından Al, Ga, Cd, Pb, Tl, Fe, Sn, ve Ag gibi elementler ilave edilmiştir (Chu, vd., 1988; Dou, vd., 1989; Sakazaki, vd., 1991; Tang, vd., 1990). Fakat bu elementler içinde en uygun olan katkı maddesinin Pb olduğu bulunmuştur. Araştırmacılar PbO'in bu sisteme eklenmesiyle yüksek sıcaklık fazının hacim kesrinin kompozisyona bağlı olarak arttığını göstermişlerdir (Jayaran, vd., 1989; Maqsood, vd., 1991; Kiyodoi, vd., 1991; Ramesh,vd., 1991; Kim, vd., 1989 ; Seshu Bai ve Rari., 1991).

4: YÜKSEK SICAKLIK SÜPERİLETKENLER

Yüksek sıcaklık süperiletkenlerin keşfi 1986 yılında Bednorz ve Müller'in LaBaCuO sisteminde geçiş sıcaklığının 30K olarak bulunması ile başladı (Bednorz ve Müller., 1986). Bundan sonra ise geçiş sıcaklığını, sistemin karalığını artırmak ve istenmeyen fazları yok etmek için bu sisteme birçok elementler ilave edilerek yeni sistemler ve yüksek geçiş sıcaklıkları elde edilmiştir. Geçiş sıcaklığının artması ile bu tip materyalleri aşağıdaki şekilde sıralayabiliriz.

- a- 1987 de geçiş sıcaklığı 90K olan $Y_{1-x}Ba_{2-y}Cu_3O_{7-\delta}$ genel formülüne sahip 123 yapısı bulundu (Wu, vd., 1987).
- b- 1988 de geçiş sıcaklıkları sırasıyla 110K ve 125K olan BSCCO ve TlBaCaCuO sistemi bulundu (Maeda. vd., 1988; Hazen. vd., 1988).
- c- 1993 de ise HgBaCaCuO sisteminde yüksek basınç altında geçiş sıcaklığı 164K olarak bulunmuştur (Chu, vd., 1993).

Yeni keşfedilen bakır oksit temelli bu yüksek sıcaklık süperiletkenlerin çoğu en az dört metal oksit içeren bileşiklere sahip olmanın yanında çok karışık fazlara sahiptirler. Ayrıca çoğu Bi, Sr, Hg gibi elementlerin tabakaları arasına sıkıştırılmış oksijen atomları ve bakır oksit düzlemleri ihtiva ederler.

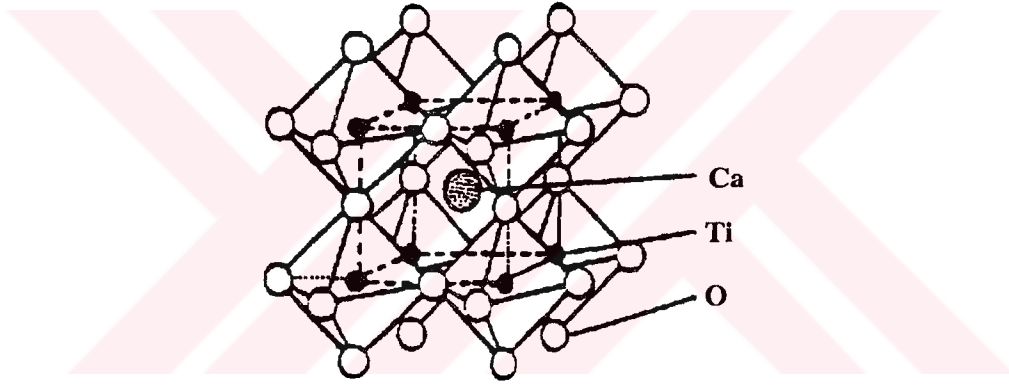
4.1: Yüksek Sıcaklık Süperiletkenlerin Kristaloğrafik Yapıları

Yapıdaki süperiletkenlik mekanizmasının anlaşılmasında kristaloğrafik çalışmaların büyük bir önemi vardır. Çünkü bu çalışmalar birim hücre boyutlarının hesaplanması, birim hücredeki atomların yerleri, elektronik yük dağılımları ve mümkün atomik düzensizlikler gibi konularda bize ayrıntılı bilgi sağlar. Bu özelliklerin belirlenmesi için X-ışınları difraktometresi ve elektron mikroskobu kullanılır.

Yüksek sıcaklık süperiletkenlerin herbirinin kristal yapısı perovskite yapı ile ilişkilidir. Bunun için önce perovskite yapıyı inceleyelim.

4.1.1: Perovskite Yapı

Yeryüzünde minerallerde sık sık rastlanan bu tip yapıların çoğu elektriksel bakımdan yalıtkandır. Fakat bu standart perovskitlerden bazı sapmalar veya atomik düzenlenmeler farklı elektriksel özelliklere götürebilir. Şekil 4.1, mineral perovskite CaTiO_3 'ün birim hücresinin yapısını göstermektedir. Burada Ca katyonu, köşelerine Titanyum katyonu yerleşmiş bir kübün merkezindedir. Ti ise köşelerine Oksijen bağlanmış iki piramit tarafından oktahedral bir şekilde çevrilmiştir.

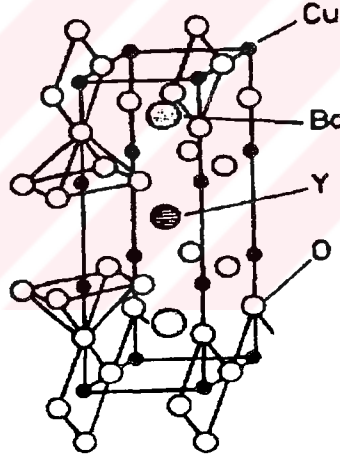


Şekil 4.1. Mineral perovskite CaTiO_3 'ün birim hücresi [Jaeger., 1990].

Oksit ve bakır oksit tipi süperiletkenlerin kristaloğrafik yapıları bu tip perovskite yapıdan türemiştir. Perovskite'deki Ti atomları süperiletkenlerde Cu ile yer değiştirir ve çoğu durumlarda düzlemlerdeki her Cu iki O ile Cu_2O tabakası halinde kalır. Diğer katyonik yerdeğştirmeler Bi, Ca, La, Sr, Tl vb gibidir. Şimdi sırasıyla YBaCuO , BiSrCaCuO , TlBaCuO ve HgBaCaCuO 'nin kristaloğrafik yapılarını inceleyelim.

4.1.2: YBaCuO'nin Yapısı

YBaCuO sistemi (1-2-3 olarak da adlandırılır) oksijen stokiyometrisine ve sıcaklığa bağlı olarak tetragonal ve ortorombik yapıya sahip olabilir. Oksijensiz bir ortamda $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ stokiyometrisi ile hazırlanmış ve ısıtılma tabi tutulmuş bir numune süperiletken olmayan tetragonal yapıya sahiptir. Birim hücre boyutları ise $a = 3.9018\text{\AA}$, $c = 11.9403\text{\AA}$ 'dur. Fakat oksijen atmosferi altında $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ stokiyometrisi ile hazırlanan bir numune ortorombik bir yapıya dönüşür ve süperiletken duruma gelir. Aşağıda şekil 4.2 de 90K de süperiletken olan $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ numuneye ait ortorombik birim hücre görülmektedir. Bu yapıya ait birim hücre parametreleri ise $a = 3.827\text{\AA}$, $b = 3.822\text{\AA}$ ve $c = 11.682\text{\AA}$ olarak bulunmuştur (Poole, vd., 1987).

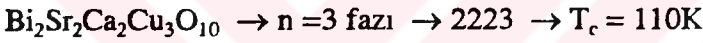
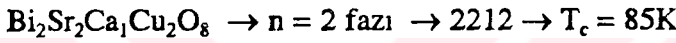
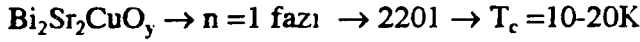


Şekil 4.2. Ortorombik $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 'nin birim hücresi [Jaeger., 1990].

Görüldüğü gibi yapı yitrium düzlemi ile birbirinden ayrılmış iki eksik (kusurlu) perovskite hücreden oluşmuştur. Yitrium düzleminde ise oksijen atomları yoktur. Ana düzlemdeki bakır atomları ise b-ekseni boyunca oluşan düzgün Cu-O zincirleri dört oksijen atomu ile çevrilidir ve a-ekseni boyunca oksijen atomu yoktur. Yitrium ve Baryum düzlemleri arasındaki Cu atomları da 5 Oksijen atomu ile çevrilmiştir.

4.1.3: BiSrCaCuO'nin Yapısı (BSCCO)

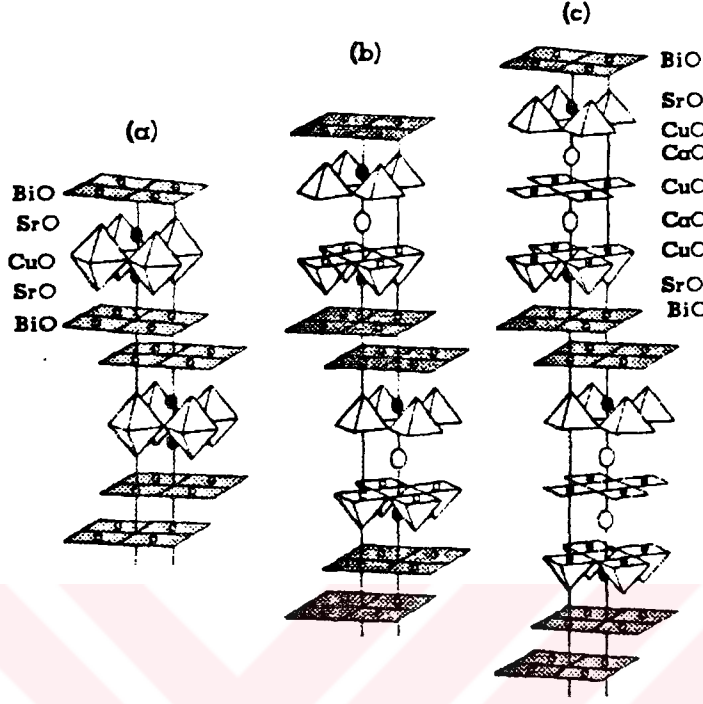
1987 de Mitchell ve arkadaşlarının (Mitchell, vd., 1987) BiSrCuO sistemini keşfetmesinden sonra Maeda ve arkadaşları da (Maeda. vd., 1988) bu sisteme Ca ilave ederek geçiş sıcaklığını 110K'e yükselttiler. Bu sistemin genel formülü $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+y}$ ile verilir. Sistemde bulunan 3 farklı faz ise kristal yapıdaki (001) düzlemlerine paralel CuO düzlemlerinin sayısı ile karakterize edilir. Kolaylık sağlaması bakımından bu 3 faz kısaltılmış olarak aşağıdaki gibi gösterilmektedir.



Bunlardan $n=1$ fazı (2201) düşük sıcaklık fazı ve $n=3$ fazı (2223) ise yüksek sıcaklık fazı olarak adlandırılır. Şimdi sırasıyla bu 3 fazın kristal yapısını inceleyelim. Şekil 4.3 BSCCO sistemine ait 3 fazın kristal yapısını göstermektedir.

Bu sistemin düşük sıcaklık fazı olarak adlandırılan $n=1$ fazı görüldüğü gibi Ca ihtiva etmemektedir ve iki BiO tabakası arasına sıkıştırılmış SrO ve CuO tabakaları mevcuttur. Ayrıca buradaki Cu atomları da 6 oksijen atomu ile çevrilidir. Stronsiyuma en yakın 9 oksijen atomu vardır. Bu faz genelde hacim merkezli tetragonal yapıya sahiptir ve birim hücre parametreleri yaklaşık olarak $a=b=3.79-5.4\text{\AA}$, $c=24.4\text{\AA}$ 'dur (Wu. vd., 1990; Horiuchi, vd., 1990).

$n=2$ fazının kristal yapısı $n=1$ fazının kristal yapısına çok benzerdir. Bu iki yapı arasındaki fark Sr / Cu / Sr istiflenmesinde ortaya çıkar. $n=2$ fazında iki CuO düzlemi arasına Ca atomu yerleşmiştir ve bu düzlemde oksijen bulunmamaktadır. Düzlemdeki Cu atomları ise kare piramitin köşelerine yerleşmiş 5 oksijen atomu ile çevrilidir. Birim hücreye ise iki tane CuO düzlemi yerleşmiştir. BiO tabakalar arasındaki bağlanma zayıf olduğundan yapının bölünmesi kolaydır. Bu fazın birim hücre boyutları yaklaşık $a=5.39$, $b=5.4\text{\AA}$ ve $c=30.8\text{\AA}$ olan ortorombik yapıya veya $a=b=3.80-5.41\text{\AA}$ ve $c=30.6\text{\AA}$ olan



Şekil 4.3. BSCCO sistemine ait kristal yapılar a) 2201 fazı, b) 2212 fazı ve c) 2223 fazı [Yakıncı., 1994].

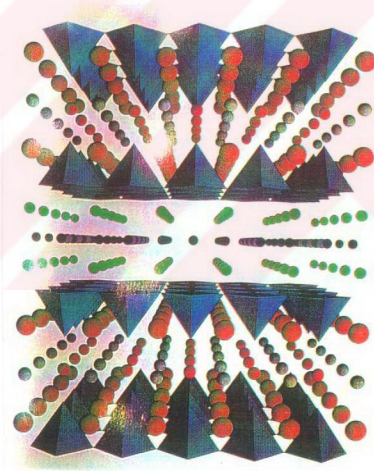
teteragonal kristal yapıya sahiptir (Tarascon.vd., 1988; Wakajima, vd., 1989; Mei, vd., 1988; Takayama, vd., 1988).

BSCCO sisteminde en yüksek geçiş sıcaklığına sahip olan $n=3$ fazının kristal yapısı ise $n=1$ ve $n=2$ fazının kristal yapısı ile ilişkilidir. Şekil 3.3.c de görüldüğü gibi c-ekseni boyunca BiO tabakaları arasına üç tane CuO ve iki tane de CaO tabakası yerleşmiştir. Dış taraftaki bakır atomları $n=2$ fazında olduğu gibi kare piramit şeklinde 4 oksijen atomu ile çevrili olmasına rağmen iki CaO tabakası arasında bulunan Cu atomu ise düz kare şeklinde düzenlenmiş oksijen atomları ile çevrilidir. Birim hücre parametreleri ise yaklaşık olarak $a=b=5.4$ ve $c=37.1\text{\AA}$ (Hazen, vd., 1988). Görüldüğü gibi c-ekseni boyunca CuO tabakalarının artmasıyla geçiş sıcaklığı da artmaktadır.

TlBaCaCuO sistemi yapısal olarak BSCCO tipi süperiletkenlere benzediğinden onun yapısı hakkındaki bilgiler BSCCO yapısı ile aynıdır.

4.1.4: HgBaCaCuO'nin Yapısı (HBCCO)

Civa ihtiva eden ilk süperiletken madde 1993'ün başlarında S.N. Putlin ve arkadaşları tarafından geçiş sıcaklığı 94K olarak bulundu (Putlin, vd., 1993). Bir tek bakır oksit tabakası ihtiva eden bir süperiletken için bu geçiş sıcaklığı fevkalade bir değerdir. Bu sisteme ait örgü parametrelerinin $a=b=3.8792\text{\AA}$ ve $c=9.509\text{\AA}$ oldukları hesaplandı (Putlin, vd., 1993). Daha sonra A. Schilling ve arkadaşları bu sisteme Ca ilave ederek geçiş sıcaklığını 130K olarak buldular (Schilling, vd., 1993). Yine bu araştırmacılar yapının tetragonal olduğunu ve örgü parametrelerinin $a=b=12.7\text{\AA}$ ve, $c=16.1\text{\AA}$ olduğunu buldular. Şekil 4.4 $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8.6}$ 'nın kristal yapısını göstermektedir.



Şekil 4.4. $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8.6}$ 'nın kristal yapısı. Mavi piramitler CuO_5 'i, turuncu küreler Ba'u, pembe küreler Hg'yi, yeşil küreler Ca'u, gri küreler O'i ve menekşe küreler ise Cu'ı göstermektedir (Edwards ve Rao, 1994).

Bu bileşiğin geçiş sıcaklığının uygulanan basınca çok duyarlı olduğu ve en son 350kbar basınç altında da geçiş sıcaklığının 164K olduğu bulunmuştur (Chu, vd., 1993) .

4.2: Yüksek Sıcaklık Süperiletken Numune Hazırlama Metodları

Yüksek sıcaklık süperiletken numunelerin süperiletken özellikleri hazırlama metodlarına ve ısıtma işlemlere çok duyarlıdır. Alışılmış yöntemlerin kullanılmasıyla çok faz ihtiva eden numunelerin hazırlanması fazla zor değildir. Fakat yüksek geçiş sıcaklığına sahip tek faz ihtiva eden numunelerin hazırlanması; sıcaklık kontrolü, ısıtma işlemleri, atmosferin etkisi (oksijen, argon gibi), stokiometrik oran, peletleme işlemleri, tane boyutu ve diğer elementlerle yer değiştirme gibi faktörlere bağlıdır. Bundan dolayı hazırlanmak istenilen numunenin çeşidine ve numunenin istenilen özelliklerinin elde edilmesine bağlı olarak bu deneysel faktörler dikkatle seçilmeli ve uygulanmalıdır.

Şimdi literatürde takip edilen numune hazırlama metodlarını açıklayalım.

4.2.1 : Katıhal Metodu (Solid-State)

Kimyasal prosedüre fazla ihtiyaç duyulmaksızın literatürde çok sıkça kullanılan bir metoddur. Kabaca, karbonatlar ve oksitlerin karıştırılarak ısıtılmasıyla numuneler hazırlanır. Bu işlem kısaca aşağıda anlatacağımız şekilde yürütülür. Bileşikler arzu edilen atomik oranlarda tartılarak bir cam kavanoz içine veya bir havana konularak iyice karıştırılır. İyice karıştırılmış bu toz numune hazırlanacak olan süperiletken numunenin cinsine bağlı olarak 10-50 saat arasında değişen bir zaman süresince yüksek sıcaklıklarda ısıtılarak reaksiyona sokulur. Bu zaman süresince sıcaklık BSCCO ve TlBaCaCuO için 750°C ile 850°C arasında YBCO için ise 850°C ile 950°C arasındadır. Bu ısıtma işlemi her defasında numunenin karıştırılması ve öğütülmesi şartıyla birkaç defa tekrarlanır. Bunun sonucunda numune tam olarak ısıtılmış ve kimyasal reaksiyonlar hemen hemen tamamlanmış olur. Daha sonra bu toz numune mekanik olarak preslenerek tablet haline getirilir ve bu tabletler yine materyalin cinsine bağlı olarak yüksek sıcaklıklarda 1-300 saat arasında değişik atmosfer altında ısıtılarak yüksek sıcaklık

süperiletken numuneler elde edilir. Tabletlerin ısıtılmasından sonra numune içinde meydana gelebilecek iç zorlanmalardan kaçınmak için fırın yavaş soğutulmalıdır. Bu işlemler süresince numunenin geçiş sıcaklığının artırılmasında önemli bir faktör de numune kabının doğru seçilmesidir. Çünkü ısıtma işlemleri boyunca (özellikle yüksek sıcaklıklarda) kullanılan kab süperiletken materyal içine diffüz edebilir (Fine, vd., 1987; Allegeler, vd., 1987; Gubser, vd., 1987; Ooto, vd., 1990; Mei, vd., 1988).

4.2.2 : Cam-Seramik Metodu (Glass-Ceramic)

Cam-Seramik metodu ile süperiletken numune hazırlamak hemen hemen katıhal metodu ile numune hazırlamak kadar kolaydır. Bunun için önce hazırlanmak istenilen numunenin stokiometrik oranı ayarlanır ve oksitler 20-30 saat kadar iyice karıştırılır. Daha sonra eritme kabına (Alümina veya Platin) konularak elektrik fırınında 30 dakika ile 3 saat süreyle 1050-1250°C arasında eritilir. Bu eriyik fırından çıkarıldıktan sonra çok kısa bir süre içinde soğuk bir yüzey (bakır, çelik) üzerine dökülür ve yine soğuk bir plaka ile preslenerek numunenin hızla soğutulması sağlanır. Bunun sonucunda kalınlığı 0.3-3 mm arasında değişen cam plakalar meydana gelir. Bu cam plakalar da ihtiyaç duyulan sıcaklık ve zaman aralıklarında tavlanarak süperiletken numune elde edilir. Katıhal metodunda olduğu gibi bu metod için de kullanılan eritme kabı çok önemlidir. Çünkü eritme süresince numune kab ile reaksiyona girer ve istenmeyen safsızlıklar ortaya çıkabilir. (Sato, vd., 1989; Bhargava, vd., 1989; Komatsu, vd., 1988; Komatsu, vd., 1989; Komatsu, vd., 1989). Diğer metodlara göre bu metodu kullanmanın avantajlarını şu şekilde sıralayabiliriz.

- a) Elde edilen cam numunelerin oldukça yoğun olması
- b) Materyalin tamamen erimiş olması onun kimyasal homojenliğini ve mikroyapısal kontrolünü artırdığından yüksek sıcaklık süperiletkenlerin üretimi için çok uygun bir metoddur.
- c) Değişik şekillerde ve büyüklükte numune hazırlamak için uygun olması.

Bu avantajlarından dolayı cam-seramik süperiletken numune üretimi, bunların kristalleşmesi ve özellikleri hakkında yoğun araştırmalar yapılmaktadır (Cloots, vd., 1994; Moon, vd., 1990; Khan., 1993; Massalker, vd., 1993; Shi, vd., 1989).

4.2.3 : Sol-Jel Metodu

Katıhal ve cam-seramik metodu kadar pek yaygın olarak kullanılmayan bu metod için takip edilen yol kısaca şöyledir. İlk olarak nitratlar veya asetatlar (Bizmut nitrat, Stronsiyum asetat ve Kalsiyum asetat gibi) hazırlanacak toz numuneye eklenerek 2-10 saat arasında karıştırılır ve 60°C - 120°C de ısıtılarak viskoz bir eriyik elde edilir. Daha sonra bu eriyik 90°C - 150°C de ısıtılır ve oda sıcaklığına kadar soğutularak ıslak bir jel elde edilir. Bu jel 10 dakika ile 5 saat arasında 250°C - 500°C sıcaklıkta tekrar ısıtılarak artık su, nitrat ve amonyum miktarları yok edilir. En son işlem olarak da numune yüksek sıcaklıklarda ısıtılma işlemlere tabi tutularak düşük veya yüksek sıcaklık fazları elde edilir. Yüksek sıcaklık fazı kompozisyona bağlı olarak 10-120 saat arasında kolayca elde edilebilir. Bu metodun da homojen, ince tane(0.01 - $1\mu\text{m}$), kısa ısıtılma süresi gibi avantajları olduğunda bazı araştırmacılar tarafından kullanılmaktadır (Mazaki, vd., 1991; Asaka, vd., 1990; Tanaka, vd., 1990; Aoki., 1990). Bu methodda nitratların kullanılmasının avantajlarını şu şekilde sıralayabiliriz.

- 1) Numunelerin ince toz haline gelmelerini kolaylaştırır.
- 2) Materyalin oksitlenmesi ve tam reaksiyonun sağlanması için sisteme extra O_2 sağlar.
- 3) Karışımın erime sıcaklığını düşürür.

4.3: Süperiletkenlerin Uygulama Alanları

Süperiletkenlerin uygulamaları konusunda kritik akı yoğunluğu j_c , geçiş sıcaklığı T_c 'den çok daha önemli bir parametredir. Elektronik uygulamalarda bile ihtiyaç duyulan j_c 'nin minimum değeri 10^6A/cm^2 dir. Genel olarak süperiletkenlerin mümkün

j_c 'nin minimum değeri 10^6 A/cm^2 dir. Genel olarak süperiletkenlerin mümkün uygulamalarının çoğu üç özelliğin kullanılmasıyla yürütülür. 1) Sıfır direnç, 2) Meissner olayı, 3) Josephson etkisi. Süperiletkenlerin uygulamalarını ise mikro ve makro skalada olmak üzere ikiye ayırabiliriz. Mikro skaladaki uygulamaları elektronikte özellikle bilgisayar teknolojisinde çok küçük aletler ve alıcılar, sağlık sektöründe ise süperiletken quaantum girişim aleti (SQUID) olarak adlandırılan çok duyarlı mağnetik alan detektörleri örnek olarak gösterilebilir. Makro skalada ise yüksek enerji parçacık fiziği için parçacık hızlandırıcıları, süperiletken mağnetik enerji depolama sistemleri (SMEM), yüksek alan mıknatısları, süperiletken jeneratörler, mağnetik rezonans cihazları ve mağnetik kaldırılmalı trenler gibi genişçe uygulama alanları vardır. Bunlar arasında mağnetik rezonans cihazları ve parçacık hızlandırıcıları yoğun olarak kullanılmaktadır.



5: DENEYSEL YÖNTEMLER

Yüksek sıcaklık süperiletkenliğin keşfinden bu zamana kadar farklı numune hazırlama metodları kullanılarak çok değişik numuneler elde edilmiş ve bunlar modern teknik analizörlerle sentez edilmişlerdir. Bu çalışmada ise numune hazırlama metodu olarak cam-seramik metodu kullanılmış ve analiz için de XRD, DSC, DTA, TGA, SEM, TEM, ve direnç ölçümleri kullanılmıştır. Sırasıyla bu yöntemler aşağıda açıklanmıştır.

5.1: Camların Hazırlanması ve Eritilmesi

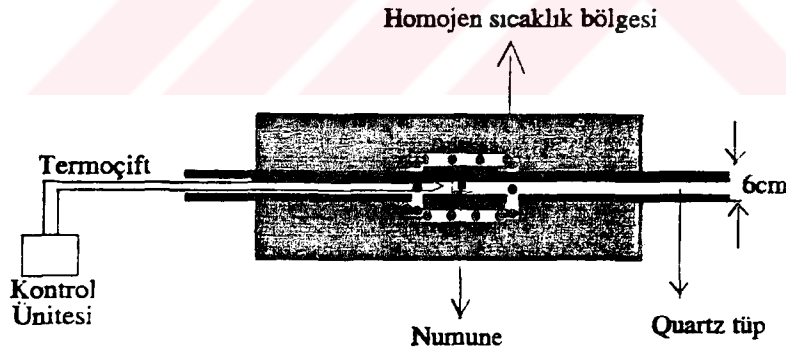
%99.99 saflıkta (Aldrich Kimyasal) olan Bi_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 , PbO , Ga_2O_3 ve CuO sırasıyla $\text{Bi}_3\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$, $\text{Bi}_3\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$, $\text{Bi}_3\text{Pb}_{0.3}\text{Ga}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ ve $\text{Bi}_4\text{Sr}_3\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12+y}$ kompozisyonları gösterilen stokiometrik oranda hazırlanmak üzere tartıldı ve bir havanda iyice karıştırıldı. Daha sonra bu toz numuneler alümina (Haldenwanger) potaya konularak yüksek sıcaklık fırınına yerleştirildi. 1150°C de fırın kararlı bir sıcaklığa ulaştıktan 1-0.5 saat sonra numune fırından çıkartılarak çok kısa bir süre içinde (1-2 sn) önceden soğutulmuş kalın bir bakır plaka üzerine döküldü ve yine soğuk bir bakır plaka ile preslendi. Bu yöntem kısaca sıvı halden ani soğutma yöntemi olarak adlandırılır.

Hazırlanan bu numunelerden $\text{Bi}_3\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ ve $\text{Bi}_3\text{Pb}_{0.3}\text{Ga}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ kompozisyonları fırında 1100°C de yarım saat tutulduktan sonra ötekilere benzer şekilde soğutuldu. Bu hızlı soğutma sonunda 1-3mm kalınlığında siyah renkli parlak cam parçalar elde edildi. Eriyiği fırından çıkarıp dökme ve soğutma süresince kristalleşmeyi önlemek için çok hızlı hareket edilmiştir. Aksi taktirde numunelerde kısmı kristalleşme oluşacak ve tam amorf olmayan numune elde edilecekti. Soğuma hızının cam oluşumu ve kristalleşme kinetikleri üzerine büyük bir etkisi olduğundan farklı soğutma metodları kullanılmaktadır fakat hangi metod kullanılırsa kullanılsın hızlı soğutma çok önemlidir.

5.2: Tavlama Fırını

BSCCO ve BSCCO temelli süperiletken numuneler ısı işlemlere özellikle yüksek sıcaklıklarda oldukça duyarlıdır. Cam numunelerin kristalleşmesi süresince sıcaklık ve zaman en önemli iki faktördür. Çok ani ısıtma ve soğutma numunelerde istenmeyen olumsuz sonuçlar meydana getirebilir.

Bu çalışmada cam numunelerin ısı işlemleri süresince iki fırın kullanılmıştır ki bunların her ikisi de quartz tüplü fırınlardır. Bu fırınların bir tanesi çalışmalar süresince (Fırat Üniversitesi Araştırma Fonu tarafından desteklenen proje kapsamında) dizayn edilmiştir. Bunun için ısıtma teli olarak 1200°C ye dayanıklı KantalA ve 120cm uzunluğunda 6cm çapında quartz tüp kullanılmıştır. Isı yalıtımı için cam pamuk ve termoçift olarak Cr-Ni tipi termoçift kullanılmıştır. Ayrıca ısı kontrol ünitesi, kalibre edilmiş fırının homojen sıcaklık dağılım bölgesinde $\pm 3^{\circ}\text{C}$ olmak üzere yapıldı. Isıl işlemler süresince kullanılan ikinci fırın ise aynı özellikte fakat programlanabilir ısı kontrol ünitesine sahipti. Şekil 5.1 dizayn edilen tavlama fırınının şematik yapısını göstermektedir.



Şekil 5.1. Tavlama fırınının şematik gösterimi.

Bazı grup cam numuneler kısa zaman (5dk ile 5saat) aralıklarında, bazıları ise uzun zaman (20-240 saat) aralıklarında düşük ve yüksek sıcaklıklarda alümina kab içinde ısı işlemlere tabi tutulmuştur.

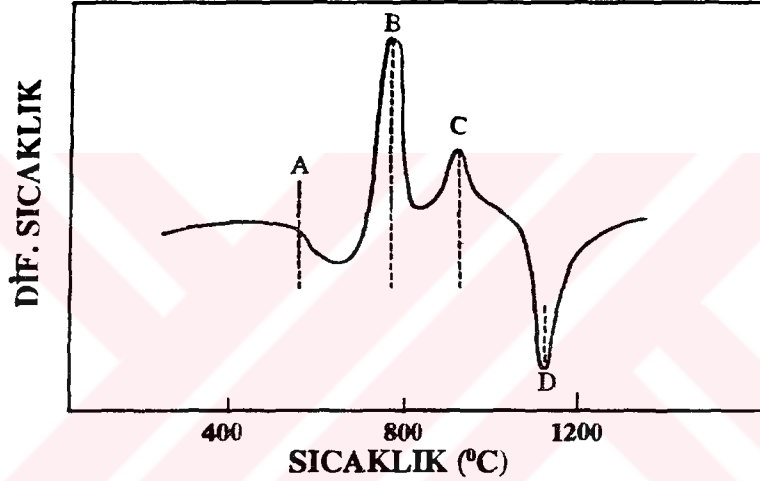
5.3: X-ışınları Difraktogram Analizi

X-ışınları difraktogram analizi kristal yapıların incelenmesinde çok faydalı bir tekniktir. Bilindiği gibi kristal maddeler keskin bir x-ışını kırınım deseni vermelerine rağmen camlar (amorf maddeler) keskin çizgiler olmaksızın oldukça geniş bir pik verirler. Bu yüzden XRD analizi camların kristalleşmesini incelemek için harika bir imkan sağlar. Bu teknik, cam-seramik numunede bulunan mevcut değişik fazların miktarları hakkında yaklaşık bir fikir vermesinin yanında piklerin genişliğinden de kristal boyutunun ölçülmesi imkanı sağlar. Çalışma süresince iki farklı model fakat aynı özelliklere sahip toz difraktometre kullanılmıştır. Bunlardan birisi Philips PW. 1050 /80 ve diğeri ise Rigaku RadB bilgisayar kontrollü CuK_α ($\lambda = 1.5405\text{\AA}$) ışınmasına sahip difraktometrelerdi. Tarama hızı $3^\circ/\text{dk}$ olarak $2\theta = 3^\circ$ den 60° ye kadar alındı. Ölçümler sırasında cam ve cam-seramik numuneler ince toz haline getirildi ve bir cam çerçeve üzerine preslenerek alındı. Alınan bu difraktoğramlar bilinen indisleme metodları kullanılarak analiz edildi.

5.4: Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

Bir kristal veya camsı maddedeki yapısal değişiklikler veya kimyasal reaksiyonlar, ısı şeklindeki bir enerjinin alınması veya verilmesi ile olur. Bir madde kristalleştiği zaman, düzgün kristal örgünün serbest enerjisi düzensiz sıvı durumundakinden daha az olduğundan bir ekzotermik olay ortaya çıkar. Bunun tersine olarak bir materyalin (kristalin) erimesi endotermik olaya sebep olur. Bundan başka iki madde arasındaki kimyasal reaksiyonlar da ekzotermik veya endotermik olaylara sebep olabilirler. DTA yüksek sıcaklıklarda numunelerde meydana gelen faz dönüşümleri ve reaksiyonlar hakkında bize bilgi verir. DTA'nın çalışma prensibi ise kısaca şöyledir. Materyal (eğer mümkünse) homojen ince toz haline getirildikten sonra küçük bir kaba yerleştirilir. Bu kab genellikle platin veya kullanılan materyale bağlı olarak alümina, alüminyum gibi kablarda olabilir. Bu kabın hemen yanına alüminyum oksit gibi ekzotermik veya endotermik pik göstermeyen bir referans toz numune içeren aynı cins

ikinci bir kab konulur. Termoçiftler bu iki kaba tutturulmuş ve bir elektromotor güç kaynağına ters bağlıdır. Her iki kab özel bir programa göre (sabit oranda) ısıtılır. Referans maddeye ve örnek maddeye ısı akışı farklı olduğundan örnek ile referans madde arasında sıcaklık farkı örnekte bir kimyasal reaksiyon, faz değişimi veya yapısal değişim gibi bir olay gerçekleştiği zaman gözlemlenecektir. Isı akışı (mJ /sn) bu sıcaklık farkının ölçülmesi ile dolaylı olarak elde edilir. Ekzotermik olaylar elde edilen eğri üzerindeki tümsekler olarak gösterilir. Eğer bu olaylarda ΔH (füzyon ısısı) pozitif ise (Endotermik pik) örnek ısı alıyor, ΔH negatif ise (Ekzotermik pik) örnek ısı veriyor demektir. Şekil 5.2 bir camın DTA eğrisini göstermektedir.



Şekil 5.2. Bir camın diferansiyel termal analiz eğrisi (Millan., 1964).

Sıcaklık artarken DTA eğrisindeki ısı akışından dolayı başlangıçta bir çukur gözlenmektedir ki bu durum cam geçiş sıcaklığı T_g olarak adlandırılır. Sıcaklığın artması ile A noktasından itibaren oldukça keskin ekzotermik pikler görülmektedir ki bunlar çeşitli kristal fazların oluşmasına karşılık gelmektedir (B ve C noktaları) ve T_x ile gösterilir. Yüksek sıcaklıkta işaretlenmiş bulunan endotermik pik ise (D noktası) kristal fazın erime başlangıcını göstermektedir ve T_m ile gösterilir.

Bu çalışmada ağırlıkları 20-30mg arasında değişen parça ve toz numuneler, bilgisayar kontrollü Shimadzu 50 model analizör kullanılarak incelendi.

5.5: Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC)

DSC'nin çalışma prensibi DTA'nın ki ile aynıdır. DSC bir maddenin 1.ci veya 2.ci faz dönüşümlerine eşlik eden özel ısı ve entalpi değişimini hızlı hesaplamak için etkili ve güçlü bir tekniktir. DSC, DTA'da olduğu gibi numuneye ait cam geçiş sıcaklığı T_g , kristalleşme sıcaklığı T_x ve erime sıcaklığı T_m gibi karakteristik geçişlerin bir termal spektrumunu elde etme imkanı sağlar. Bu karakteristik sıcaklıklar farklı ısıtma oranları ile değişir. Pik yerlerinin bu değişiminden faydalananarak aktivasyon enerji hesaplamaları yapılır (Yinnon ve Uhlemann., 1983 ve Ilekova ., 1984). Ayrıca camların kararlılığı da DSC sonuçlarından hesaplanabilir (Mahedevan., 1986).

Bu ölçümlerde deneyler süresince ağırlıkları 20-30mg arasında değişen parça ve toz numuneler alüminyum kab kullanılarak yürütüldü ve farklı ısıtma oranları takip edildi. Analizör olarak da yine Shimadzu 50 model DSC ve DTA cihazı kullanıldı.

5.6: Termogravimetrik Analiz (TGA)

TGA bir numunenin ısıtılması veya özel bir sıcaklıkta tutulması esnasında kütlesindeki değişiklikleri zamanın veya sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçen bir tekniktir. Bu ölçümede buharlaşma, süblimleşme, ayrışma, oksitlenme, gaz alma veya verme gibi olaylar meydana gelebilir. Bu deneyde ağırlıkları 10mg civarında olan parça ve toz numuneler normal atmosfer veya azot gazı atmosferi altında ısıtılma tabi tutuldu. Analizör olarak da yine DTA ve DSC ölçümlerinde olduğu gibi bilgisayar kontrollü Shimadzu 50 model TGA cihazı kullanılmıştır.

5.7: Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Optik mikroskobunun cam-seramik çalışmalarında sınırlı bir değeri vardır. Çünkü bu numunelerde bulunan kristallerin çoğu bu mikroskobun ayırma gücünün altındadır. Numunenin çekirdeklenmesi safhasında tanecikler çok küçüktür ve tam olarak ısıtılma tabi tutulmuş cam-seramiklerde bile kristallerin çoğu 1μ veya daha küçük

boyutlardadır. Bazıları da birkaç yüz Angstrom boyutundadırlar. Bu sebepten dolayı yüksek çözme gücüne sahip elektron mikroskobuna ihtiyaç vardır. Bu mikroskoplar yüksek büyütme (200.000) ilginç yapısal özelliklerin incelenmesine imkan sağlar. Açıkcısı camların kristalleşmesi ve çekirdeklenmesi süresince meydana gelen değişiklikler hakkında elektron mikroskobu bize çok faydalı bilgiler verir.

Cam-seramiklerin elektron mikroskobu incelemelerini yürütmek için numune hazırlamak büyük bir dikkat gerektirir. Özellikle geçirmeli elektron mikroskobu (TEM) için bu daha da zordur. Bu çalışmada SEM incelemeleri için numuneler aşağıdaki şekilde hazırlandı. Önce hızlı soğutulmuş cam parça numuneler ve farklı şartlar altında ısıtılma tabi tutulmuş numuneler (1cm^2 boyutunda) elmas pasta kullanılarak iyice parlatıldı ve bir tutucuya yerleştirildi. İletkenliği sağlamak ve iyi görüntü elde etmek için tüm numuneler karbon (bazıları altın) ile kaplandıktan sonra analiz için hazır hale getirildi. Analizler S250 Cambridge ve Jeol 6400 SEM olmak üzere iki değişik model mikroskopla yürütüldü. Her iki mikroskop da enerji dağılım analiz x-ışınları (EDAX) cihazı mevcuttu ve bununla numunelerin farklı yerlerinden EDAX analizleri yapıldı.

5.8: Geçirmeli Elektron Mikroskobu (TEM)

Geçirmeli elektron mikroskobu numune hakkında öğrenilmek istenilen bilgiler konusunda en güvenilir bir analiz tekniğidir. Bu teknikte elde edilen veriler yardımı ile numunenin kristal yapısı, birim hücre parametreleri, numunedeki mevcut olan fazlar, tane sınırları, dislokasyonlar, elementlerin atomik yüzdesi gibi birçok özellikler incelenebilir. Daha önce söylediğimiz gibi özellikle cam-seramik numunelerden TEM için numune hazırlamak oldukça zordur. Çünkü bu numuneler çok kırılgan bir yapıya sahiptirler. Bunun yanında numunenin elektron demetinin içinden geçebilecek kadar çok ince olması gerekmektedir.

Bu deneyler süresince numune hazırlamak için SEM'de olduğu gibi yine parça numuneler kullanıldı. Önce numune 1μ 'luk elmas pasta kullanılarak iyice parlatıldıktan sonra elmas uçla 3mm çapında diskler kesildi. Kesilen bu diskler yine 3mm çapında bakır ve nikel çemberler üzerine yapıştırıldı. Daha sonra bu diskler iyon demeti ile inceltirilerek (5kV da 20-30 saatte) karbon ile kaplandı ve analiz için hazır hale getirildi.

Analiz için Jeol 100kV ve Jeol 200kV olmak üzere iki TEM kullanıldı. Bu iki elektron mikroskopunda da EDAX analizleri yapıldı.

5.9: Direnç Ölçümleri

Isıl işleme tabi tutulmuş numunelerin elektriksel özellikleri sıcaklığın bir fonksiyonu olarak özdirencin ölçülmesiyle yürütüldü. Bunun için standart dc dört-kontak yöntemi kullanıldı ve kontaklar gümüş boya ile yapıldı. Bu deneyler için parça numuneler kullanıldı ve deneyler Lake Shore DRC-91-C dijital kontrollü Helyum soğutma sistemli Cti kroyonik model 22 kroyostatla yürütüldü. Bütün numuneler 300K den 30K' e kadar yavaşca soğutularak ölçüler alındı. Bu soğutma esnasında alınan veriler doğrudan bilgisayara taşınarak sıcaklığa karşı direncin grafiği çizildi.



6: DENEYSEL ÖLÇÜM SONUÇLARI

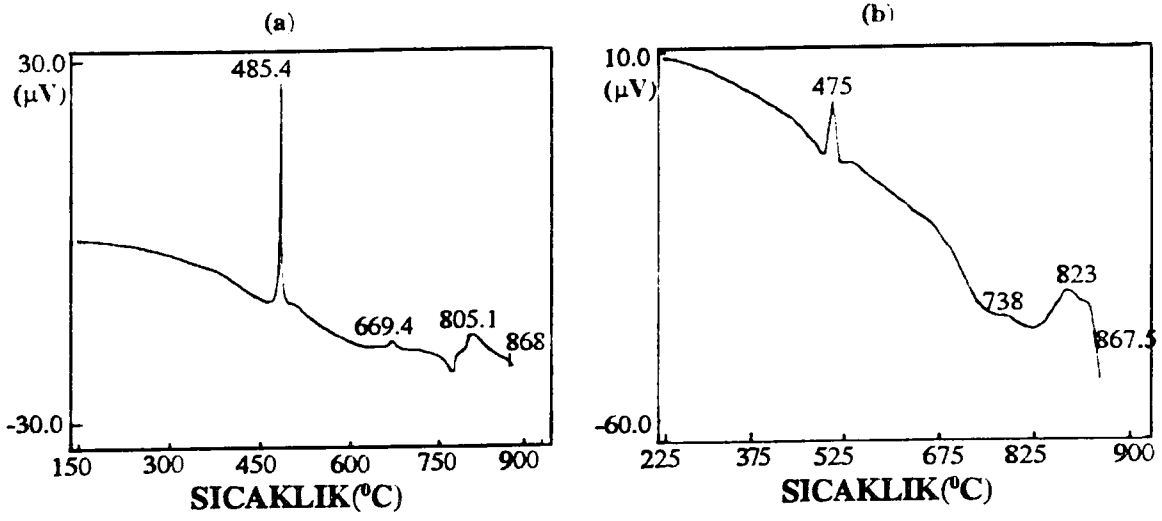
6.1: Termal Analiz Sonuçları

Camlardaki termal olayların incelenmesinde termal analiz tekniklerinin kullanılması yakın zamanlarda çok yaygın bir şekilde artmıştır. Kristalleşme kinetikleri ve faz dönüşümlerini incelemeye DTA ve DSC'nin çok büyük bir faydası vardır. DTA, termal analiz çalışmalarında genişçe kullanılan bir metot olmasına rağmen ısıtma süresince numunede meydana gelen değişikliğin mekanizması veya yapısı hakkında bize fazla bilgi vermez. Bir camdaki veya kristaldeki herhangi bir yapısal değişiklik veya kimyasal reaksiyonlar ona eşlik eden ısı şeklindeki enerjinin alınması veya verilmesi ile belirlenebilmektedir. DTA ve DSC eğrisinde bu ısı kaybı veya kazancı açıkça görülebilir. Isı kaybı ekzotermik ısı kazancı ise endotermik piklerle gösterilir.

Şimdi sırasıyla BiSrCaCuO sisteminde farklı kompozisyonlara ait termal analiz çıktılarını inceleyelim.

a- $\text{Bi}_3\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ kompozisyonuna ait termal analiz sonuçları

Termal analiz çalışmaları için sırasıyla DTA, DSC ve TGA ölçüm sonuçlarına bakalım. Şekil 6.1-a,b sırasıyla 3:2:2:3 kompozisyonuna ait hızlı soğutma sonunda oluşmuş cam parça ve toz numunelerin DTA eğrilerini göstermektedir. Isıtma oranı $10^\circ\text{C}/\text{dk}$ ve numunelerin ağırlıkları 25 mg olarak alındı. Burada parça ve toz olmak üzere iki farklı numune kullanmamızın sebebi ise mümkün kristalleşme mekanizmasını anlamakta yardımcı olmasıdır. Görüldüğü gibi parça ve toz numuneye ait DTA eğrilerinde farklılıklar vardır. Toz numuneye ait ilk ekzotermik pik yani kristalleşme sıcaklığı $T_x=475^\circ\text{C}$ de ortaya çıkmasına karşılık parça numuneye ait kristalleşme sıcaklığı $T_x=485^\circ\text{C}$ de ortaya çıkmıştır. Bu aynı zamanda $n=1$ ve Ca_2CuO_3 fazlarının oluşmasına karşılık gelmektedir. 764°C ve 768°C de ortaya çıkan endotermik pikler ise safsızlık fazlarının oluşumu ile ilgilidir. Her iki eğride de aynı sıcaklıkta (824°C) ortaya çıkan ikinci ekzotermik pikler ise $n=2$ fazının oluşmasına karşılık gelmektedir. Ayrıca parça ve toz numune $T_m=868^\circ\text{C}$ de kısmen erimeye başlamışlardır. Eğrilerin en son kısmındaki keskin düşüşler bu kısmi erimeye delalet etmektedir.



Şekil 6.1. a) 3:2:2:3 kompozisyonuna ait cam parça b) Toz parça numunelerin ait DTA eğrileri

Tablo 6.1 de ise 3:2:2:3 kompozisyonuna ait hızlı soğutulmuş cam parça ve toz numunelerin farklı ısıtma hızları takip edilerek elde edilen DTA sonuçlarını göstermektedir.

Tablo 6.1. 3:2:2:3 kompozisyonuna ait toz ve parça numunelerin DTA sonuçları

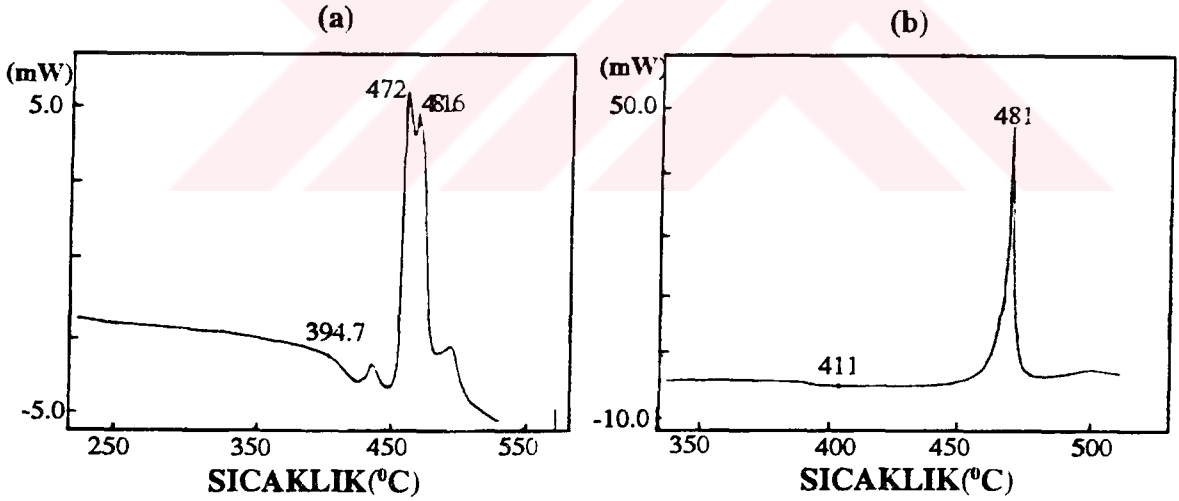
Isıtma hızı, $^{\circ}C/ dk$	Kristalleşme sıcaklığı, T_x ($^{\circ}C$)		Erime sıcaklığı, T_m ($^{\circ}C$)		İlk kristalleşme entalpisi (J / gr)	
	Parça	Toz	Parça	Toz	Parça	Toz
5	472	460	868	867	31.48	32
10	485	475	868	867	32.69	35.7
15	495	491	868	867	34.3	37.55
20	497	495	868	867	36.32	42.3

Bu değerlerden kristalleşme sıcaklığının ısıtma hızlarına bağlı olarak arttığı görülmektedir. Parça numuneye ait farklı ısıtma hızlarının takip edilmesiyle ortaya çıkan

kristalleşme sıcaklıklarının aynı ısıtma hızlarında toz numunelerinkinden daha büyük olduğu tablodan görülmektedir. DTA eğrisindeki kristalleşme pikinin altında kalan alan ise ilk kristalleşme entalpisi olarak adlandırılır. Parça ve toz numuneler için bu değerler tablo 6.1 de verilmiştir. Görüldüğü gibi toz numunelere ait entalpi değerleri parça numunelere ait entalpi değerlerinden biraz daha büyüktür.

Şekil 6.2 a-b sırasıyla $\text{Bi}_3\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ kompozisyonunun hızlı soğutulmuş cam toz ve parça numunelere ait DSC eğrilerini göstermektedir. Isıtma hızları $10^\circ\text{C}/\text{dk}$ ve numune ağırlıkları ise 25mg olarak alınmıştır. Bu eğrilerden parça numune için cam geçiş sıcaklığı $T_g = 411^\circ\text{C}$, kristalleşme sıcaklığı $T_x = 481^\circ\text{C}$, toz numune için cam geçiş sıcaklığı $T_g = 394.7^\circ\text{C}$, kristalleşme sıcaklığı ise $T_x = 472^\circ\text{C}$ olarak elde edilmiştir.

DTA ölçümlerinde olduğu gibi bu ölçümlerde de aynı ısıtma hızlarındaki parça ve toz numunelere ait geçiş ve kristalleşme sıcaklıklarında farklılıklar olduğu görüldü. Şekil 6.2-a da parça numuneye ait eğride görüldüğü gibi 481°C de keskin ve şiddetli bir ekzotermik pik ortaya çıkmasına rağmen toz numuneye ait eğride ise 472°C de daha küçük şiddette ve daha geniş bir ekzotermik pik ortaya çıkmıştır.



Şekil 6.2. a) 3:2:2:3 kompozisyonuna ait cam toz b) cam parça numunelerin DSC eğrileri.

Tablo 6.2 $\text{Bi}_3\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ kompozisyonuna ait cam parça ve toz numunelerin farklı ısıtma hızları takip edilerek elde edilen DSC sonuçlarını göstermektedir. Geçiş

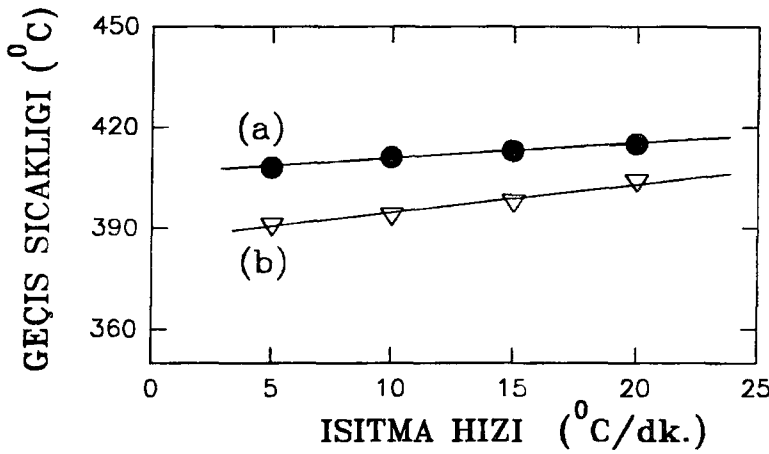
sıcaklıkları ve kristalleşme sıcaklıkları ısıtma hızlarına ve numunenin şekline (parça veya toz) güçlü bir şekilde bağlıdır ki bu da kristal büyümesi için çok önemlidir.

Tablo 6.2. $\text{Bi}_3\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ kompozisyonuna ait parça ve toz numunelerden elde edilen DSC sonuçları.

Isıtma hızı, β ($^{\circ}\text{C}/\text{dk}$)	Cam geçiş sıcaklığı, T_g ($^{\circ}\text{C}$)		Kristalleşme sıcaklığı, T_x ($^{\circ}\text{C}$)		İlk kristalleşme entalpisi (J / gr)	
	Parça	Toz	Parça	Toz	Parça	Toz
5	408	391	472	467	30.4	40.3
10	411	394	481	472	34	44.2
15	413	398	486	483	34.3	90.2
20	425	404	490	489	34.8	107

Tablodan görüldüğü gibi toz numunelere ait entalpi değerleri parça numunelere ait entalpi değerlerinden daha büyüktür fakat toz numunelerin cam geçiş sıcaklıkları ve kristalleşme sıcaklıkları parça numunelere ait değerlerden daha küçüktür.

Şekil 6.3, 3:2:2:3 kompozisyonunun cam parça ve cam toz numunelerine ait cam geçiş sıcaklıkları ile ısıtma hızının değişimini göstermektedir.



Şekil 6.3. 3:2:2:3 kompozisyonunun cam parça ve toz numunelere ait cam geçiş sıcaklıklarının ısıtma hızları ile değişimi. a) Parça numuneler b) Toz numuneler için.

Isıtma hızları ile ortaya çıkan ekzotermik pik sıcaklıklarındaki yerdeğiştirmeler, uygun denklemler kristalleşme kinetikleri ve aktivasyon enerji hesaplamalarında kullanılır (Yinnon ve Uhlmann, 1983; İllekova, 1984). Bu çalışmada DSC sonuçları kullanılarak izotermal olmayan kinetik teoriler üzerine kurulmuş ve herbiri çeşitli kabuller altında türetilmiş üç farklı metot kullanılarak aktivasyon enerji hesaplamaları yapıldı. Kullanılan üç metot da Johnsen-Mehl-Avrami denklemi esas alınarak geliştirilmiştir (Avrami, 1939).

Bunlardan Kissinger metodu;

$$\frac{d \ln \left(\frac{\beta}{T_x^2} \right)}{d \left(\frac{1}{T_x} \right)} = - \frac{E_a}{R} \quad 6.1$$

denklemleri ile verilir (Kissinger., 1956). Burada T_x ; kristalleşme pik sıcaklığı, β ; ısıtma hızı, E_a ; aktivasyon enerjisi ve R de gaz sabitidir ($R=8.314 \text{ J/mol K}$). Eğer $1/T_x$ 'e karşı $\ln [\beta / T_x^2]$ 'nin grafiği çizilirse bir doğru elde edilir. Bu doğrunun eğimi de bize E_a aktivasyon enerjisini verir.

Takhor modelinde ise aktivasyon enerjisi

$$\frac{d \ln \beta}{d \left(\frac{1}{T_x} \right)} = - \frac{E_a}{R} \quad 6.2$$

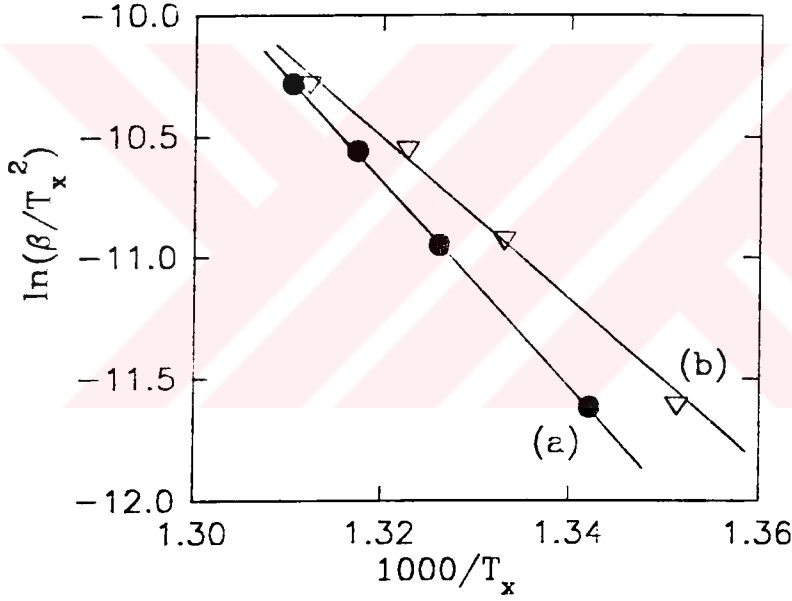
denklemleri ile verilir (Takhor., 1972). Burada yine $\ln (\beta)$ 'nin $(1 / T_x)$ 'e karşı grafiği çizilirse bir doğru elde edilir ve bu doğrunun eğiminden de aktivasyon enerjisi hesaplanır.

Üçüncü olarak Augis-Bennett modeli kullanılmıştır (Augis ve Bennett., 1978). Bu modele göre aktivasyon enerjisi logaritmik olarak;

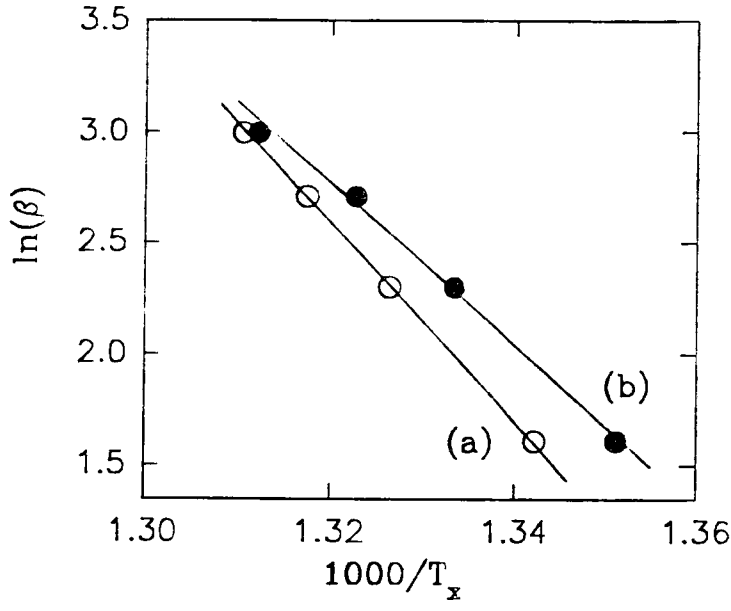
$$\ln \left(\frac{\beta}{T_x - T_0} \right) = \frac{E_a}{RT_x} + \text{Sabit} \quad 6.3$$

denklemleri ile verilir. Burada T_0 ; mutlak sıfırdır. Yine yukarıda anlattığımız iki modelde olduğu gibi $\ln [\beta / T_x - T_0]$ 'nin $1/T_x$ 'e karşı çiziminden elde edilen doğrunun eğiminden aktivasyon enerjisi E_a hesaplanır.

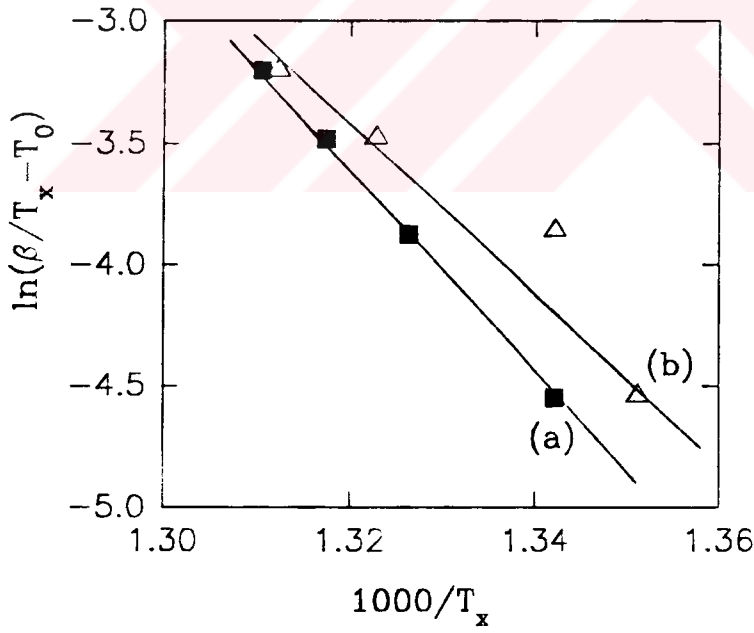
Şekil 6.4 a ve b sırasıyla (tablo 6.2 deki veriler kullanılarak) cam parça ve toz numunelere ait Kissinger modeli yardımı ile çizilmiş grafiği göstermektedir. Benzer biçimde şekil 6.5a-b ve şekil 6.6a-b sırasıyla parça ve toz numunelere ait Takhor ve Augis-Bennett modeli kullanılarak elde edilen grafikleri göstermektedir.



Şekil 6.4. Kissinger modeline göre $\ln [\beta / T_x^2]$ 'nin $1 / T_x$ 'e karşı grafiği a) Parça numune için b) Toz numune için.



Şekil 6.5. Takhor modeline göre $\ln(\beta)$ 'nin $(1/T_x)$ 'e karşı grafiği a) parça numune için b) toz numune için



Şekil 6.6. Augis-Bennett modeline göre $\ln[\beta/T_x - T_0]$ 'in $1/T_x$ 'e karşı grafiği a) parça numune için b) toz numune için.

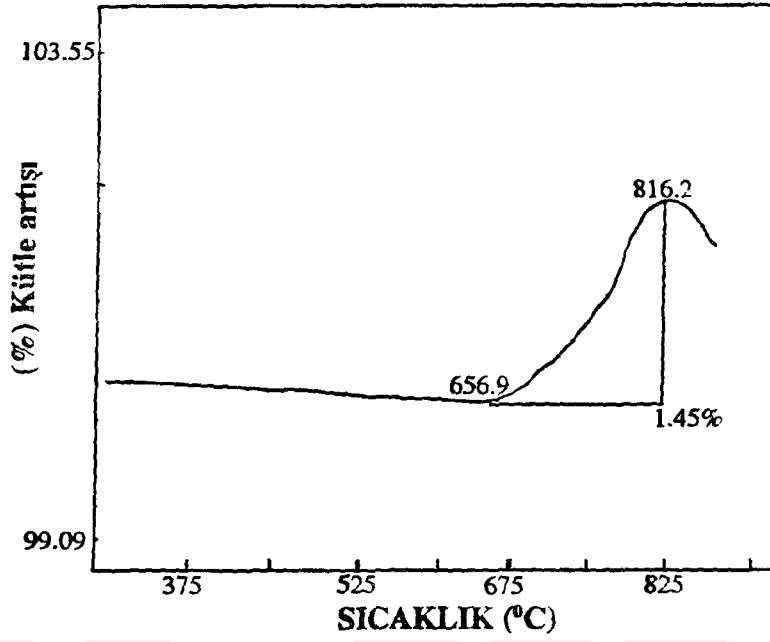
Tablo 6.3, 3:2:2:3 kompozisyonuna ait cam parça ve toz numuneler için üç farklı model kullanılarak hesaplanan aktivasyon enerji değerlerini vermektedir.

Tablo 6.3. 3:2:2:3 kompozisyonuna ait cam parça ve toz numuneler için elde edilen aktivasyon enerji değerleri.

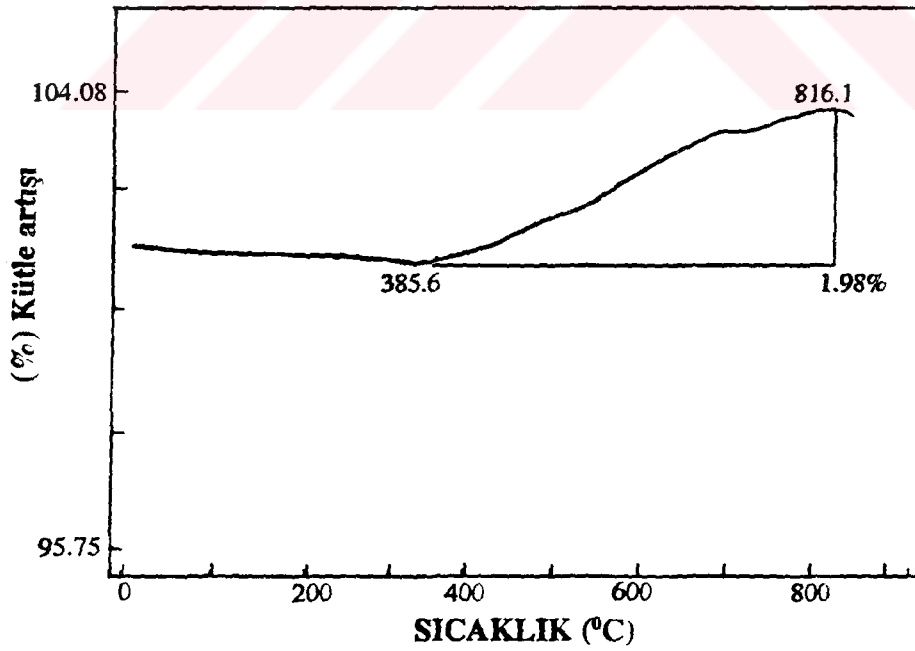
Aktivasyon Enerjisi (kJ / mol)			
Parça numune		Toz numune	
Kissinger	352.37	Kissinger	282.92
Takhor	364.73	Takhor	295.5
Augiss-Bennett	354.89	Augis-Bennett	285.70

Bu tablodan görüldüğü gibi parça numunelere ait aktivasyon enerji değerleri toz numunelere ait aktivasyon enerji değerlerinden daha büyüktür. Parça numunelere ait ortalama aktivasyon enerji değeri $E_a = 357$ kJ/mol iken toz numuneler için aktivasyon enerji değeri $E_a = 287$ kJ/mol olarak bulunmuştur. Hesaplanan bu değerlerin kaynaklarla uyum içinde olduğu bulunmuştur (Mark, vd., 1990; Matheis ve Snyder., 1993; Yakıncı. vd., 1994; Tatsumisago ve Angell., 1989).

Şekil 6.7 ve şekil 6.8 sırasıyla 3:2:2:3 kompozisyonuna ait cam parça ve toz numunelerin TGA eğrilerini göstermektedir. Her iki numunenin ağırlığı 12mg olarak alınmış ve ısıtma hızları $10^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ olarak takip edilmiştir. Ölçümler normal atmosfer altında yapılmıştır. Parça numuneye ait eğride görüldüğü gibi toplam kütle kazancı %1.45 iken toz numunenin toplam kütle kazancı %1.98 dir. Bu kütle kazancı oksitlenmeden dolayıdır. Parça numunenin 656°C de oksijen almaya başladığı ve 820°C civarında bu işlemin sona erdiği fakat toz numunenin daha düşük sıcaklıklarda 390°C civarında oksijen almaya başladığı ve yine 820°C civarında oksidasyon sona erdiği belirlendi. Parça numunede en hızlı oksidasyon 775°C civarında oluşurken toz numunede bu olay 680°C civarında oluşmuştur.



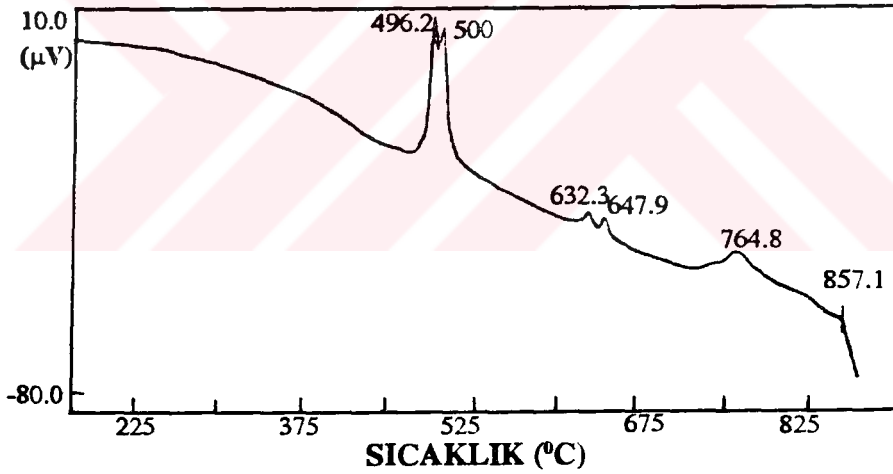
Şekil 6.7. 3:2:2:3 kompozisyonuna ait parça numunenin TGA eğrisi.



Şekil 6.8. 3:2:2:3 kompozisyonuna ait toz numunenin TGA eğrisi.

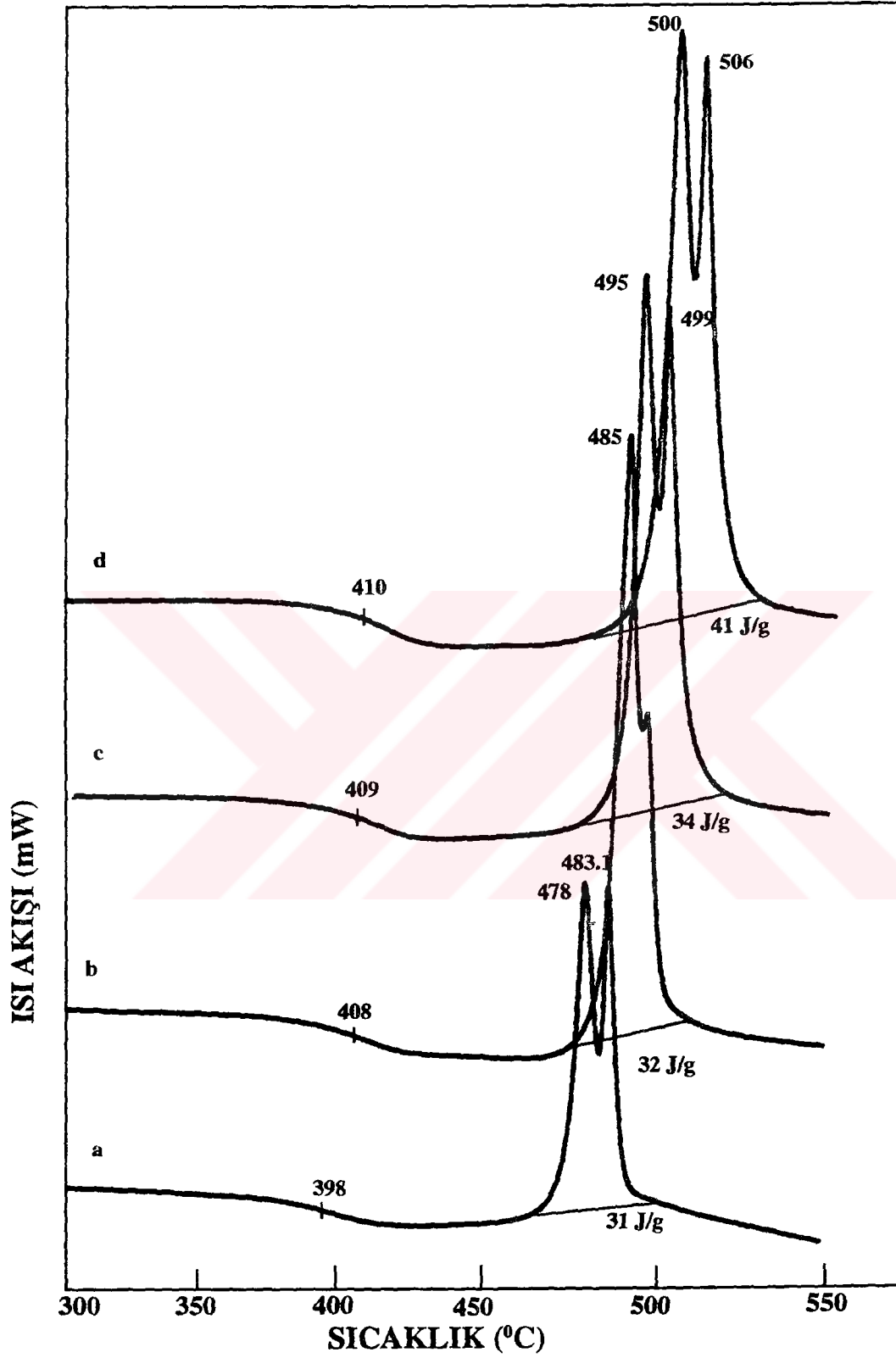
b) $\text{Bi}_3\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ kompozisyonuna ait termal analiz sonuçları

Şekil 6.9, 3:0.5:2:2:3 kompozisyonuna ait 25mg ağırlığındaki cam parça numunenin ısıtma hızı $20^\circ\text{C}/\text{dk}$ olarak alınmış DTA eğrisini göstermektedir. Bu eğriden cam geçiş sıcaklığının $T_g = 410^\circ\text{C}$ 'de ortaya çıktığı belirlendi. Eğrideki ilk ekzotermik pik yani kristalleşme piki $T_x = 496^\circ\text{C}$ ve 500°C de olmak üzere iki tepelikten oluşmuştur. Erime sıcaklığı ise $T_m = 857.1^\circ\text{C}$ olarak belirlenmiştir. Dikkat edilirse bir önceki kompozisyona ait (3:2:2:3) ait DTA eğrisi ile bu kompozisyonun DTA eğrisi arasında bazı farklılıklar vardır. 3:2:2:3 kompozisyonunun kısmi erime sıcaklığı 868°C civarında iken 3:0.5:2:2:3 kompozisyonunun erime sıcaklığı kurşunun ilave edilmesiyle 857.1°C 'ye düştüğü gözlemlendi. Ayrıca 632°C ve 647°C de iki küçük ekzotermik pik ortaya çıkmıştır. 764.8°C civarında ise $n=2$ fazının oluşmasından dolayı bir başka ekzotermik pik görülmektedir (şekil6. 9).



Şekil 6.9. Hızlı soğutulmuş 3:0.5:2:2:3 kompozisyonuna ait cam parça numunenin DTA eğrisi (ısıtma hızı $20^\circ\text{C}/\text{dk}$).

Şekil 6.10 a-b-c-d, 3:0.5:2:2:3 kompozisyonuna ait 25mg ağırlığındaki cam parça numunelerin farklı ısıtma hızları takip edilerek elde edilen DSC eğrilerini göstermektedir. Bunlar içinde örnek olarak ısıtma oranı $20^\circ\text{C}/\text{dk}$ olarak alınan bir numunenin cam geçiş sıcaklığı $T_g = 409^\circ\text{C}$ civarında ve kristalleşme sıcaklığı $T_x = 495^\circ\text{C}$ civarında ortaya çıkmıştır.



Şekil 6.10. 3:0.5:2:2:3 kompozisyonuna ait cam parça numunelerin DSC eğrileri . Isıtma hızları a) 10⁰C/dk, b) 15⁰C/dk, c) 20⁰C/dk, d) 25⁰C/dk.

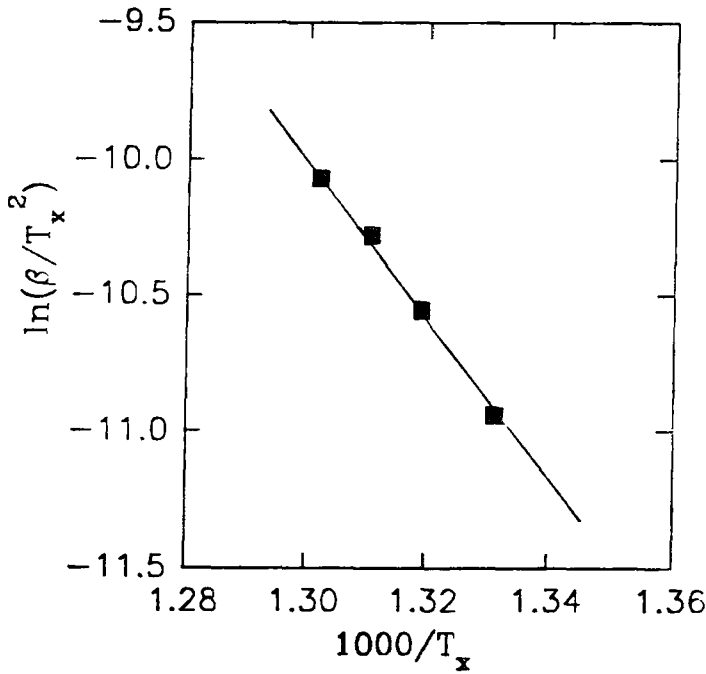
Tablo 6.4 de 3:0.5:2:2:3 kompozisyonuna ait parça numunelerin farklı ısıtma hızları takip edilerek elde edilen cam geçiş sıcaklıkları T_g , kristalleşme sıcaklıkları T_x , ve ilk kristalleşme entalpi değerlerini veren DSC sonuçları görülmektedir.

Tablo 6.4. 3:0.5:2:2:3 kompozisyonuna ait parça numunelerden elde edilen DSC sonuçları.

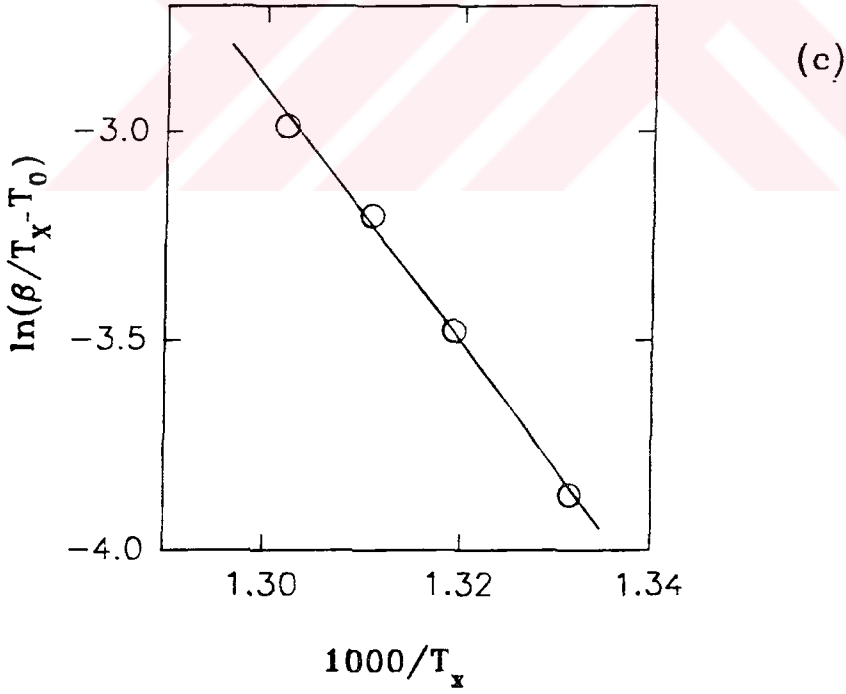
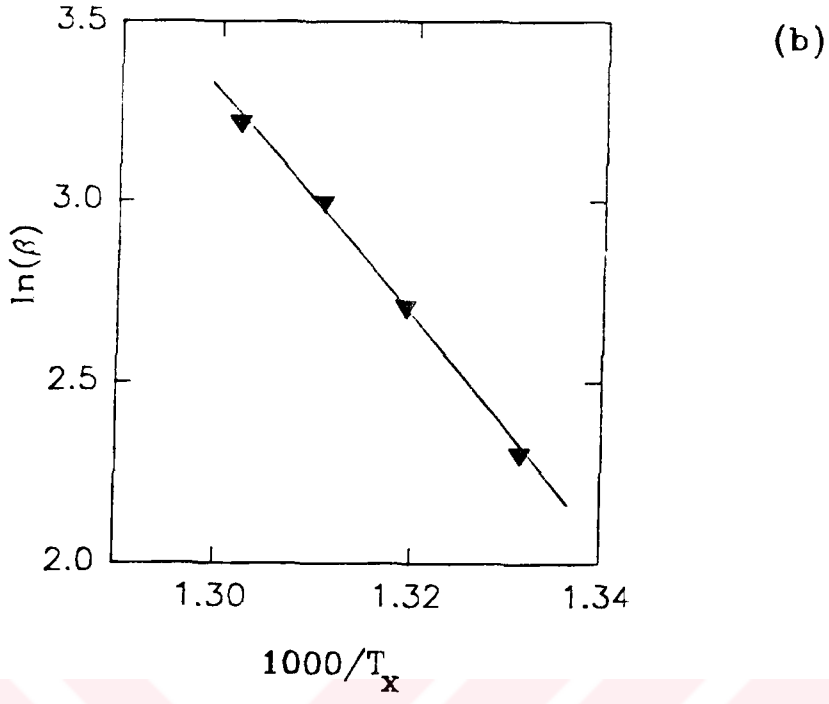
Isıtma hızı $^{\circ}\text{C} / \text{dk}$	Cam geçiş sıcaklığı, $T_g(^{\circ}\text{C})$	Kristalleşme sıcaklığı $T_x (^{\circ}\text{C})$	İlk kristalleşme entalpisi (J/gr)
10	398	478	31
15	408	485	32
20	409	495	34
25	410	500	41

Bu numuneye ait aktivasyon enerji değerleri tablo 6.4 deki verilerden faydalananak denklem (6.1), (6.2) ve (6.3) kullanılarak hesaplandı.

Şekil 6.11 a-b-c sırasıyla Kissinger, Takhor ve Augis-Bennett modeline göre elde edilen grafikleri göstermektedir.



(a)



Şekil 6.11. a) Kissinger modeline göre $\ln(\beta/T_x^2)$ 'nin $1/T_x$ 'e karşı grafiği b) Takhor modeline göre $\ln(\beta)$ 'nin $1/T_x$ 'e karşı grafiği c) Augis-Bennett modeline göre $\ln(\beta/T_x - T_0)$ 'nin $1/T_x$ 'e karşı grafiği.

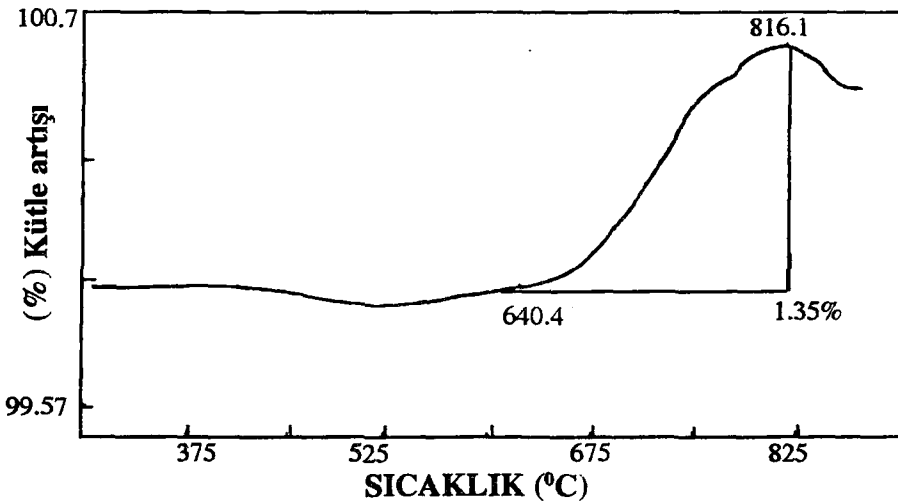
Bu grafiklerin eğimlerinden hesaplanan aktivasyon enerji değerleri de tablo 6.5 de verilmiştir.

Tablo 6.5. 3:0.5:2:2:3 kompozisyonuna ait parça numunelerin aktivasyon enerjileri.

Aktivasyon enerji değerleri (kJ / mol)		
Kissinger Modeli	Takhor Modeli	Augis-Bennett Modeli
188.9	201.7	191.13

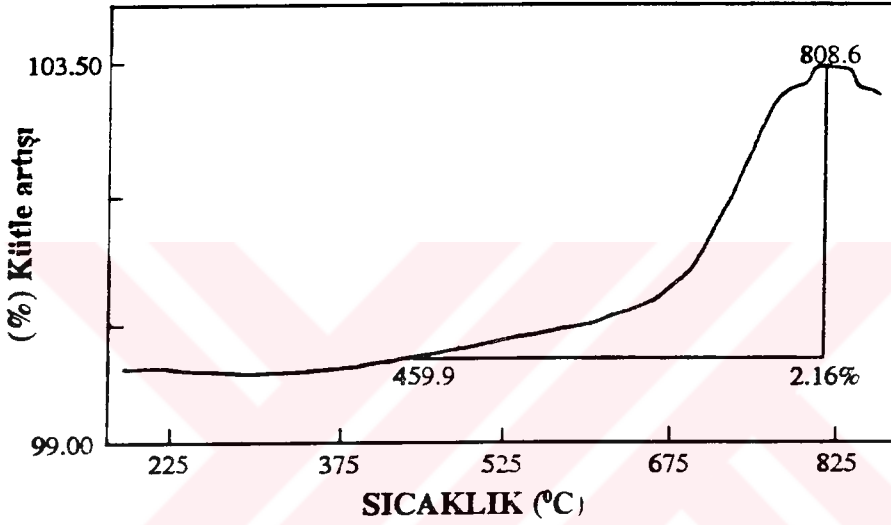
Bu tablodan görüldüğü gibi 3:0.5:2:2:3 kompozisyonun ait aktivasyon enerji değerleri 3:2:2:3 kompozisyonuna ait aktivasyon enerji değerlerinden daha küçüktür. Bu tablodan elde edilen ortalama aktivasyon enerji değeri ise $E_a = 193.93$ kJ/ mol olarak bulunmuştur.

Şekil 6.12, bu numuneye (3:0.5:2:2:3) ait termogravimetrik analiz eğrisini göstermektedir. Isıtma hızı $10^\circ\text{C}/\text{dk}$ ve numune ağırlığı ise 12 mg(parça) olarak alınmıştır 20 ml/dk lık azot gazı akışı altında işlem gerçekleştirilmiştir. Görüldüğü gibi numune 640°C civarında oksijen almaya başlamış ve %1.35'lik bir artışla 816°C civarında oksitlenme sona ermiştir. En hızlı oksijen absorpsiyonu ise 700°C civarında olmuştur.



Şekil 6.12. 3:0.5:2:2:3 kompozisyonuna ait TGA eğrisi. Azot gazı atmosferi altında (20 ml/dk).

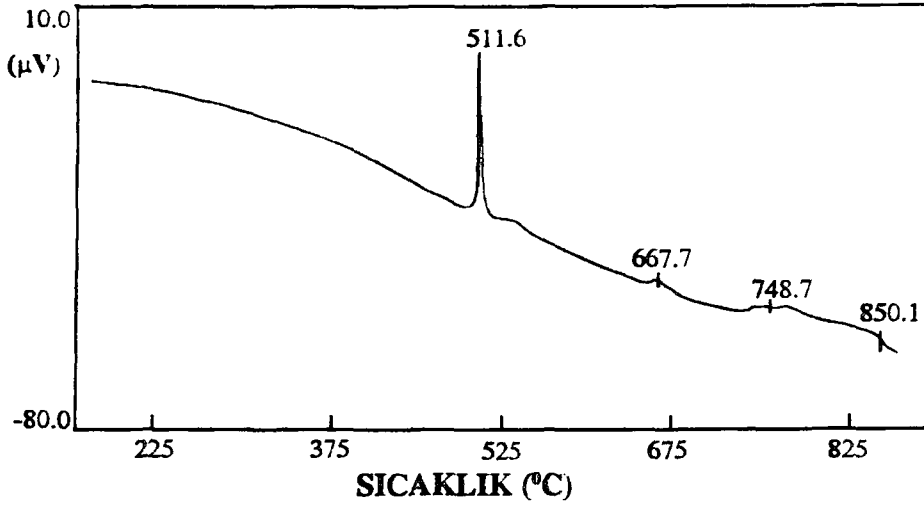
Normal atmosfer altında yine 12 mg ağırlığında ısıtma hızı $10^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ olarak alınmış bir parça numunenin TGA eğrisi şekil 6.13 de görülmektedir. Burada oksitlenme 460°C civarında başlamış ve öteki numunelerden (şekil 6.12 ve 6.13) farklı olarak %2.16'lık bir artış ile 808°C civarında sona ermiştir. En hızlı oksitlenme yine 700°C civarında meydana gelmiştir. Kütle artışındaki bu farklılığın sebebi önceki işlemin azot akışı altında gerçekleştirilmiş olmasıdır. Çünkü azot akışı numunenin oksijenle olan teması azaltmıştır.



Şekil 6.13. Normal atmosfer ortamında 3:0.5:2:2:3 kompozisyonuna ait parça numunenin TGA eğrisi.

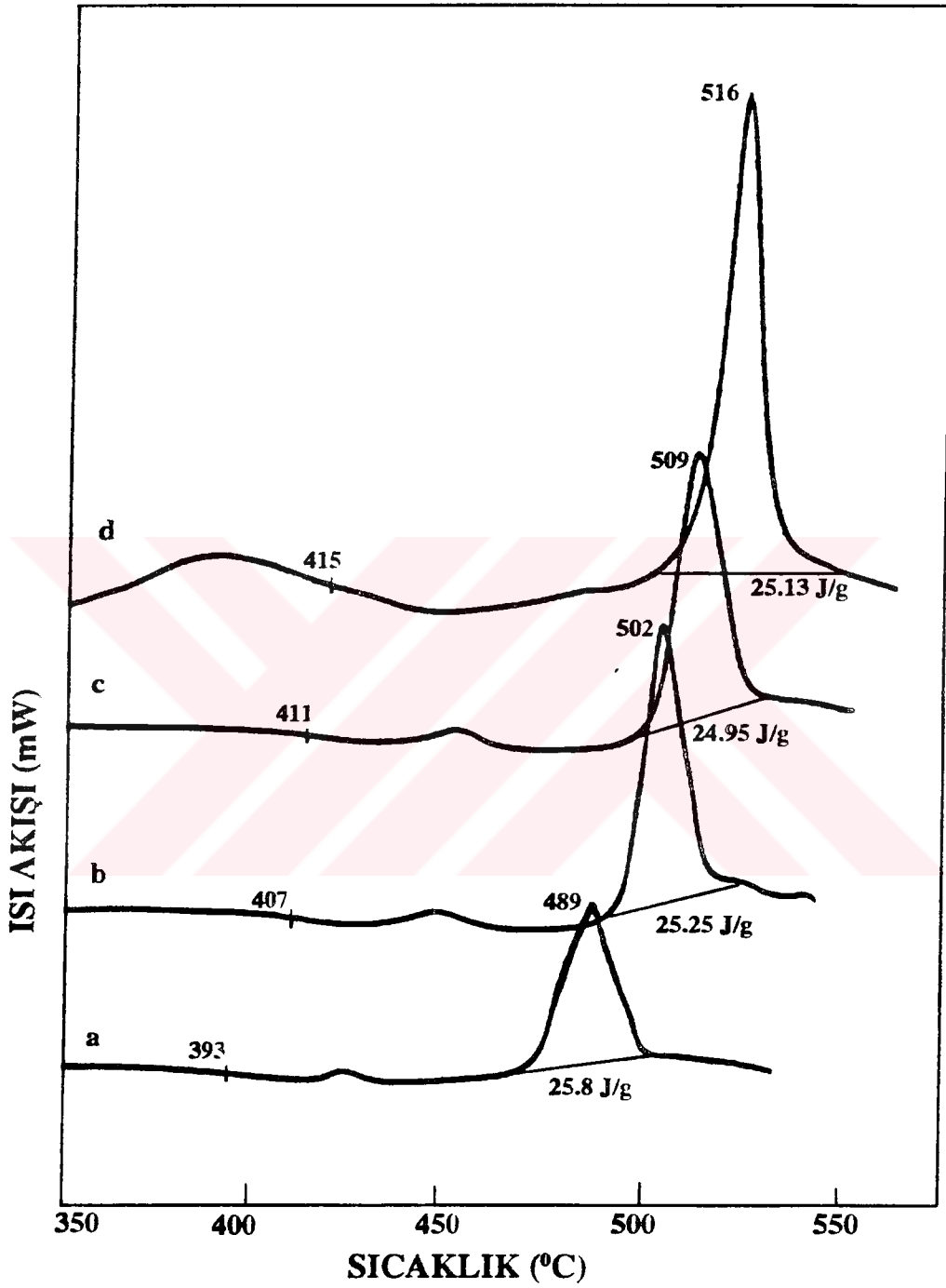
c) $\text{Bi}_3\text{Ga}_{0.3}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ kompozisyona ait termal analiz sonuçları

Bu kısımda bir önceki bölümde analiz edilen kompozisyona Ga_2O_3 ilave edilerek bunun etkisi araştırılmıştır. Bunun için önce DTA eğrisine bakıldı. Şekil 6.14 de 25 mg ağırlığında ve ısıtma hızı $10^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ olarak alınmış bir cam parça numunenin DTA eğrisi görülmektedir. Kristalleşme piki $T_x=511^{\circ}\text{C}$ de meydana gelmiştir. Ayrıca erime sıcaklığının $T_m= 850^{\circ}\text{C}$ civarında meydana gelmesi bu kompozisyona Ga'un katılması sonucu erime sıcaklığını düşürdüğünü göstermektedir. 750°C civarında ise $n=2$ fazına ait küçük bir ekzotermik pik meydana gelmiştir.



Şekil 6.14. 3:0.3:0.3:2:2:3 kompozisyonuna ait cam parça numunenin DTA eğrisi. Isıtma hızı $10^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ dir.

Farklı ısıtma hızları takip edilerek 3:0.3:0.3:2:2:3 kompozisyonuna ait 25 mg ağırlığındaki toz numunelerin DSC eğrileri şekil 6.15 a-b-c-d'de görülmektedir. Burada dikkati çeken kristalleşme sıcaklığı ile geçiş sıcaklığı arasında ortaya çıkan küçük bir ekzotermik piktir. Bu ise toz numune taneciklerinin homojen olmamasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca numunenin kararlılığını gösteren T_x ile T_g arasındaki fark da bu numune için büyüktür. Örneğin; ısıtma hızı $15^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ olarak alınan örnek için bu fark yani $T_x - T_g = 95^{\circ}\text{C}$ dir.



Şekil 6.15. 3:0.3:0.3:2:2:3 kompozisyonuna ait DSC eğrileri. Isıtma hızları a) 10°C / dk b) 15°C / dk c) 20°C / dk d) 25 C / dk.

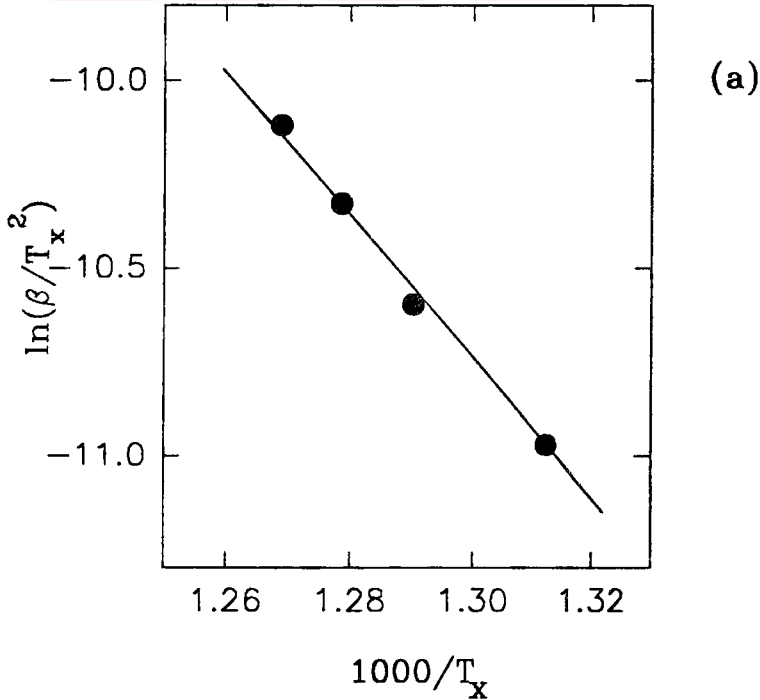
Tablo 6.6 bu DSC eğrilerinden elde edilen sonuçları göstermektedir.

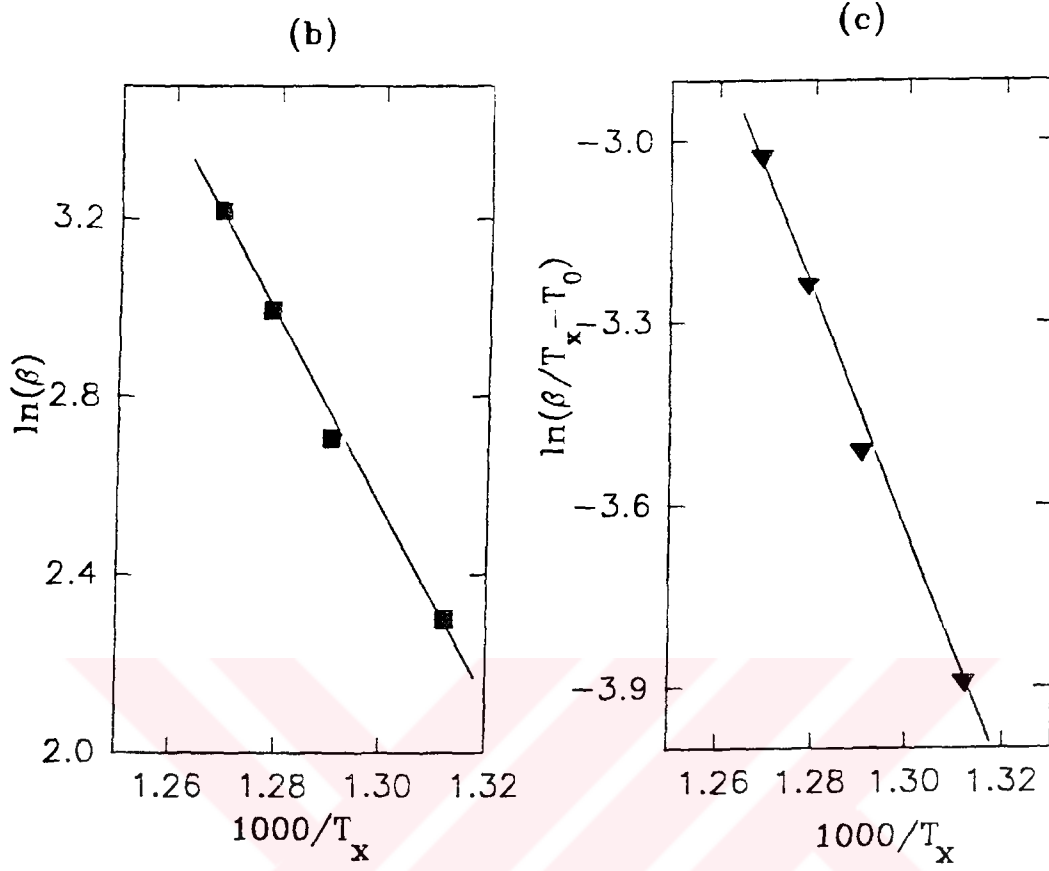
Tablo 6.6. 3:0.3:0.3:2:2:3 kompozisyonuna ait DSC eğrilerinden elde edilen sonuçlar.

Isıtma hızı $^{\circ}\text{C} / \text{dk}$	Cam geçiş sıcaklığı $T_g (^{\circ}\text{C})$	Kristalleşme sıcaklığı, $T_x (^{\circ}\text{C})$	İlk kristalleşme entalpisi (J / gr)
10	393	489	25.8
15	407	502	25.25
20	411	509	24.95
25	415	516	25.13

Entalpi değerleri yaklaşık olarak 25 J / gr civarında olup ısıtma hızlarına bağlı olarak değişmediği gözlenmiştir.

Tablo 6.6 daki DSC sonuçlarını kullanarak denklem 6.1, 6.2 ve 6.3 vasıtası ile aktivasyon enerjileri hesaplandı. Şekil 6.16 a-b-c sırasıyla Kissinger, Takhor ve Augis-Bennett modeline göre elde edilen grafikleri göstermektedir.





Şekil 6.16. a) Kissinger b) Takhor ve c) Augis-Bennett modeli kullanılarak elde edilen grafikler.

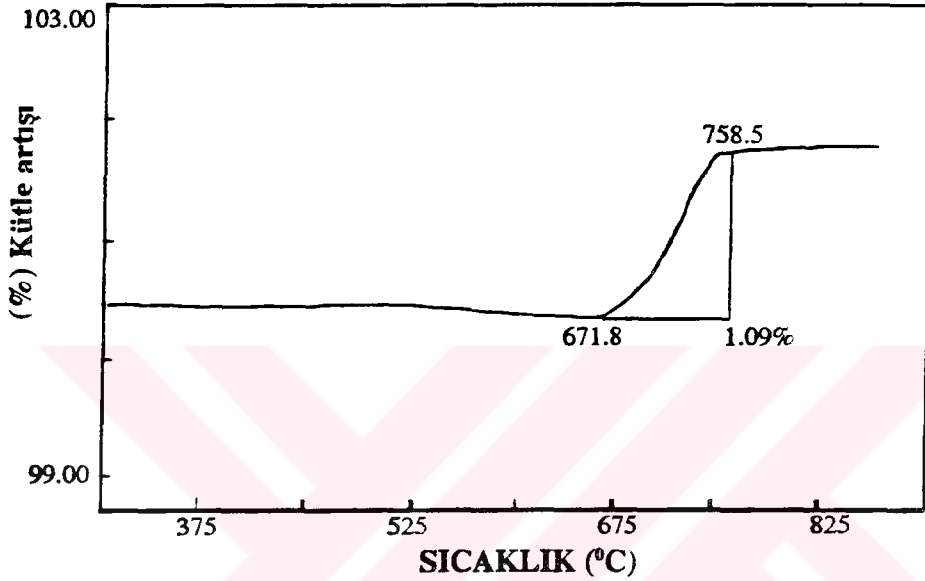
Bu grafiklerin eğimlerinden hesaplanan aktivasyon enerji değerleri ise tablo 6.7 de verilmiştir.

Tablo 6.7. 3:0.3:0.3:2:2:3 kompozisyonuna ait aktivasyon enerji değerleri.

Aktivasyon Enerjisi (kJ / mol)		
Kissinger Modeli	Takhor Modeli	Augis-Bennett Modeli
159,08	173.09	162.97

Ortalama aktivasyon enerji değeri ise 165.34 kJ / mol olarak hesaplandı.

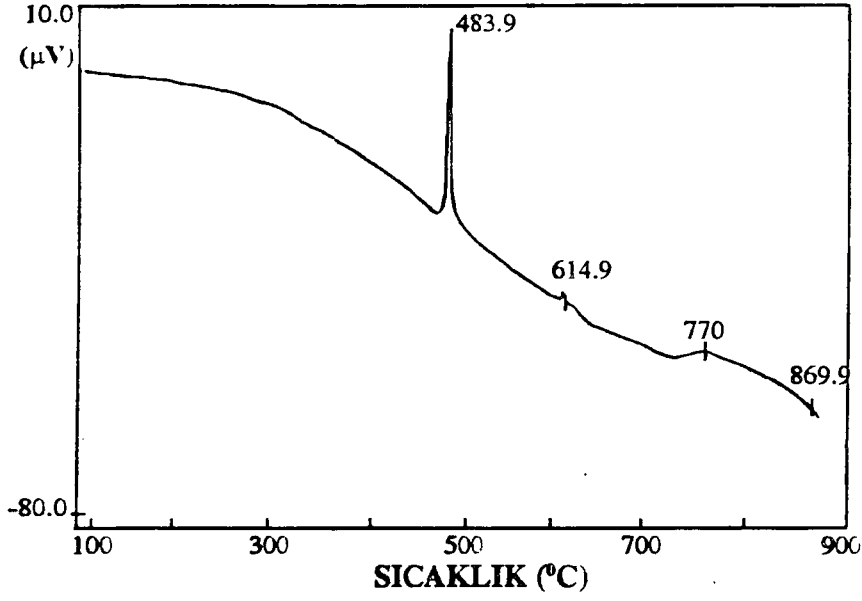
Şekil 6.17, 3:0.3:0.3:2:2:3 kompozisyonuna ait 12 mg ağırlığında bir parça numunenin TGA eğrisini göstermektedir. Isıtma hızı $10^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ olarak alınmış ve ısıtma işlemi normal atmosfer ortamında yürütülmüştür. Numune 671°C civarında oksijen almaya başlamış ve % 1.09 luk bir kütle artışı ile 758°C civarında bu işlem sona ermiştir. Oksijen alımı dar bir sıcaklık aralığında gerçekleşmiş ve en hızlı oksijen alımı ise 730°C civarında olmuştur.



Şekil 6.17: Normal atmosfer ortamında 3:0.3:0.3:2:2:3 kompozisyonuna ait TGA eğrisi.

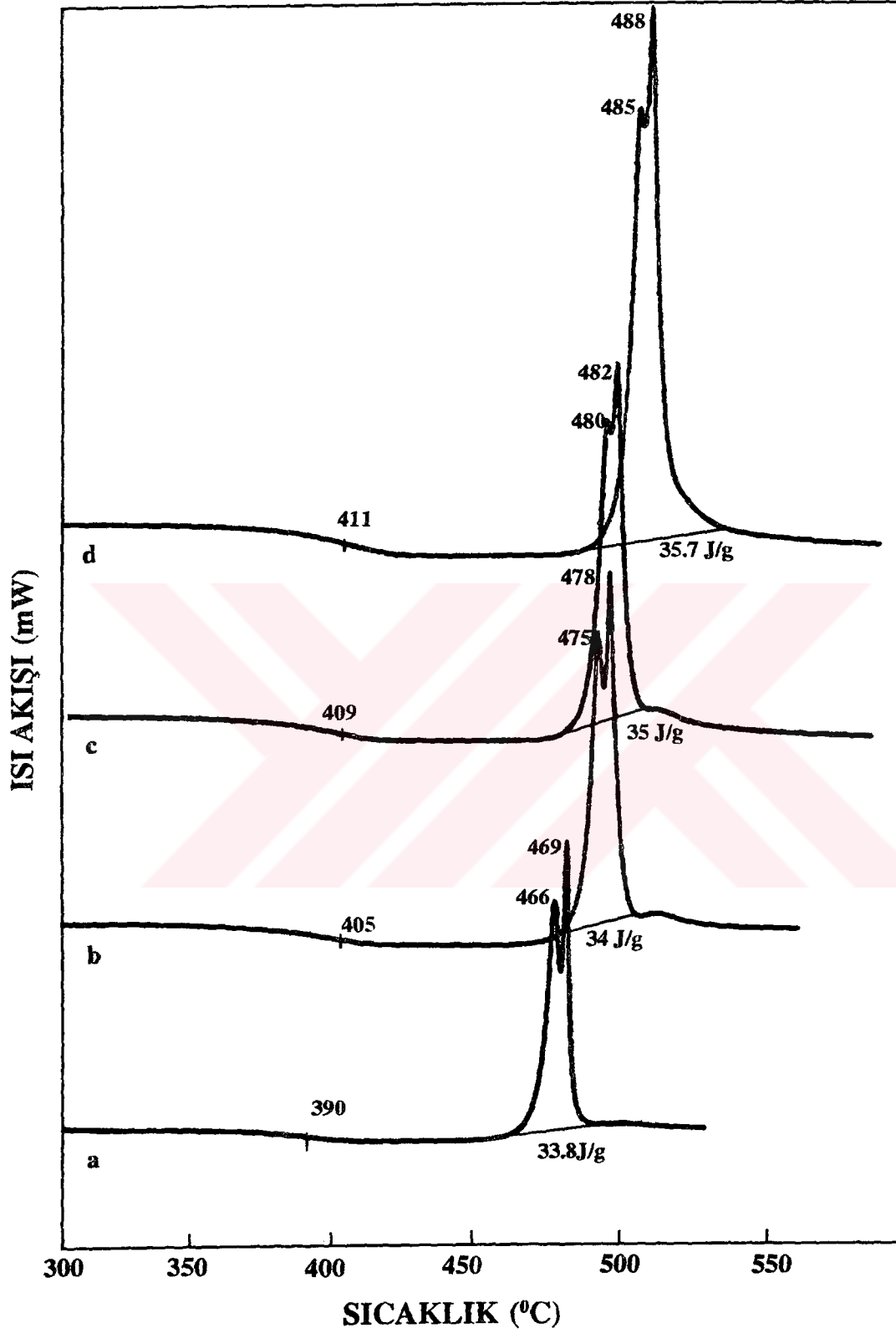
d) $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ kompozisyonuna ait termal analiz sonuçları

BSCCO sisteminde en yüksek geçiş sıcaklığına sahip olan 2:2:2:3 kompozisyonuna ait DTA eğrisi Şekil 6.18 de verilmiştir. Bu numuneye ait kristalleşme sıcaklığının $T_x = 483^{\circ}\text{C}$ 'de ve erime sıcaklığının da $T_m = 870^{\circ}\text{C}$ civarında ortaya çıktığı görülmektedir. $T_x = 483^{\circ}\text{C}$ 'de ortaya çıkan ilk ekzotermik pik CaO ve Ca_2CuO_3 safsızlık fazlarının, 770°C 'de ortaya çıkan ikinci ekzotermik pik ise $n=1$ ve $n=2$ fazlarının oluşmasına karşılık gelmektedir. Erime sıcaklığı da 3:2:2:3 kompozisyonu ile aynı olmasına karşılık 3:0.5:2:2:3 ve 3:0.3:0.3:2:2:3 kompozisyonlarından daha büyüktür.



Şekil 6.18. 2:2:2:3 kompozisyonuna ait DTA eğrisi. Isıtma hızı $10^{\circ}C/dk$ olarak alınmıştır.

Farklı ısıtma oranları takip edilerek 2:2:2:3 kompozisyonuna ait parça numunelerden elde edilen DSC eğrileri şekil 6.19 a-b-c-d'de görülmektedir. Bütün eğrilerde kristalleşme piki iki tepecikten oluşmuştur. Bu pikler CaO , ve Ca_2CuO_3 fazlarının oluşmasına karşılık gelmektedir.



Şekil 6.19. 2:2:2:3 kompozisyonuna ait parça numunelerin DSC eğrileri. Isıtma hızları a) 5°C/dk b) 10°C/dk c) 15°C/dk d) 20°C/dk .

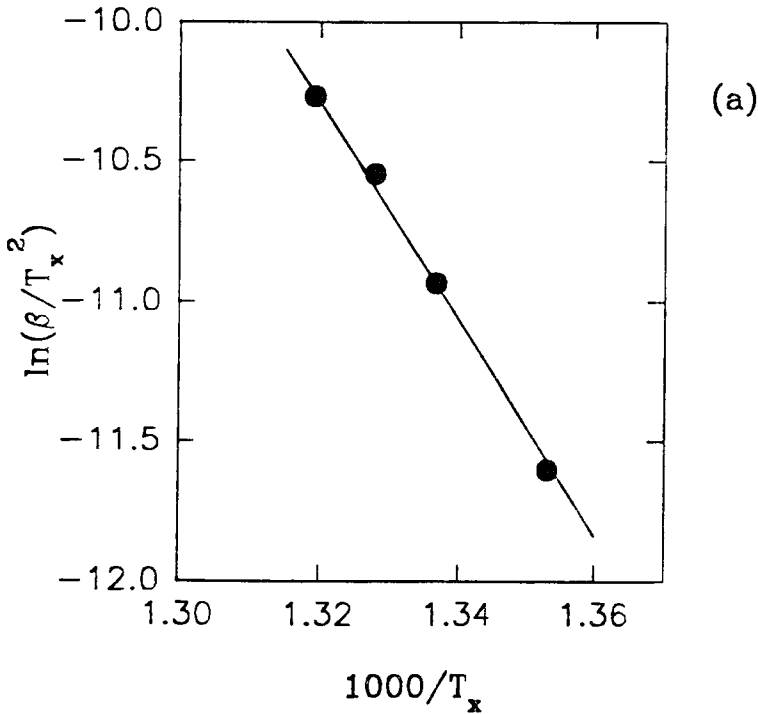
Bu DSC eğrilerinden elde edilen sonuçlar tablo 6.8 de verilmiştir.

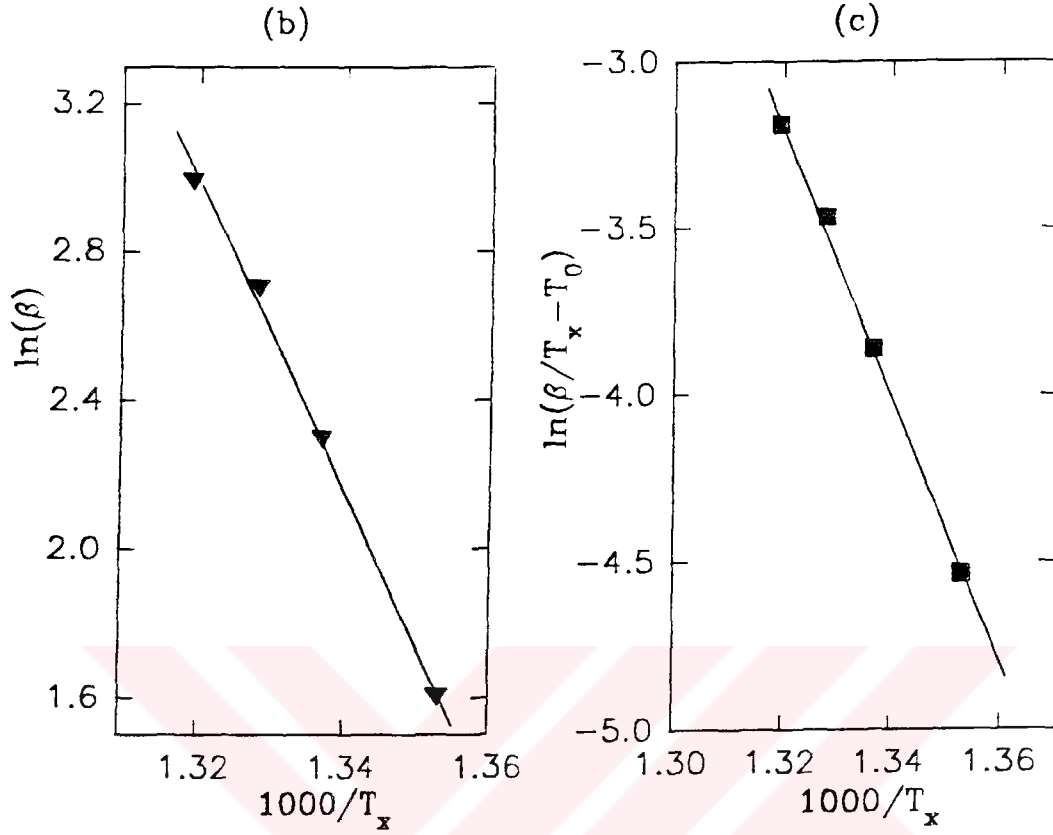
Tablo 6.8. 2:2:2:3 kompozisyonuna ait parça numunelerden elde edilen DSC sonuçları.

Isıtma hızı, $^{\circ}\text{C}/\text{dk}$	Cam geçiş sıcaklığı, $T_g(^{\circ}\text{C})$	Kristalleşme Sıcaklığı, $T_x(^{\circ}\text{C})$	İlk Kristalleşme Entalpisi, (j/gr)
5	390	466	33.8
10	405	475	34
15	409	480	35
20	411	485	35.7

Bu tablodan görüldüğü gibi kristalleşme sıcaklığı ve geçiş sıcaklığı arasında büyük bir fark olmamasının yanında entalpi değerlerinde de fazla değişiklik olmamıştır.

Bu numuneye ait aktivasyon enerjisi, tablo 6.8 deki DSC sonuçları alınarak denklem 6.1, 6.2 ve 6.3 vasıtası ile hesaplandı. Kissinger, Takhor ve Augis-Bennett modeline göre elde edilen grafikler sırasıyla şekil 6.20 a-b-c-d’de verilmiştir.





Şekil 6.20. a) Kissinger b) Takhor c) Augis-Bennett modeli kullanılarak elde edilen grafikler.

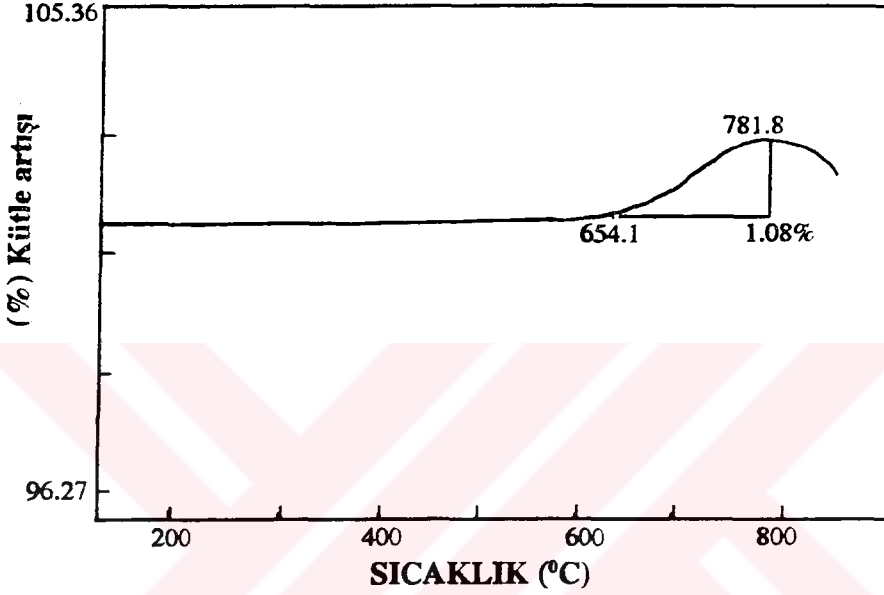
Bu grafiklerin eğiminden hesaplanan aktivasyon enerji değerleri tablo 6.9'da verilmiştir.

Tablo 6.9. 2:2:2:3 kompozisyonuna ait aktivasyon enerji değerleri.

Aktivasyon Enerjisi (kJ / mol)		
Kissinger Modeli	Takhor Modeli	Augis-Bennett Modeli
336.46	349.26	339.18

Ortalama aktivasyon enerji değeri ise $E_a=341.63$ kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu değer 3:0.5:2:2:3 ve 3:0.3:0.3:2:2:3 kompozisyonlarına ait enerji değerlerinden daha büyüktür.

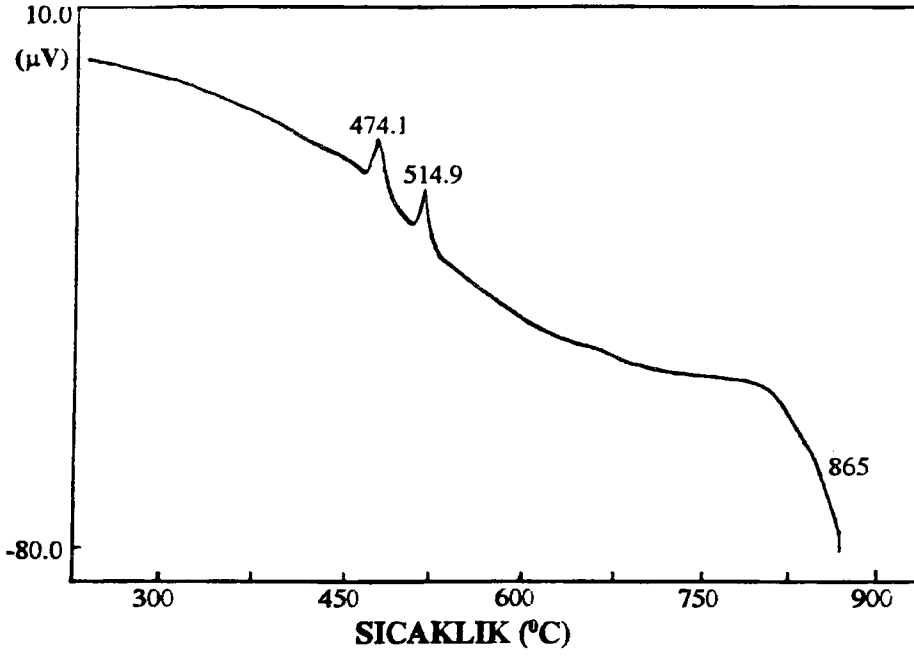
Şekil 6.21, normal atmosfer ortamında ısıtma hızı $10^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ olarak alınmış 2:2:2:3 kompozisyonuna ait 12 mg ağırlığındaki cam parça numunenin TGA eğrisini göstermektedir. Numune oksijen almaya 654°C civarında başlamış ve kısa bir aralıkta bu işlem tamamlanmıştır. Toplam kütle kazancı ise %1.08 dir. Bu değer 3:0.3:0.3:2:2:3 kompozisyonunun oksijen soğurması ile aynıdır.



Şekil 6.21. 2:2:2:3 kompozisyonuna ait TGA eğrisi, normal atmosfer ortamında.

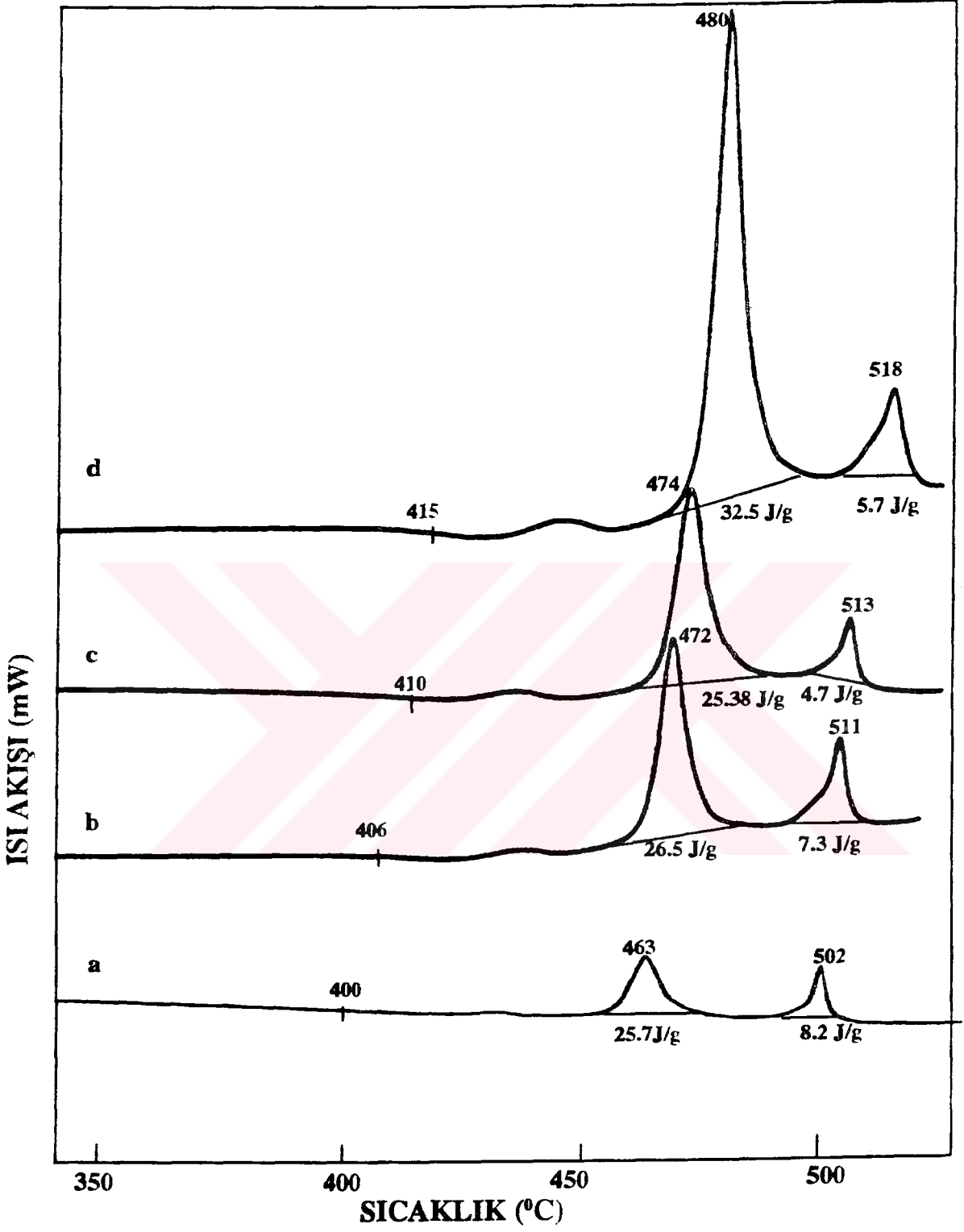
e) $\text{Bi}_4\text{Sr}_3\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12+y}$ kompozisyonuna ait termal analiz sonuçları

Bu kompozisyona ait 25 mg ağırlığında toz numune kullanılarak ve ısıtma hızı $10^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ alınarak elde edilen DTA eğrisi Şekil 6.22'de gösterilmiştir. 474°C ve 514°C civarında aynı şiddette arka arkaya meydana gelen iki ekzotermik pik görülmektedir. Bunlardan 474°C 'de meydana gelen ilk kristalleşme piki $n=1$ fazına ait, diğeri ise CaO , Ca_2CuO_3 safsızlık pikidir. Erime sıcaklığı $T_m = 865^{\circ}\text{C}$ civarındadır.



Şekil 6.22. 4:3:3:4 kompozisyonuna ait toz numunenin DTA eğrisi. Isıtma hızı $10^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ dir.

Şekil 6.23 a-b-c-d sırası ile ısıtma hızları $5^{\circ}\text{C}/\text{dk}$, $10^{\circ}\text{C}/\text{dk}$, $15^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ve $20^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ olarak alınan toz numunelerden elde edilen DSC eğrilerini göstermektedir. Bunlardan şekil 6.22-a'da görüldüğü gibi cam geçiş sıcaklığı $T_g=400^{\circ}\text{C}$ civarında ve kristalleşme sıcaklığı da $T_x=463^{\circ}\text{C}$ dir. Şekildeki bütün eğrilerde yanyana iki ekzotermik pik görülmektedir. Bu piklerden ikinci pikin şiddetinin ısıtma hızlarının artması ile azaldığı açıkça görülmektedir.



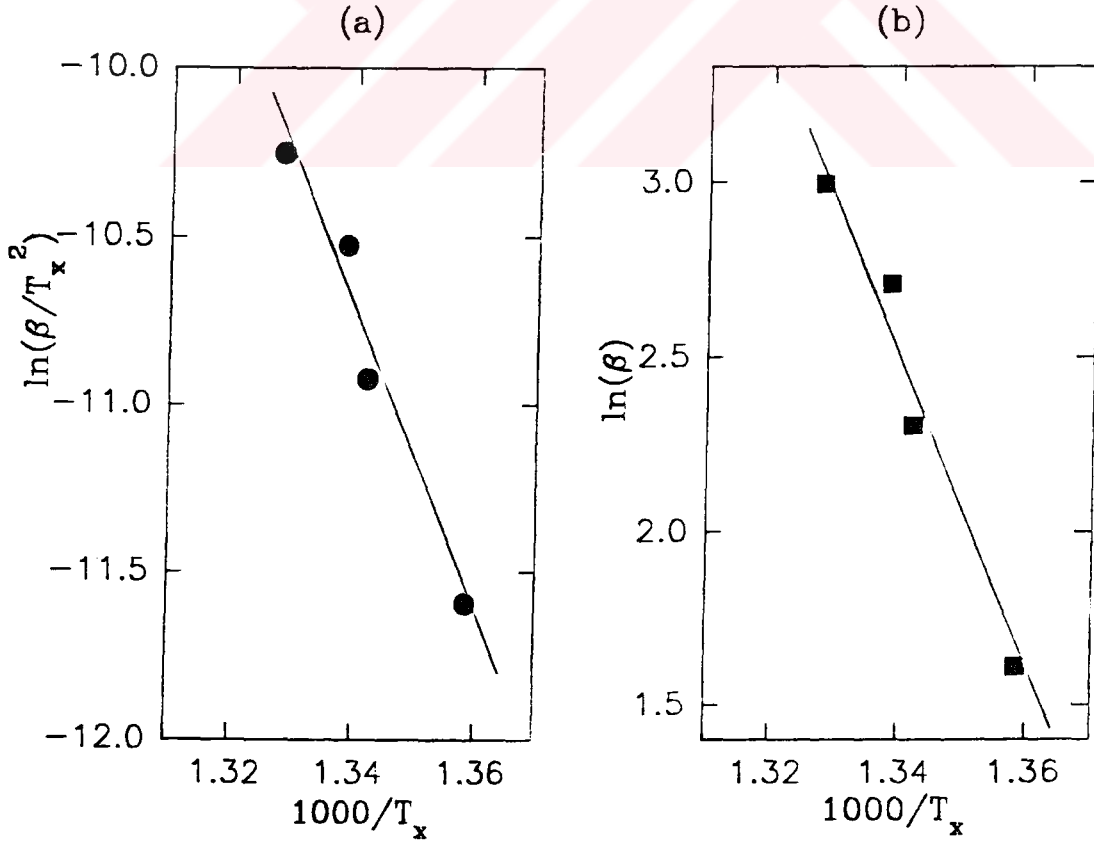
Şekil 6.23. 4:3:3:4 kompozisyonuna ait toz numunelerin DSC eğrileri. Isıtma hızları; a) 5°C/dk, b) 10°C/dk, c) 15°C/dk ve d) 20°C/dk.

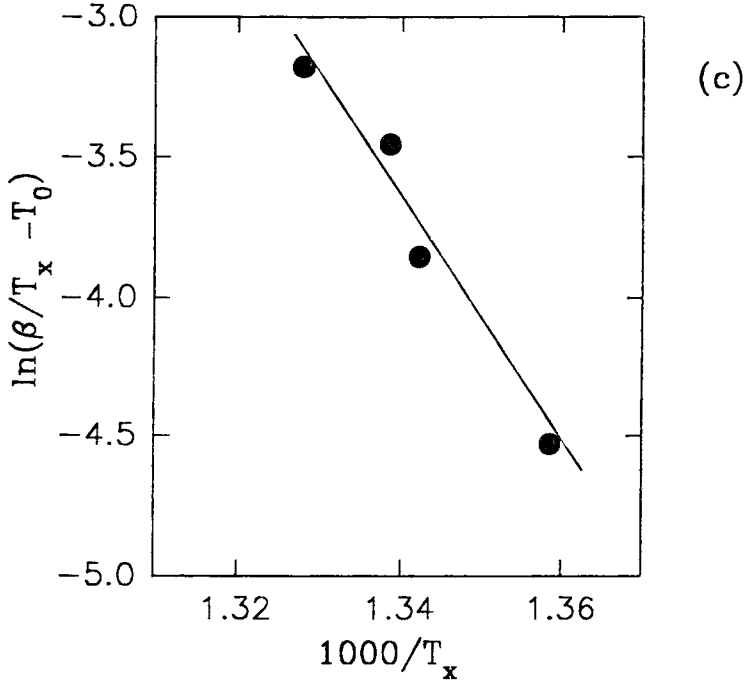
Tablo 6.10, şekil 6.23'de gösterilen DSC eğrilerinden elde edilen verileri göstermektedir.

Tablo 6.10. 4:3:3:4 kompozisyonuna ait toz numunelerden elde edilen DSC sonuçları.

Isıtma hızı, $^{\circ}\text{C}/\text{dk}$	Cam Geçiş Sıcaklığı, $T_g(^{\circ}\text{C})$	Kristalleşme Sıcaklığı, $T_x(^{\circ}\text{C})$	İlk Kristalleşme Entalpisi, (j/gr)
5	400	463	25.7
10	406	472	26.5
15	410	474	25.38
20	415	480	32.5

Bu tablodaki verilerle denklem 6.1, 6.2 ve 6.3 kullanılarak aktivasyon enerjisi yine üç farklı metodla hesaplandı. Şekil 6.24 a-b-c, sırasıyla Kissinger, Takhor ve Augis-Bennett modeline göre çizilen grafikleri göstermektedir.





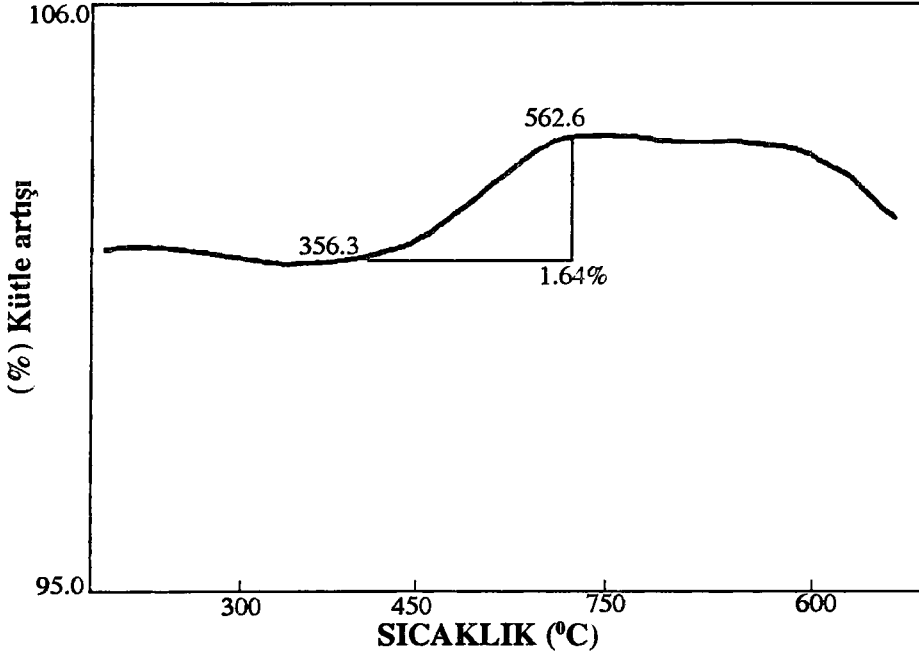
Şekil 6.24. a) Kissinger, b) Takhor ve c) Augis-Bennett modeli kullanılarak elde edilen grafikler.

Bu grafiklerden hesaplanan aktivasyon enerji değerleri tablo 6.11’de verilmiştir. Ortalama aktivasyon enerjisi enerji değeri de 371.4 kJ / mol olarak hesaplandı.

Tablo 6.11. 4:3:3:4 kompozisyonuna ait aktivasyon enerji değerleri.

Aktivasyon Enerjisi (kJ / mol)		
Kissinger Modeli	Takhor Modeli	Augis-Bennett Modeli
371.5	376.65	366.27

Normal atmosferde, ısıtma hızı $10^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ olarak alınan 4:3:3:4 kompozisyonuna ait TGA eğrisi şekil 6.25’de gösterilmiştir. Numune 365°C gibi düşük sıcaklıkta oksijen almaya başlamış ve 565°C ’de oksijen alımı sona ermiştir. En hızlı oksijen alımı ise 470°C civarındadır. 562°C ’den 740°C ’ye kadar kütlede bir değişiklik olmamıştır. Toplam kütle kazancı ise % 1.64 olmuştur.



Şekil 6.25. 4:3:3:4 kompozisyonuna ait TGA eğrisi.

6.2: X-ışınları Difraksiyonu Sonuçları

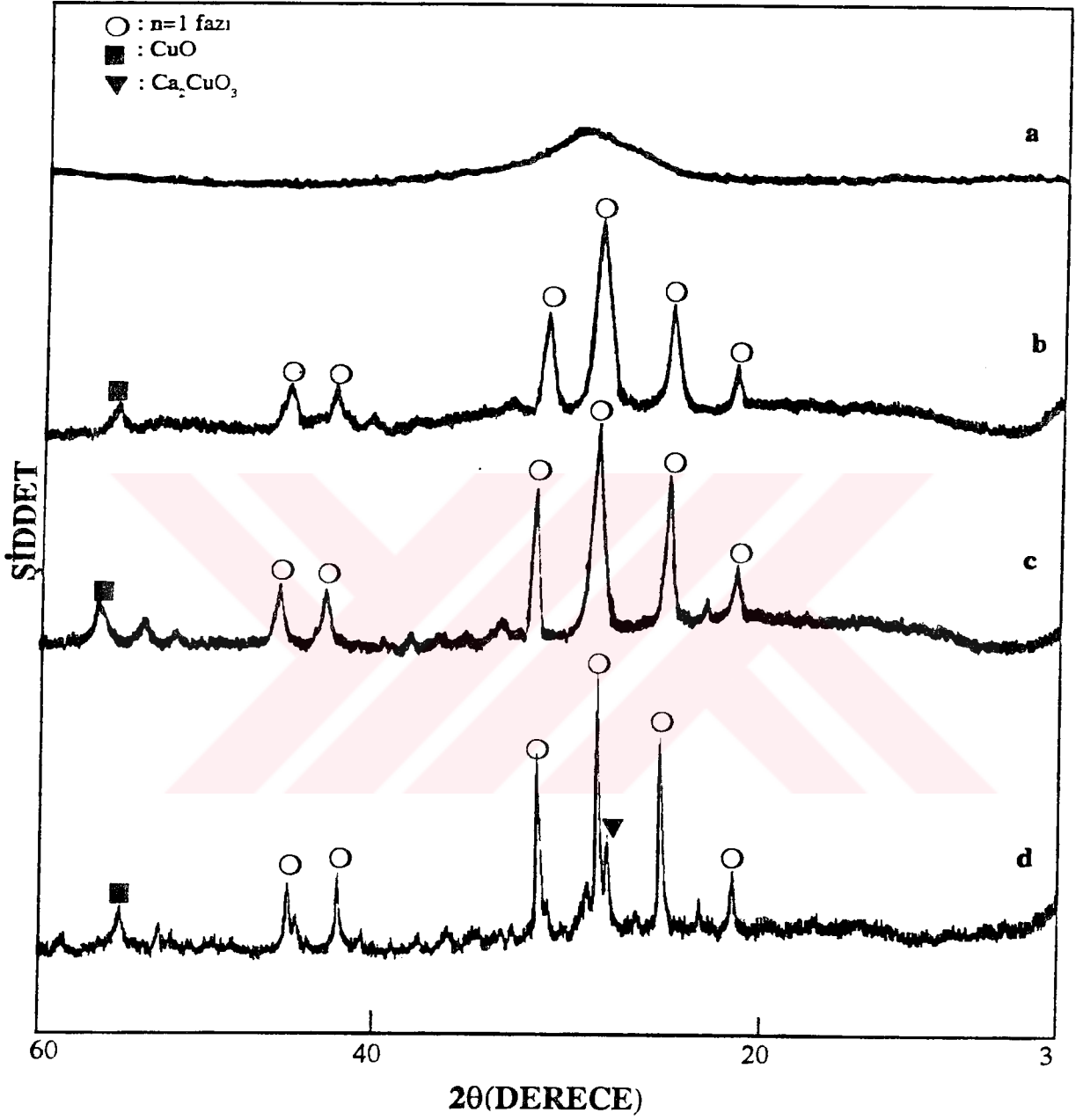
Cam-seramiklerin kristalleşmesinin incelenmesinde x-ışınları büyük bir kolaylık sağlar. Cam (amorf) numunelerin çekirdeklenme safhasından son kristalleşme safhasına kadar olan tüm kristalleşme hadisesi XRD ile takip edilebilir. Bu işlem süresince değişik kristal fazlarının ortaya çıkmasındaki ardışıklığın belirlenmesinde ve uygun sıcaklık şartlarını tanımlamakta da büyük faydalar sağlar.

Aşağıda termal analiz ölçümlerinde olduğu gibi sırasıyla farklı kompozisyonlara ait XRD sonuçları incelenmiştir.

a) $\text{Bi}_3\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ kompozisyonuna ait XRD sonuçları

1150°C de 1 saat eritilip hızlı bir şekilde aniden soğutulan 3:2:2:3 kompozisyonuna ait x-ışın toz difraktogramı şekil 6.26-a'da verilmiştir. $2\theta=30^\circ$ civarında geniş bir pikin varlığının yanında başka hiçbir pikin olmaması bu numunenin

cam olduğunu göstermektedir. Şekil 6.26 b-c-d ise sırasıyla 500°C, 550°C ve 650°C'de ısıtıl işlem görmüş numunelerin XRD difraktogramlarını göstermektedir.



Şekil 6.26. a) Hızlı soğutulmuş cam numune, b) 500°C , c) 550°C ve d) 625°C'de 48 saat ısıtıl işlemi tabi tutulmuş numunelerin x-ışını difraktogramları.

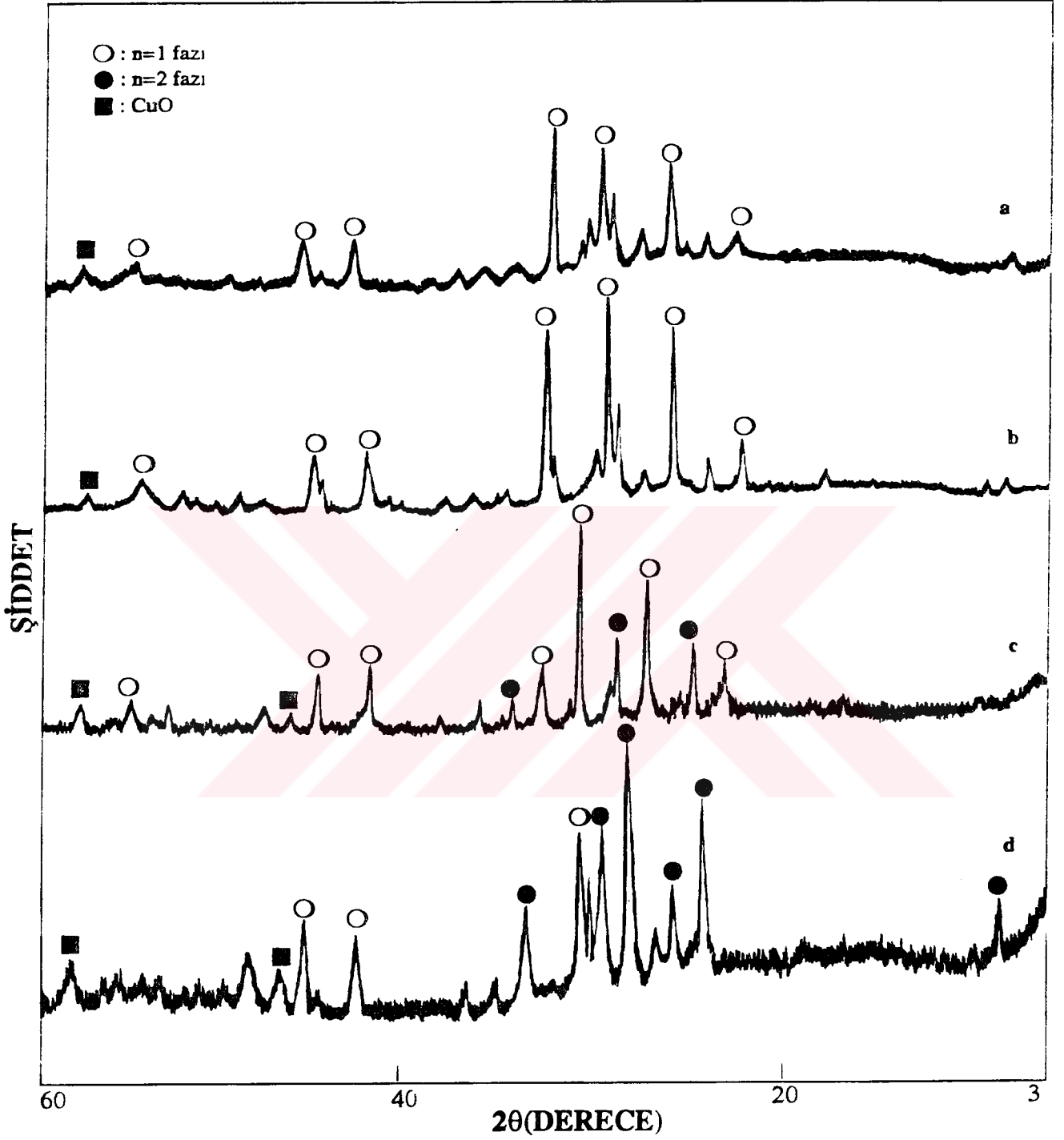
Bu numuneye ait DTA ve DSC eğrilerinden kristalleşme sıcaklığının ısıtma oranlarına bağlı olarak 470-490°C arasında olduğu bir önceki bölümde görülmüştü. Bundan dolayı XRD difraktogramları bu sıcaklık bölgesinden başlanarak alınmaya devam edildi. Bu düşük sıcaklık bölgesinde alınan XRD difraktogramlarında düşük şiddeti az birkaç geniş pikin ortaya çıktığı şekilde görülmektedir.

Yapılan analizler sonucunda bu piklerin $n=1$ fazına, CuO ($2\theta=35.3^\circ$ ve 48.7°) ve Ca_2CuO_3 ($2\theta=30.2^\circ$) gibi safsızlıklara ait olduğu tesbit edildi.

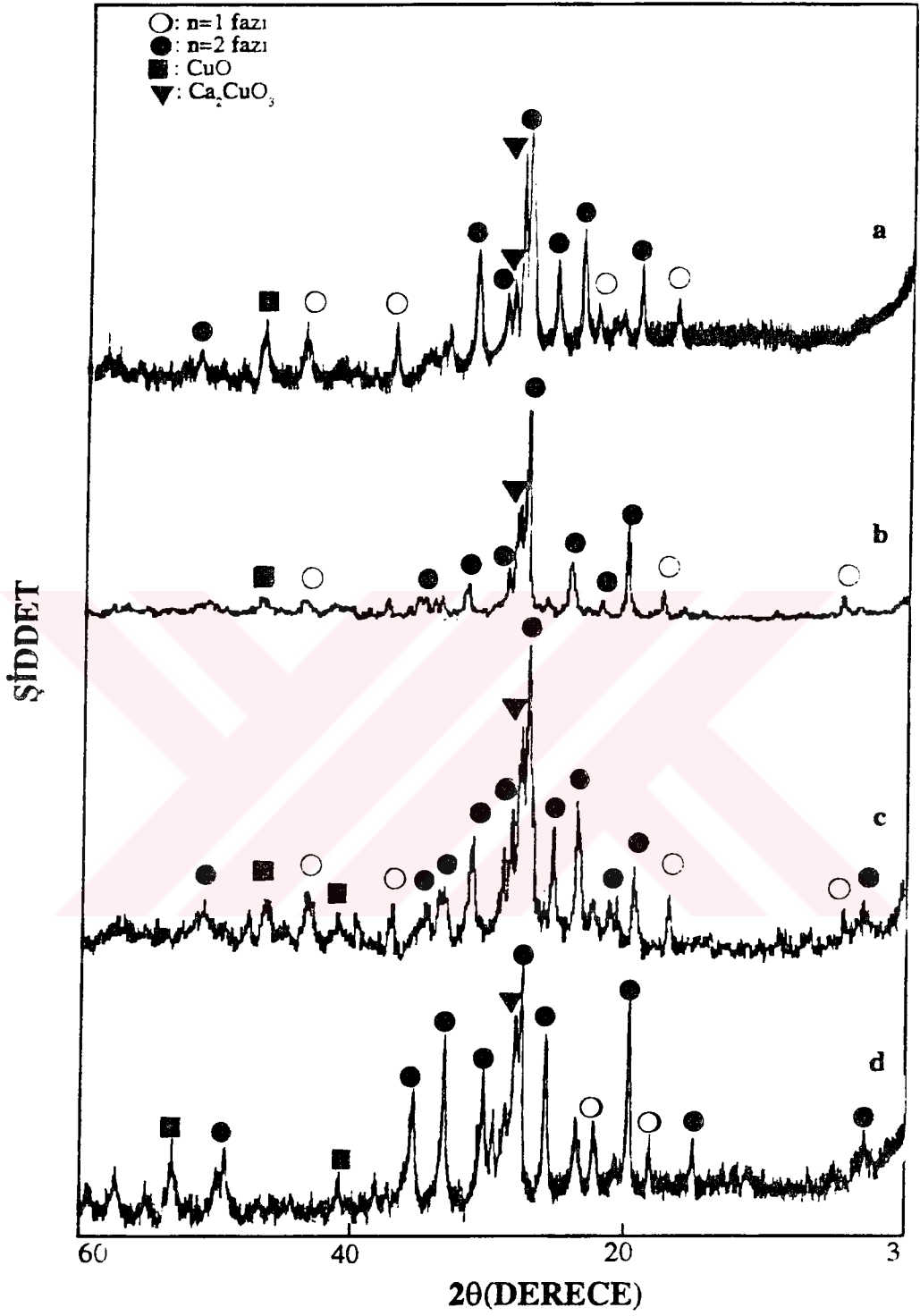
Şekil 6.27 a-b-c-d sırasıyla 700°C, 750°C, 800°C ve 820°C'de 48 saat ısıtma işlemi görmüş numunelerin XRD difraktogramlarını göstermektedir. Görüldüğü gibi sıcaklığın artması ile geniş olan pikler keskinleşmeye ve şiddetleri de artmaya başlamıştır. 700°C'den sonra da yeni piklerin ortaya çıkmaya başladığı görülmektedir. 820°C'de ise ötekilerden farklı bir difraktogram elde edilmiştir. Bu sıcaklıkta yapı $n=1$ fazından $n=2$ fazına dönüşmeye başlamıştır.

Bunun en belirgin işareti $n=2$ fazının bir özelliği olan $2\theta=5.7^\circ$ 'de (002) düzlemine ait pikin meydana gelmesidir. Bu sonuçların DTA sonuçları ile uyum içinde olduğu görülmektedir.

Yapılan analizler sonucunda $n=1$ fazına ait birim hücre parametreleri $a=b=3.79\text{\AA}$ ve $c=24\text{\AA}$ olarak hesaplandı.



Şekil 6.27. 3:2:2:3 kompozisyonuna ait a) 700°C , b) 750°C c) 800°C ve d) 820°C'de 48 ısıt işlem görmüş numunelerin XRD difraktogramları.

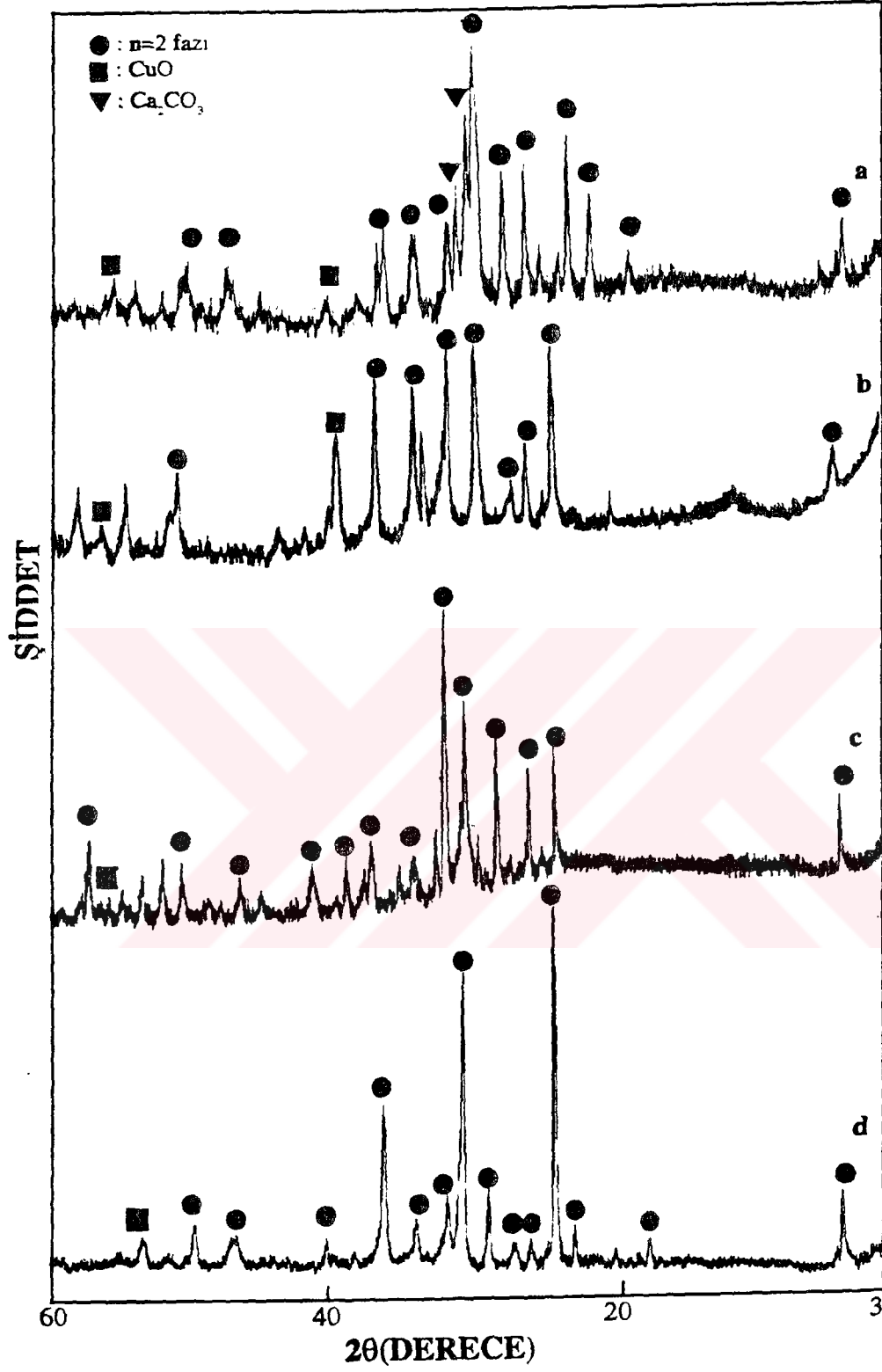


Şekil 6.28. a) 860°C 'de 5 dk, b) 860°C 'de 10 dk, c) 860°C 'de 20 dk ve d) 860°C 'de 1 saat ısıtılma tabi tutulmuş XRD difraktogramları.

Kristalleşme hadisesinin yüksek sıcaklıklarda kısa ve uzun zaman periyodlarındaki özelliklerini incelemek için numuneler 860°C 'de 5 dakikadan 240 saate kadar uzun bir zaman aralığında ısıtılma tabi tutuldular. Şekil 6.28 a-b-c-d yüksek sıcaklıklarda kısa zaman periyodlarında ısıtılma işlem görmüş numunelerin XRD difraktogramlarını göstermektedir.

Bu numuneler önceden ısıtılmış (850°C) fırına aniden konularak sırasıyla 5 dk, 10 dk, 20 dk ve 1 saat süre ile ısıtılma tabi tutulduktan sonra fırından çıkarılarak açık havada hızlı bir şekilde soğutulmuşlardır. Görüldüğü gibi yüksek sıcaklıkta 5 dk ısıtılma işlem görmüş numunede $n=1$ fazının yanında kısmen de $n=2$ fazı oluşmuştur. Bununla birlikte numunede hala bir miktar amorflik mevcuttur. Aynı şartlar altında 10 dk ve 20 dk ısıtılma görmüş numunelerde ise $n=1$ fazının az fakat $n=2$ fazının daha baskın olduğu görülmektedir. 1 saat ısıtılma işlem görmüş numunede ise $n=1$ fazı hemen hemen kaybolmuş numune tamamen $n=2$ fazına dönüşmüştür. Ayrıca bütün numunelerde CuO ve Ca_2CuO_3 safsızlık pikleri de ortaya çıkmıştır.

Şekil 6.29 a-b-c-d, 860°C 'de sırasıyla 24, 72, 165 ve 240 saat ısıtılma tabi tutulmuş numunelerin XRD difraktogramlarını göstermektedir. Yüksek sıcaklıklarda ısıtılma işlem süresinin artması sonucu bazı safsızlık pikleri yok olarak numunede ağırlıklı olarak $n=2$ fazı oluşmuştur. 240 saat ısıtılma işlem görmüş numuneye ait difraktogramda ise (şekil 6.28-d) c-ekseni boyunca bir yönelme olduğu bulunmuştur. Bütün bu ısıtılma işlemleri süresince numunelerde $n=3$ fazına rastlanmamıştır. $n=2$ fazına ait birim hücre parametreleri de $a=b=3.81\text{\AA}$ ve $c=30.6\text{\AA}$ olarak hesap edilmiştir. $n=1$ ve $n=2$ fazına ait bu birim hücre parametreleri kaynaklarla uyum içindedir (Tarascon, vd., 1988; Shi, vd., 1989).



Şekil 6.29. a) 860°C'de 24 saat, b) 860°C'de 72 saat, c) 860°C'de 165 saat ve d) 860°C'de 240 saat ısı işlem görmüş numunelere ait XRD difraktogramlar.

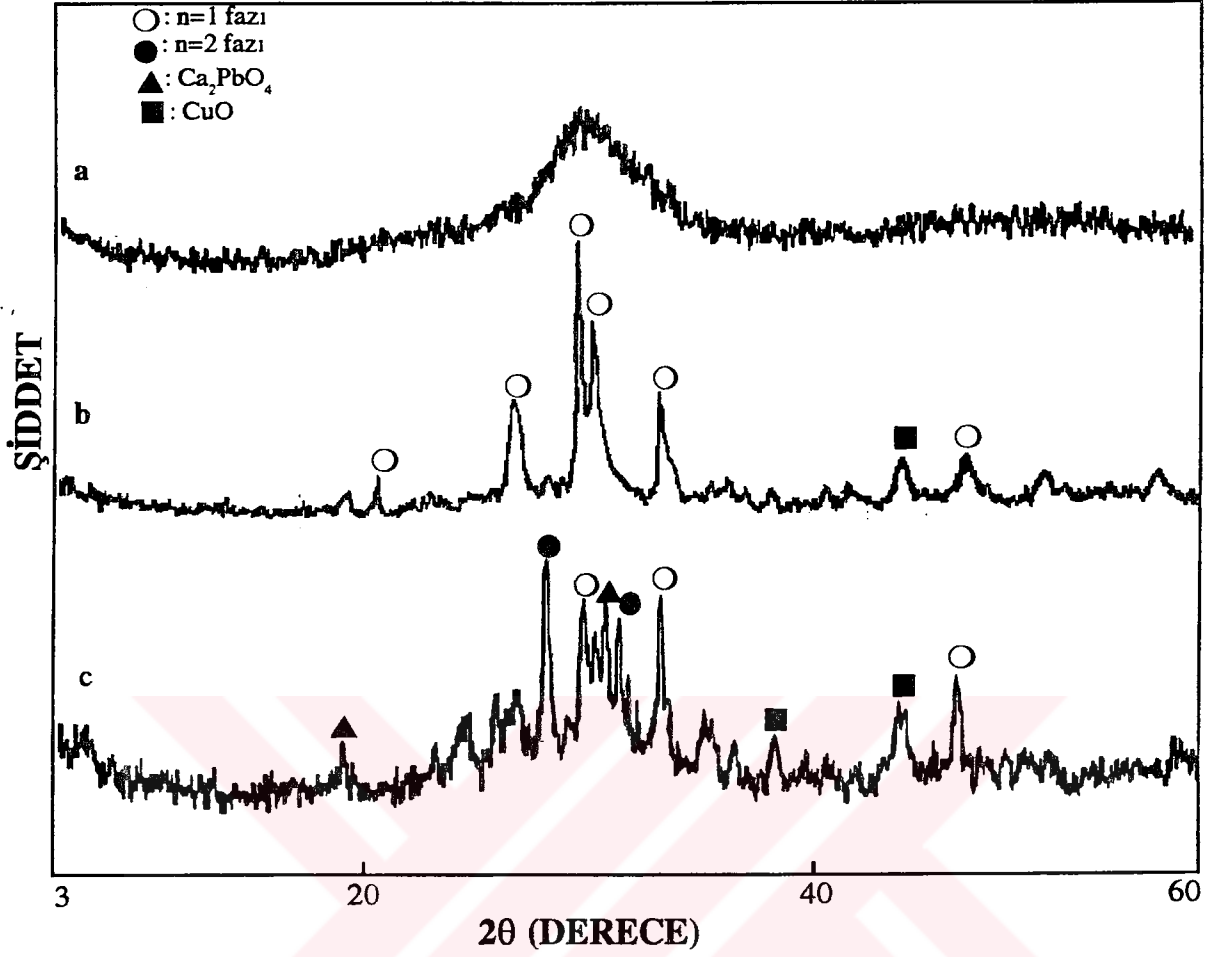
Tablo 6.12; 860°C'de 240 saat ısıtma işlemi görmüş numuneye ait difraktogramdan elde edilen 2θ değerleri ve hesaplanan (hkl) yansımalarını göstermektedir.

Tablo 6.12. 860°C'de 240 saat ısıtma işlemi görmüş numuneye ait difraktogramdan elde edilen 2θ , gözlenen $\sin^2\theta$ ve hesaplanan $\sin^2\theta$ ve (hkl) değerleri.

2θ (Derece)	d(Å)	$\sin^2\theta$ (Gözlenen)	$\sin^2\theta$ (Hesaplanan)	(hkl)
5.7	15.51	0.00247	0.00253	002
17.5	5.12	0.00231	0.00238	006
23.2	3.91	0.04043	0.04055	008
27.6	3.32	0.05689	0.05671	105
29.2	3.15	0.06353	0.06336	0010
31.2	2.97	0.07231	0.07191	107
33.2	2.81	0.081161	0.08174	110,200
47.6	2.08	0.16284	0.16220	1016

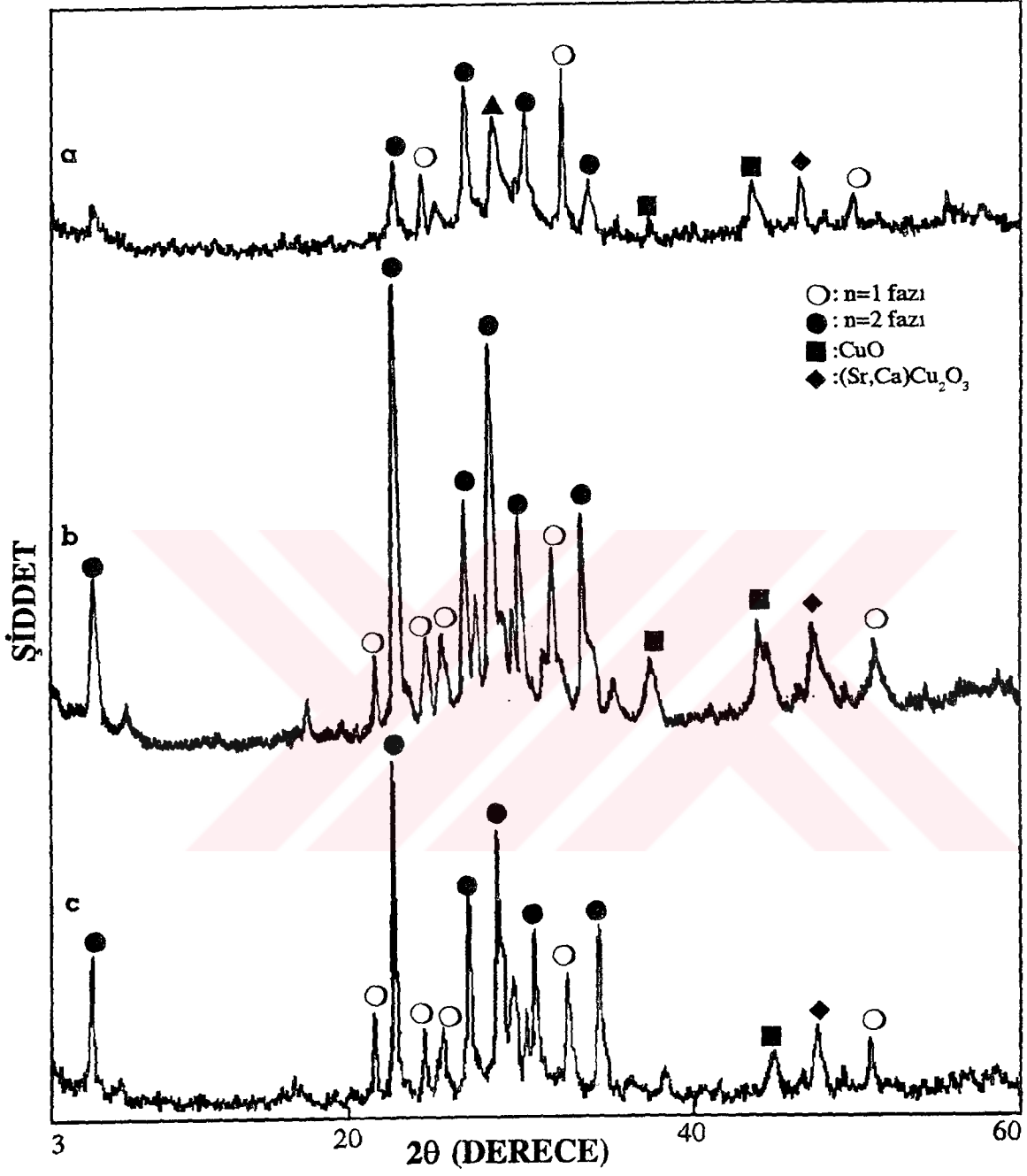
b) $\text{Bi}_3\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ kompozisyonuna ait XRD sonuçları

1100°C'de yarım saat süre ile eritilmiş ve hızlı bir şekilde soğutulmuş 3:0.5:2:2:3 kompozisyonuna ait numunenin XRD difraktogramı şekil 6.30-a'da gösterilmiştir. $2\theta=30^\circ$ civarında geniş bir pikin meydana gelmesi bu numunenin cam olduğunu gösterir. 600°C ve 775°C'de 24 saat ısıtma işlemi görmüş numunelerin XRD difraktogramları şekil 6.30 b-c'de görülmektedir. 600°C'de 24 saat ısıtma işlemi görmüş numunenin XRD difraktogramında ortaya çıkan piklerin n=1 fazına ait olduğu bulundu. Ayrıca $2\theta=48.75^\circ$ 'de CuO piki görülmektedir. 775 °C'de 24 saat ısıtma işlemi görmüş numunenin XRD difraktogramında ise yeni pikler ortaya çıkmıştır. Bu yeni piklerin n=2 fazına ait oldukları bulundu. Fakat n=1 fazı n=2'ye göre daha fazladır. Daha önce bu numuneye ait DTA eğrisinde görüldüğü gibi 764.8°C'de bir ekzotermik pikin (n=2 fazına ait) ortaya çıkması XRD sonucu ile uyum içinde olduğunu göstermektedir. Her iki numunede de (şekil 6.30 b-c) $2\theta=31.3^\circ$ 'de Ca_2PbO_4 safsızlık piki ortaya çıkmıştır.



Şekil 6.30. 3:0.5:2:2:3 kompozisyonuna ait a) Hızlı soğutulmuş cam numune, b) 600°C'de ve c) 775°C'de 24 saat ısıtılma işlemi görmüş numunelerin XRD difraktogramları.

Şekil 6.31-a, hızlı soğutulmuş bir cam numunenin 840°C'de önceden ısıtılmış fırına aniden konularak 10 dk ısıtılma işlemine tabi tutulduktan sonra aniden havada soğutulması sonucunda elde edilen XRD difraktogramını göstermektedir. Numunede n=1 fazının ağırlıkta olduğu görülmektedir. Ca_2PbO_4 piki hala mevcuttur. Şekil 6.31 b-c ise yine yüksek sıcaklıkta 840°C'de 24 saat ve 72 saat ısıtılma işlemi görmüş numunelerin XRD difraktogramlarını göstermektedir. Sıcaklığın ve ısıtılma süresinin artırılması ile pik şiddetlerinin arttığı ve yeni piklerin ortaya çıktığı açıkça görülmektedir. Özellikle n=2 fazına ait piklerin (Örneğin $2\theta = 5.7, 21.8, 23.4^\circ$ gibi) ısıtılma süresinin artırılması ile şiddetleri artmıştır. Bu da n=2 fazının kristalleşme kesrinin arttığını gösterir. Ca_2PbO_4 safsızlık piki ise bu yüksek sıcaklıkta eriyerek kaybolmuştur.



Şekil 6.31. a) 840⁰C'de 10 dk, b) 840⁰C'de 24 saat ve c) 840⁰C'de 72 saat ısıtıl işlem görmüş numunelerin XRD difraktogramları.

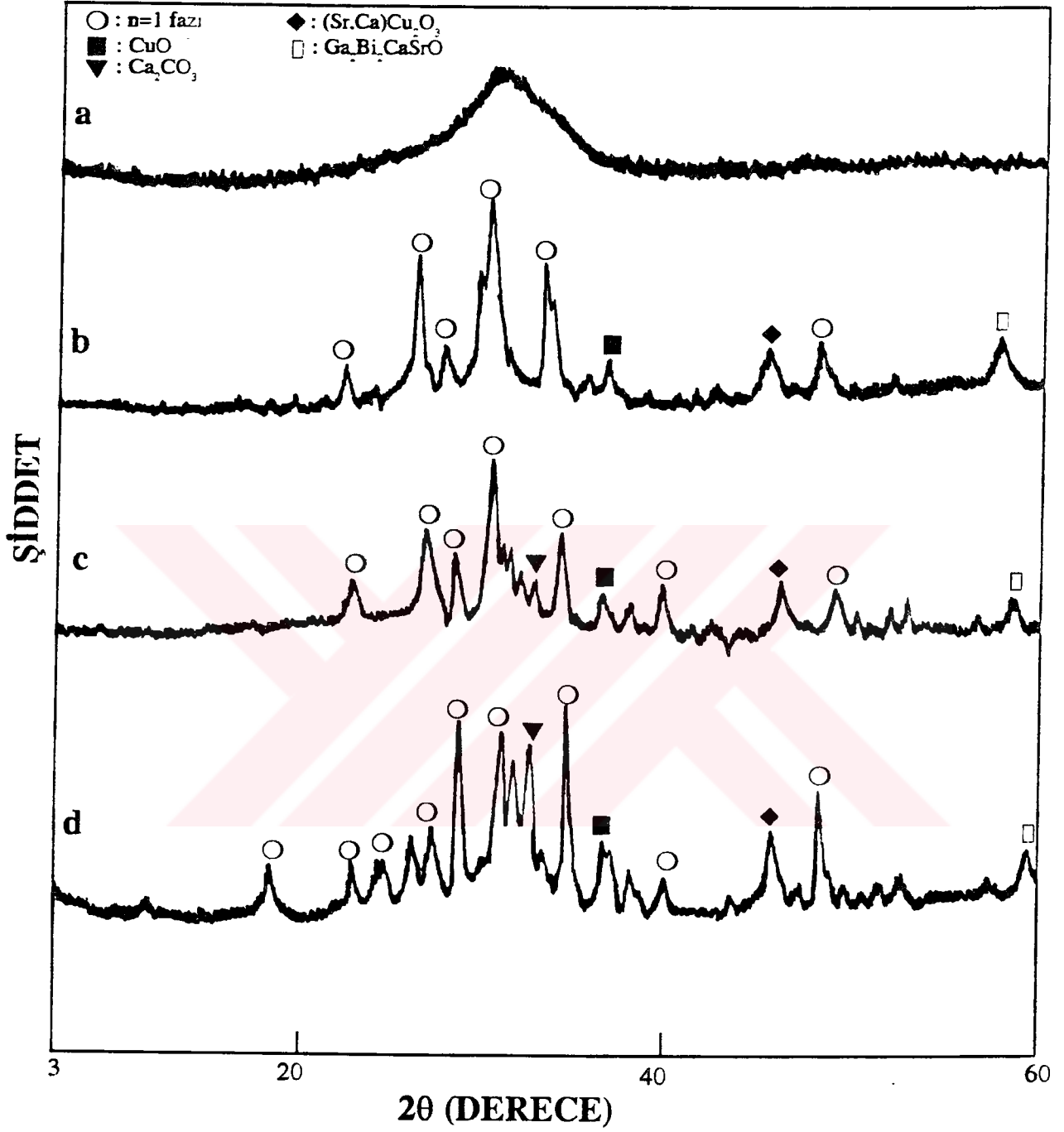
840 °C'de 72 saat ısıtım işlem görmüş numuneye ait XRD difraktogram analizinden birim hücre parametrelerinin $a=b=5.4\text{\AA}$ ve $c=30.8\text{\AA}$ olduğu belirlendi. Tablo 6.13'de bu numuneye ait 2θ , gözlenen $\sin^2\theta$, hesaplanan $\sin^2\theta$ ve (hkl) düzlemleri verilmektedir.

Tablo 6.13. 840 °C'de 72 saat ısıtım işlem görmüş numuneye ait XRD difraktogramından elde edilen 2θ , gözlenen $\sin^2\theta$, hesaplanan $\sin^2\theta$ ve (hkl) değerleri.

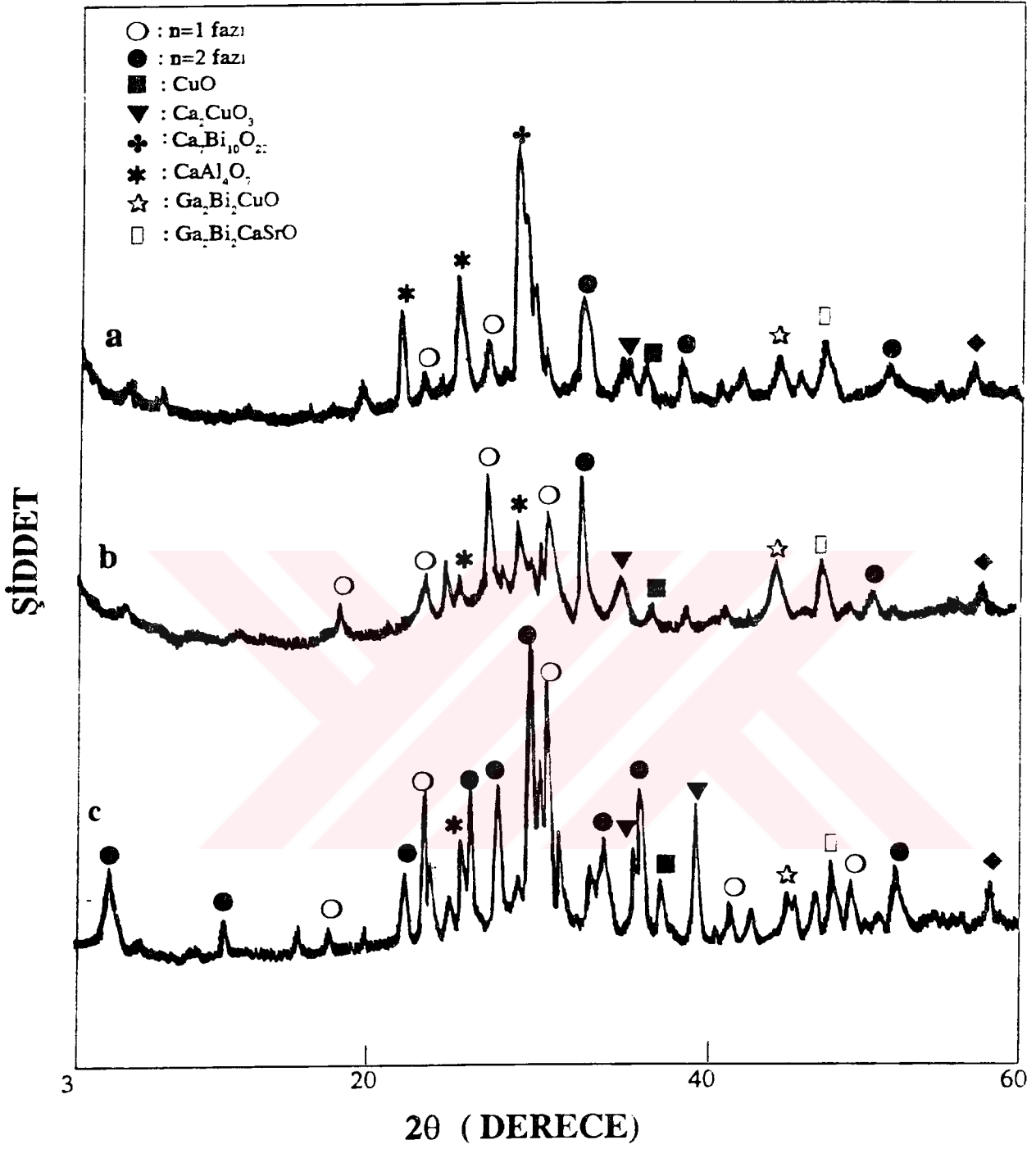
2θ (derece)	d (Å)	$\sin^2\theta$ (Gözlenen)	$\sin^2\theta$ (Hesaplanan)	(hkl)
5.7	15.51	0.00247	0.00248	002
21.8	4.14	0.03575	0.03597	105
23.04	3.93	0.03988	0.04000	008
24.76	3.67	0.04596	0.04630	113
27.36	3.35	0.05593	0.05631	113
27.36	3.35	0.05593	0.05631	115
33.04	2.82	0.08085	0.08131	200
34.96	2.68	0.09022	0.09000	0012

c) $\text{Bi}_3\text{Pb}_{0.3}\text{Ga}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ kompozisyonuna ait XRD sonuçları

Bu kompozisyona ait cam ve düşük sıcaklık bölgesinde ısıtım işlemine tabi tutulmuş numunelerden elde edilen XRD difraktogramları şekil 6.32 de verilmiştir. BiPbSrCaCuO kompozisyonuna Ga_2O_3 ilave edilmesiyle de yine cam numune elde edildiği şekil 6.32-a'da görülmektedir. Bu cam numunenin 600°C ve 700°C'de 24 saat süre ile ısıtım işlemine tabi tutulması sonucunda elde edilen XRD difraktogramlarından görüldüğü gibi (şekil 6.32 b-c) düşük sıcaklık bölgesinde $n=1$ fazı ortaya çıkmıştır. Şekil 6.32- d'de 800°C'de 48 saat ısıtım işlem görmüş numuneye ait difraktogram ise bunlardan farklıdır. Burada yeni piklerin ortaya çıktığı ve pik şiddetlerinin arttığı açıkça görülmektedir. Bu ise numunenin faz değişimine ($n=1$) uğradığını göstermektedir. Ayrıca $2\theta=35.3^\circ$, 38.6° 'de CuO , $2\theta=36.3^\circ$ 'de Ca_2CuO_3 ve $2\theta=29.5^\circ$ 'de CaAl_4O_7 safsızlık pikleri ortaya çıkmıştır.



Şekil 6.32. a) 3:03:0.3:2:2:3 kompozisyona ait çamınumunenin, b) 600°C'de 24 saat, c) 700°C'de 24 saat ve d) 800°C'de 48 saat ısıtıl işlem görmüş numunelerin XRD difraktogramları.



Şekil 6.33. a) 3:0.3:0.3:2:2:3 kompozisyonuna ait 840°C'de 10 dk, b) 840°C'de 24 saat ve c) 840°C'de 72 saat ısıtım işlemi görmüş numunelerin XRD difraktogramları.

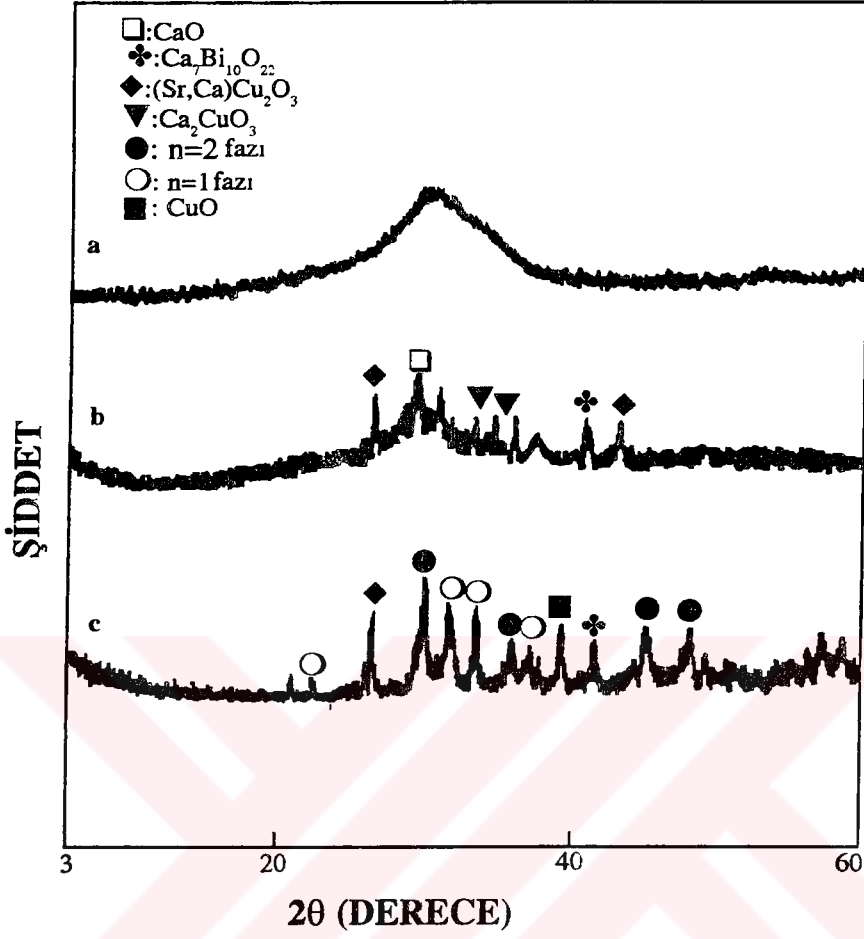
Yüksek sıcaklıkta (840°C'de) 10 dk ısıtım işlemi görmüş (hızlı ısıtılmış ve hızlı soğutulmuş) numunenin XRD difraktogramı şekil 6.33-a'da görülmektedir. Bu

gelen dört tane pikten oluşmuş geniş bir pik meydana gelmiştir. Bu piklerin üç tanesi safsızlık pikleridir ve bunlar $2\theta=29.3^{\circ}$, 29.8° 'de $\text{Ca}_7\text{Bi}_{10}\text{O}_{22}$, $2\theta=25.7^{\circ}$ 'de CaAl_4O_7 bileşiklerine aittir. Ayrıca $2\theta=38.6^{\circ}$ ve 35.2° 'de CuO pikleri ortaya çıkmıştır. Yine aynı sıcaklıkta fakat 24 saat ısıtılma işlemi görmüş numuneye ait XRD difraktogramı şekil 6.33-b'de gösterilmiştir. 10 dk ısıtılma işlemi görmüş numuneye ait difraktogramda $2\theta=30^{\circ}$ civarında üst üste gelmiş olan pikler bu difraktogramda kaybolmuş ve onun yerine ayrı ayrı pikler ortaya çıkmıştır.

Bu piklerin de $n=2$ fazına ait oldukları bulundu. 840°C 'de 72 saat ısıtılma işlemi tabii tutulmuş numuneye ait XRD difraktogramı ise şekil 6.33-c'de görülmektedir. $n=2$ fazına ait ilk pik $2\theta=5.7^{\circ}$ 'de ortaya çıkmıştır. $2\theta=29.3^{\circ}$ 'de $\text{Ca}_7\text{Bi}_{10}\text{O}_{22}$ bileşiğine ait pik yine burada da meydana gelmiştir. Bundan başka $2\theta=48.4^{\circ}$ 'de $(\text{SrCa})_2\text{Cu}_2\text{O}_3$, $2\theta=36.3^{\circ}$ 'de Ca_2CuO_3 bileşikleri oluşmuştur.

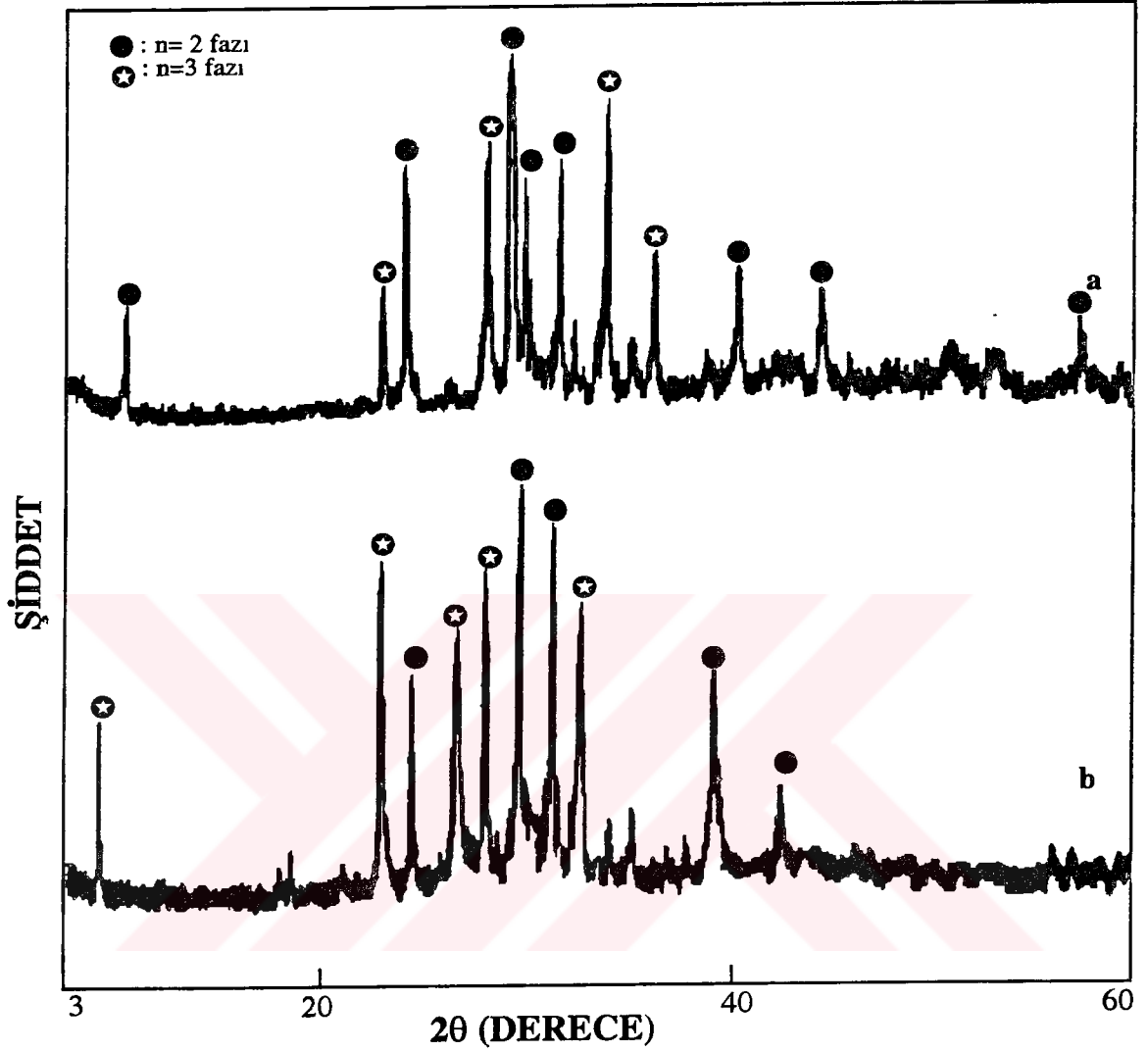
d) $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ kompozisyonuna ait XRD sonuçları

Bu kısımda BSCCO sisteminde en yüksek geçiş sıcaklığına sahip 2:2:2:3 kompozisyonuna ait XRD sonuçları incelendi. Bunun için önce 2:2:2:3 stokiometrik oranda hazırlanıp eritilen bu kompozisyonun cam olup olmadığına bakıldı. Şekil 6.34-a, bu kompozisyona ait XRD difraktogramını göstermektedir. Daha önceki cam numunelere ait difraktogramlarda görüldüğü gibi burada da $2\theta=30^{\circ}$ civarında geniş bir pikin olması bu numunenin cam olduğunu göstermektedir. 600°C ve 800°C de $2\theta=48$ saat ısıtılma işlemi görmüş numunelere ait XRD difraktogramları sırasıyla şekil 6.34-b-c'de verilmiştir. 600°C 'de ortaya çıkan piklerin çoğu safsızlık pikleridir. Bunlar $2\theta=29.3^{\circ}$ de $\text{Ca}_7\text{Bi}_{10}\text{O}_{22}$, $2\theta=26.7^{\circ}$ ve 32.15° de CaO , $2\theta=32.7^{\circ}$ ve 36.3° de Ca_2CuO_3 , $2\theta=35.2^{\circ}$ de CuO ve $2\theta=42.3^{\circ}$ de $(\text{SrCa})_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ ortaya çıkan bileşiklere aittir. 800°C de ise bu safsızlık piklerinden $(\text{SrCa})_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ ve CuO fazları hariç diğerleri yok olup $n=1$ ve $n=2$ fazlarına ait pikler meydana gelmiştir. Bunlardan $n=1$ fazının daha baskın olduğu görülmektedir. Bu sonuçların DTA eğrisi ile uyum içinde olduğu görülmektedir. Şekil 6.18'de bu kompozisyona ait DTA eğrisinde görüldüğü gibi 770°C de ortaya çıkan ekzotermik pikin $n=2$ fazının varlığını göstermektedir.



Şekil 6.34. a) 2:2:2:3 kompozisyonuna ait cam numune, b) 600°C de 48 saat ve c) 800°C de 48 saat ısıtılmış numunelerin XRD difraktogramları.

Yüksek sıcaklıkta 850°C de 48 saat ve 165 saat ısıtılmış numunelerin XRD difraktogramları sırasıyla şekil 6.35-a-b'de gösterilmiştir. 850°C de 48 saat ısıtılmış görmüş numuneye ait difraktogramda n=3 fazının az da olsa ortaya çıkmaya başladığı görülmektedir. Fakat n=2 fazı baskın olan fazdır. 165 saat gibi uzun ısıtılmış numunenin XRD difraktogramında ise karakteristik n=3 fazına ait pikin $2\theta=4.7^\circ$ de meydana gelmesi ve yapılan analiz sonucunda diğer piklerin çoğunun da n=3 fazına ait olduğu bulundu. Bu piklerin ayrıca c-ekseni boyunca yöneldiği bulunmuştur. Numunede hala n=2 fazı da mevcuttur.



Şekil 6.35. a) 850 °C de 48 saat ve b) 850 °C de 165 saat ısıtıl işlem görmüş numunelere ait XRD difraktogramları.

Tablo 6.14'de 850 °C de 165 saat ısıtıl işlem görmüş numuneye ait XRD difraktogramından elde edilen 2θ , gözlenen $\sin^2\theta$, hesaplanan $\sin^2\theta$ ve hkl değerleri

görülmektedir. n=3 fazına sahip bu numunenin birim hücre parametreleri ise $a=b=5.4\text{\AA}$ ve $c=37.4\text{\AA}$ olarak hesaplandı.

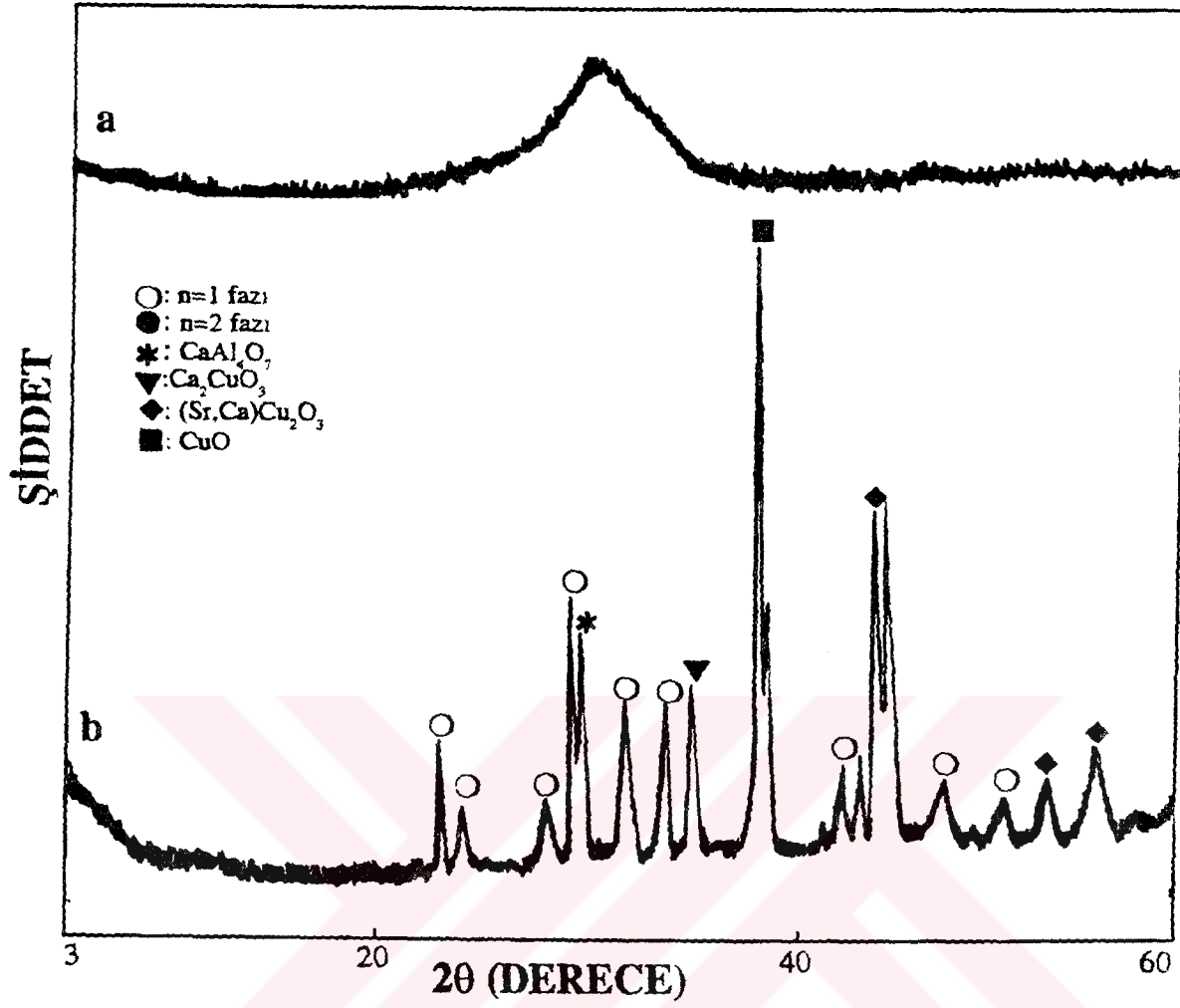
Tablo 6.14. 2:2:2:3 kompozisyonuna ait 850 °C de 165 saat ısıtıl işlem görmüş numunenin XRD difraktogramından elde edilen 2θ , gözlenen $\sin^2\theta$, hesaplanan $\sin^2\theta$ ve (hkl) değerleri.

2θ (derece)	d (Å)	$\sin^2\theta$ (Gözlenen)	$\sin^2\theta$ (Hesaplanan)	(hkl)
4.7	18.8	0.00168	0.00168	002
14.5	6.15	0.01527	0.01518	006
19.04	4.72	0.02732	0.02700	008
23.7	3.83	0.04216	0.04219	0010
28.6	3.21	0.06059	0.06074	0012
33.4	2.79	0.08257	0.08269	0014

e) $\text{Bi}_4\text{Sr}_3\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12+y}$ kompozisyonuna ait XRD sonuçları

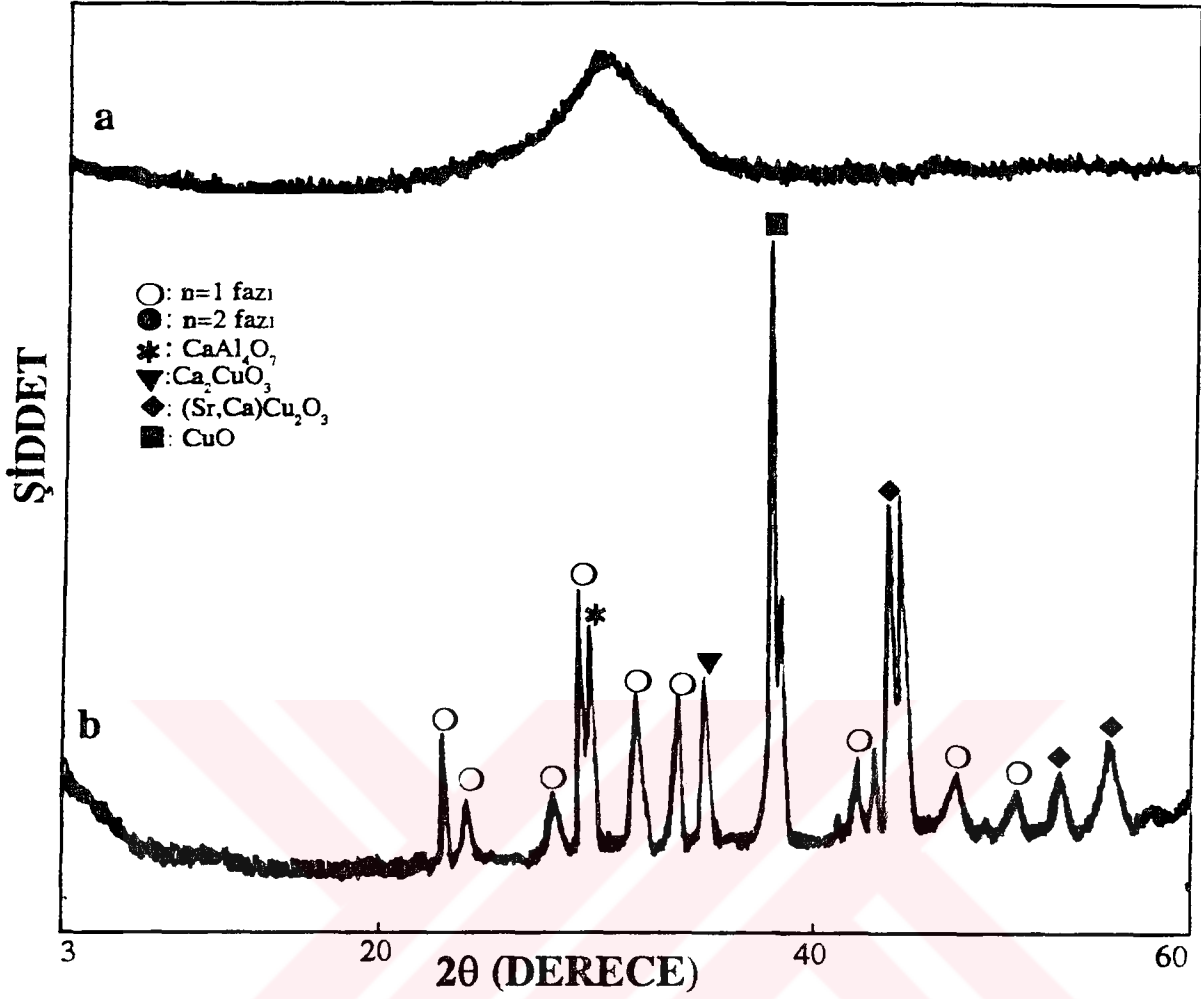
Bizmut ve Bakır'ca zengin olan bu kompozisyona ait 1150°C de 45 dk eritilip hızlı soğutulmuş numunenin XRD difraktogramı şekil 6.36-a'da gösterilmiştir. $2\theta = 30^\circ$ civarındaki geniş pikin varlığı numunenin cam olduğunu gösterir.

700°C de 48 saat ısıtıl işlem görmüş numuneye ait difraktogram ise şekil 6.36-b'de verilmiştir. $2\theta = 38.8^\circ$ de meydana gelen en şiddetli pikin CuO fazına ait olduğu belirlendi. n=1 fazının yanında $2\theta = 44.9^\circ$ de $(\text{SrCa})\text{Cu}_2\text{O}_3$, $2\theta = 36.3^\circ$ de Ca_2CuO_3 ve $2\theta = 29.5^\circ$ de $\text{Al}_4\text{Bi}_2\text{O}_9$ safsızlık pikleri de meydana gelmiştir.



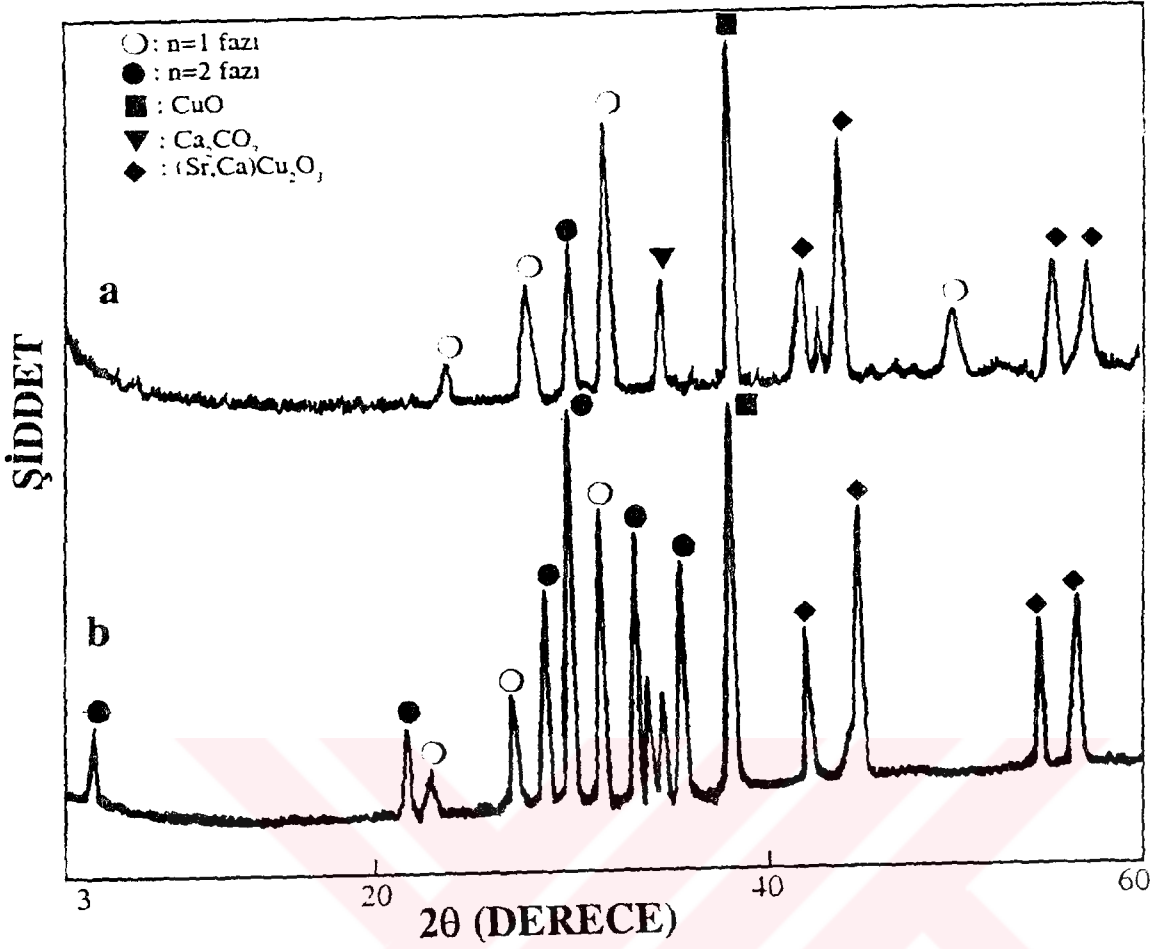
Şekil 6.36. a) 4:3:3:4 kompozisyonuna ait cam numunenin ve b) 700°C de 48 saat ısıtım işlem görmüş numunenin XRD difraktogramları.

800°C de 48 saat ve 850°C de 72 saat ısıtım işlemi tabi tutulmuş numunelere ait XRD difraktogramları sırasıyla şekil 6.37 a-b'de verilmiştir. Bu sıcaklıkta numunede n=1 fazı baskın olmakla birlikte n=2 fazının da oluşmaya başladığı görülmektedir ($2\theta=23.2^\circ, 30.8^\circ, 33.2^\circ$ ve 34.9° gibi). 850°C de 72 saat ısıtılmış numuneye ait difraktogramda görüldüğü gibi ısıtma zamanının artmasıyla yeni pikler ortaya çıkmış ve pik şiddetleri de artmıştır. Fakat $2\theta=38.8^\circ$ de CuO 'e ait pik yine aynı kalmıştır. Bu kompozisyonda n=3 fazına ait pik oluşmamıştır.



Şekil 6.36. a) 4:3:3:4 kompozisyonuna ait cam numunenin ve b) 700°C de 48 saat ısıtım işlem görmüş numunenin XRD difraktogramları.

800°C de 48 saat ve 850°C de 72 saat ısıtım tabi tutulmuş numunelere ait XRD difraktogramları sırasıyla şekil 6.37 a-b'de verilmiştir. Bu sıcaklıkta numunede n=1 fazı baskın olmakla birlikte n=2 fazının da oluşmaya başladığı görülmektedir ($2\theta=23.2^\circ, 30.8^\circ, 33.2^\circ$ ve 34.9° gibi). 850°C de 72 saat ısıtılmış numuneye ait difraktogramda görüldüğü gibi ısıtım zamanının artmasıyla yeni pikler ortaya çıkmış ve pik şiddetleri de artmıştır. Fakat $2\theta=38.8^\circ$ de CuO 'e ait pik yine aynı kalmıştır. Bu kompozisyonda n=3 fazına ait pik oluşmamıştır.



Şekil 6.37. a) 4:3:3:4 kompozisyonuna ait 800°C de 48 saat ve b) 850°C de 72 saat ısıtım işlem görmüş numunelerin XRD difraktogramları.

6.3. Elektron Mikroskobu Ölçüm Sonuçları (SEM, TEM ve EDAX)

Mikroskobik ölçümler materyallerde ısıtım işlemleri süresince meydana gelen değişiklikler hakkında (Çekirdeklenme, kristal büyümesi, atomik yüzdelere ve kristal yapı gibi) bize ayrıntılı bilgiler sağlamaktadır. Bu bölümde cam olarak elde edilen numunelerin ısıtım işlemlere tabi tutularak ne gibi değişikliklere uğradığı SEM ve TEM çalışmalarıyla yürütüldü. Ayrıca EDAX analiziyle elementlerin atomik yüzdesi ve numunelerin faz tayinleri yapıldı. Şimdi sırasıyla bu çalışmaları inceleyelim.

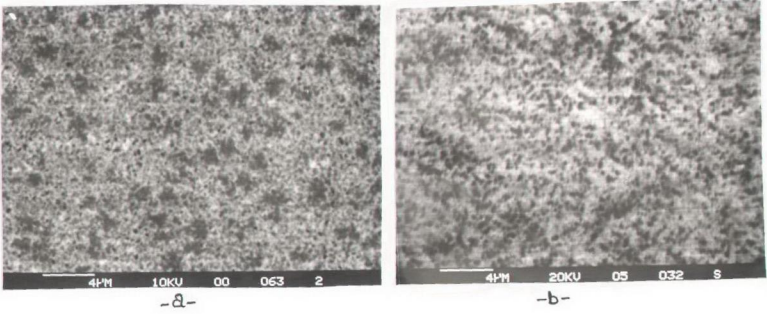
a) $\text{Bi}_3\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$ kompozisyonuna ait elektron mikroskobu gözlemleri

Hızlı soğutulmuş 3:2:2:3 kompozisyona ait cam parça numunenin taramalı elektron mikroskobu (SEM) fotoğrafı şekil 6.38'de gösterilmiştir. Hiçbir kristal ve boşluğun (gözenek) olmaması bu numunenin amorf aynı zamanda yoğun olduğuna işaret etmektedir. Bu cam numune düşük sıcaklıklardan başlanarak yüksek sıcaklıklara kadar farklı zaman periyodlarında ısıtılmalara tabi tutuldu ve bunlara ait SEM, TEM fotoğrafları çekildi.



Şekil 6.38. 3:2:2:3 kompozisyonuna ait hızlı soğutulmuş bir cam numunenin SEM fotoğrafı.

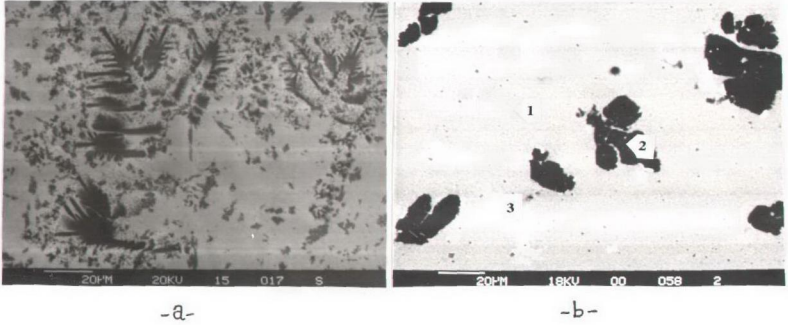
Şekil 6.39 a-b sırasıyla 600°C ve 650°C de 48 saat ısıtılma işlemi görmüş cam numunelerin SEM mikrograflarını göstermektedir. Her iki fotoğrafta da görüldüğü gibi siyah ve gri bölgeler mevcuttur. Gri bölgelerin cam matrisine küçük siyah bölgelerin n=1 fazına ait olduğu EDAX analizi ile tesbit edildi. Homojen bir dağılım göstermeyen bu siyah kristallerin büyüklüklerinin ise sıcaklığın artması ile büyüdüğü gözlemlendi.



Şekil 6.39. a) 600°C de 48 saat ve b) 650°C de 48 saat ısıtılma işlemi görmüş numunelerin SEM fotoğrafları.

700°C ve 750°C de yine 48 saat ısıtılma işlemi görmüş numunelerin SEM fotoğrafları şekil 6.40 a-b'de verilmiştir. 700°C de kristallerin dendritler şeklinde olduğu ve numunenin hala iki faza sahip olduğu görülmektedir. 750°C de ise fotoğrafta beyaz renkte gözükten Bi bakımından zengin faz ortaya çıkmıştır. Numune bu sıcaklıkta faz dönüşümüne uğramaya başlamıştır. 1 numara ile gösterilen bölgenin (SrCa)Cu₂O₃, CaO ve az miktarda Al₄Bi₂O₃, 2 numara ile gösterilen bölgenin CuO ve 3 numara ile gösterilen bölgenin de Bi bakımından zengin fazlara ait olduğu belirlendi.

820°C ve 850°C de 48 saat ısıtılma işlemi görmüş numunelerin SEM fotoğrafları sırasıyla şekil 6.41 a-b'de verilmiştir. Bu numunelere ait fotoğrafların sonuçları düşük sıcaklıklarda elde edilen fotoğraf sonuçlarından çok farklı olduğu görülmektedir. 820°C de iğne şeklinde küçük kristaller meydana gelmiş ve sıcaklığın artması ile 850°C de bu kristaller yaklaşık 8-10 kat daha büyümüştür. Her iki fotoğrafta beyaz, iğne şeklinde görülen kristallerin EDAX analiziyle Bi bakımından zengin (n=2) fazına ait olduğu bulundu (fotoğrafta 1 numara ile gösterilen).

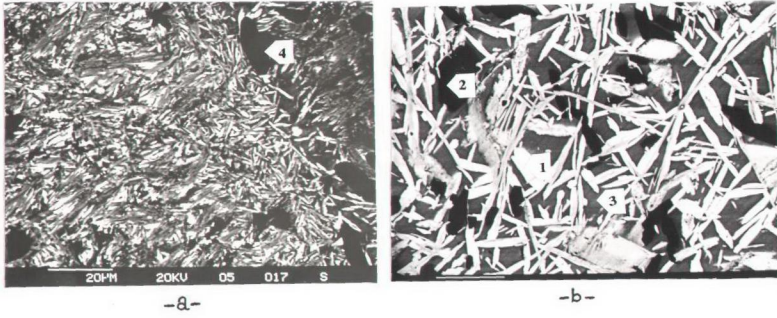


Şekil 6.40. a) 700°C de ve b) 750°C de 48 saat ısıtılma işlemi görmüş numunelerin SEM fotoğrafları.

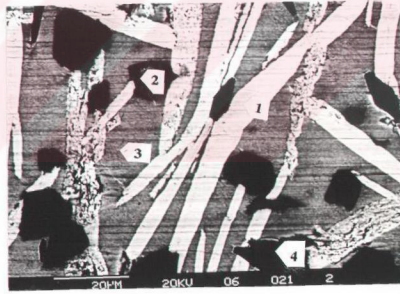
2 nolu bölge yani siyah kısımlar ise Cu bakımından zengin ve 3 nolu gri bölgeler ise ana matrikse karşı gelmektedir. 4 nolu bölgeler de numune parlatma sırasında oluşan boşluklardır. Şekil 6.42, 860°C de 48 saat ısıtılma işlemi görmüş numunenin SEM fotoğrafını göstermektedir. Görüldüğü gibi iğne şeklindeki kristaller bu sıcaklıkta oldukça büyümüştür. 1,2 ve 3 numara ile gösterilen bölgeler ise şekil 6.40-b'deki fotoğrafta gösterilenlerle aynıdır. Beyaz, iğne şeklindeki bu kristallerin n=2 fazına ait olduğu EDAX analizi ile belirlendi.

Yüksek sıcaklıklarda hızlı ısıtılmış ve hızlı soğutulmuş numunelere ait SEM fotoğrafları şekil 6.43'de verilmiştir. 860°C de ısıtılmış fırına cam parça numunelerin aniden konulup 5 dk, 10 dk ve 20 dk ısıtılması sonucu elde edilen SEM fotoğrafları sırasıyla şekil 6.43 a-b-c ile gösterilmiştir. 860°C de 5 dk ısıtılma tabii tutulmuş numuneye ait fotoğrafta görüldüğü gibi kristallenmenin başlangıcında, ortasından bağlanmış buğday demeti şeklinde yönelmiş kristaller meydana gelmiştir.





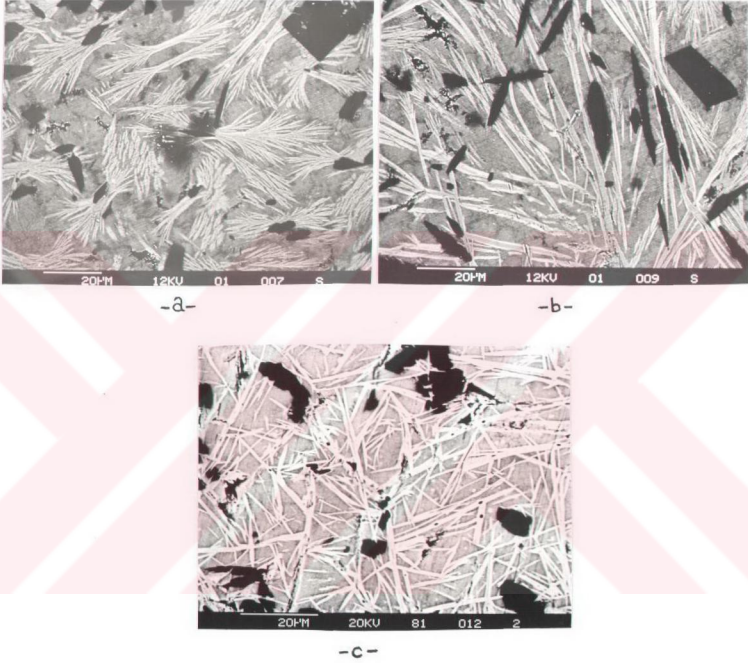
Şekil 6.41. a) 820°C de ve b) 850°C de 48 saat ısıtılma tabi tutulmuş numunelerin SEM fotoğrafları.



Şekil 6. 42. 860°C de 48 saat ısıtılma görmüş numunenin SEM fotoğrafı.

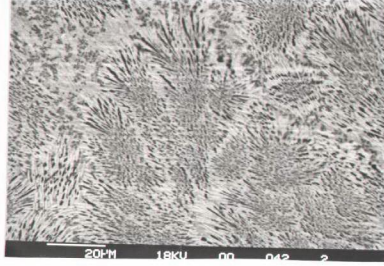
Aynı numunenin yine 860°C de 10 dk ısıtılması sonucunda da benzer kristaller oluşmuş fakat bu bağlı demet şeklindeki kristaller açılmaya başlamıştır. Bu demetlerin

alt kısmında görünen gri bölge ise amorf matrikstir. 860°C de 20 dk ısıtılma işlemi görmüş numuneye ait SEM fotoğrafında görüldüğü gibi iğne şeklinde büyümüş rastgele yönelmiş kristaller meydana gelmiştir. Bu kristallerin de $n=2$ fazına ait olduğu belirlendi.



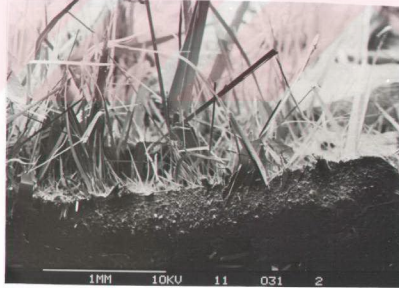
Şekil 6.43. a) 860°C de 5 dk, b) 860°C de 10 dk ve c) 860°C de 20 dk ısıtılma işlemi tabi tutulmuş numunelerin SEM fotoğrafları.

880°C de 24 saat ısıtılmış numunenin SEM fotoğrafı şekil 6.44'de verilmiştir. Bu sıcaklıkta numunenin erimeye başladığı açıkça görülmektedir.



Şekil 6.44. 880⁰C de 24 saat ısıtılmış numunenin SEM fotoğrafı.

860⁰C de 48 saat ısıtılmış ve fırının kapatılması sonucu fırın içinde soğutulmuş bir numunenin yüzeyinde şekil 6.45'de görüldüğü gibi 1-1.5 cm uzunluğunda ince yaprak veya tüy şeklinde kristaller meydana gelmiştir. EDAX analizi sonucunda bu kristallerin n=2 fazına ait oldukları bulundu. Literatürde bazı araştırmacılar da BSCCO kompozisyonuna ait cam parça numunelerin yüksek sıcaklıkta oksijen gazı atmosferinde ısıtılmasına tabi tutulması sonucunda bu tip kristaller elde ettiler (Matsubara ve Yamashita., 1993; Matsubara. vd., 1989).



Şekil 6.45. 860⁰C de 48 saat ısıtılmış cam numunenin yüzeyinde oluşan kristaller.

3:2:2:3 kompozisyonuna ait cam parça ve ısıtılmış numunelerden elde edilen EDAX sonuçları tablo 6.15 ve 6.16'da verilmiştir. Bütün EDAX analizleri

numunelerin 8 farklı bölgesinden nokta veriler alınarak ortalamaları hesaplandı.

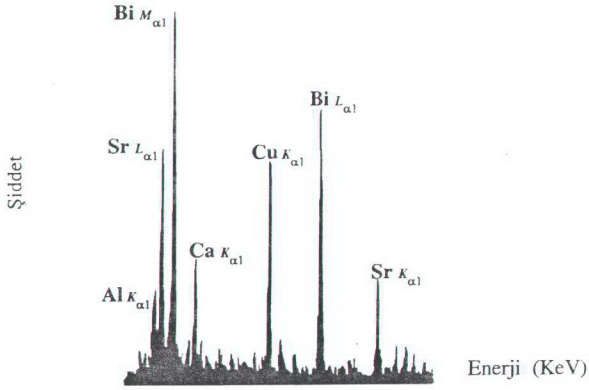
Görüldüğü gibi cam numuneye ait elementlerin atomik yüzdesi eritilmeden önceki elementlerin yüzdesinden biraz farklılık göstermektedir. Bu farklılık Bizmut'un yüksek sıcaklıklarda bir miktar buharlaşması ve eritme sırasında kullanılan alumina (Al_2O_3) kroze ile numunenin reaksiyona girmesinden kaynaklanmaktadır (SrAl_2O_4 , CaAl_2O_4 gibi). 650°C ve 750°C de ısıtılmış numunelerin atomik yüzdesinde ise fazla değişiklikler olmamıştır.

Tablo 6.15. 3:2:2:3 kompozisyonuna ait cam parça numunelerin 650°C ve 750°C de 48 saat ısıtılması sonucu elde edilen EDAX sonuçları.

Elementlerin Atomik Yüzdesi (%)					
	Bi	Sr	Ca	Cu	Al
Cam	26.41	14.41	17.39	34.29	7.49
650°C	26.38	14.46	17.18	34.42	7.55
750°C	25.86	13.94	16.78	35.49	7.93

Şekil 6.41-b ve şekil 6.42'de 1 numara ile gösterilmiş olan beyaz iğne şeklindeki kristallere ait EDAX spektrumu şekil 6.46'de gösterilmiştir. Elementlerin atomik yüzdesi ise Bi:42.18, Sr:22.54, Ca:10.44, Cu:24.67 ve Al:0.06 olarak bulunmuştur.

Tablo 6.16 ise yüksek sıcaklıklarda ısıtılmış numunelere ait (48 saat) EDAX sonuçlarını göstermektedir. Ölçümler yine numunelerin 8 farklı yerlerinden alınarak ortalamaları hesaplanmıştır. Burada dikkati çeken durum, ısıtma sıcaklığının artması ile Al miktarının bir miktar artmasıdır. Diğer elementlerin atomik yüzdesinde ise pek fazla değişiklik olmadığı görülmektedir.

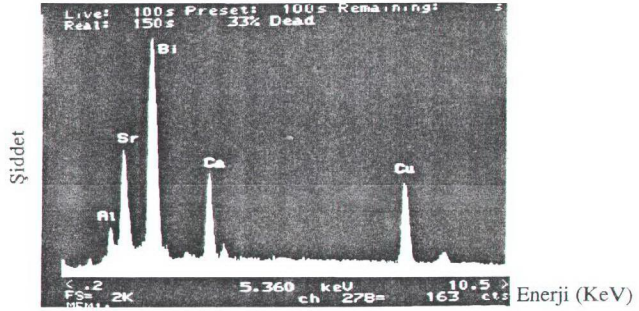


Şekil 6.46. Şekil 6.40 ve 6.41'da 1 numara ile gösterilen beyaz iğne şeklindeki kristale ait EDAX spektrumu.

Tablo 6.16. 820⁰C, 850⁰C ve 860⁰ C de 48 saat ısıtıl işlem görmüş numunelere ait EDAX sonuçları.

Elementlerin Atomik Yüzdesi (%)					
	Bi	Sr	Ca	Cu	Al
820 ⁰ C	26.2	15.3	18.3	30.2	9.8
850 ⁰ C	25.8	14.8	18.6	29.9	10.7
860 ⁰ C	24.3	15.2	19.7	28.7	11.8

Şekil 6.47, 860⁰C de 48 saat ısıtıl işlem görmüş numuneye ait EDAX spektrumunu göstermektedir. Bizmut ve Stronsiyum'a ait olduğu belirlenen ikişer pik sırasıyla $BiM_{\alpha 1}$ - $BiL_{\alpha 1}$ ve $SrL_{\alpha 1}$ - $SrK_{\alpha 1}$ 'e karşı gelmektedir. En şiddetli pik ise $E=2.42$ keV'da ortaya çıkan $BiM_{\alpha 1}$ ışımasıdır.



Şekil 6.47. 860°C de 48 saat ısıtılmış numuneye ait EDAX spektrumu.

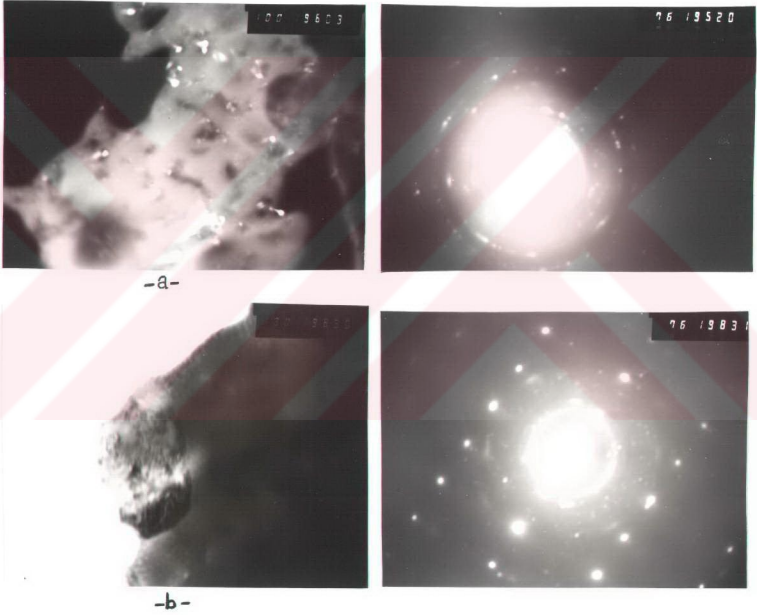
Bu kısımda aynı kompozisyonun (3:2:2:3) TEM sonuçları incelendi. Bunun için önce hızlı soğutulmuş eriyiğin cam olup olmadığına bakıldı. Difraksiyon fotoğrafında geniş bir halkanın meydana gelmesi bu numunenin cam olduğunu göstermektedir.



Şekil 6.48. 3:2:2:3 kompozisyonuna ait hızlı soğutulmuş numunenin TEM difraksiyon fotoğrafı.

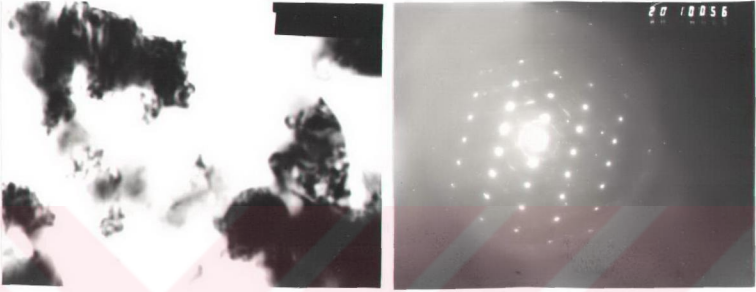
Şekil 6.49 a-b sırasıyla yine bu kompozisyona ait cam numunelerin 525°C ve 650°C de 48 saat ısıtılma tabi tutulması sonucunda elde edilen TEM fotoğraflarını göstermektedir. Bu fotoğrafların bitişiğinde ise bu görüntülere ait difraksiyon desenleri verilmiştir. Şekil 6.49-a'da görüldüğü gibi yarıçapları 1-2Å civarında olan küçük kristaller oluşmuştur.

Difraksiyon deseninde ise numunenin amorf olduğunu gösteren geniş halkanın etrafında bu küçük kristallerden dolayı rastgele dağılmış difraksiyon noktaları mevcuttur. 525°C de numunenin büyük bir kısmının hala amorf olduğu açıkça görülmektedir. Bu sonuç XRD ile uyum içindedir. Sıcaklığın 650°C ye çıkarılması sonucu kristalleşmede meydana gelen değişiklik şekil 6.49-b'de gösterilmiştir. Sıcaklığın artırılması ile kristalleşme miktarının arttığı ve kristal büyüklüğünün 15-20Å civarında olduğu belirlendi. Difraksiyon deseninde hala geniş bir halka olmasına karşılık bir önceki difraksiyon deseninde (şekil 6.49-a) rastgele dağılmış bulunan difraksiyon noktalarının bu numunede bir düzenlenmenin (kristallenmenin) olduğu görülmektedir.



Şekil 6.49. a) 525°C de b) 650°C de 48 saat ısıtış işlem görmüş numunelere ait TEM fotoğrafları ve difraksiyon desenleri.

Şekil 6.50, 750⁰C de 48 saat ısıt işlem görmüş numuneye ait TEM fotoğrafı ve difraksiyon desenini göstermektedir. Fotoğraftan ve buna ait difraksiyon deseninden görüldüğü gibi numunede amorf bölge hemen hemen hiç kalmamış ve kristalleşmenin sonucu olarak da düzgün difraksiyon deseni meydana gelmiştir.

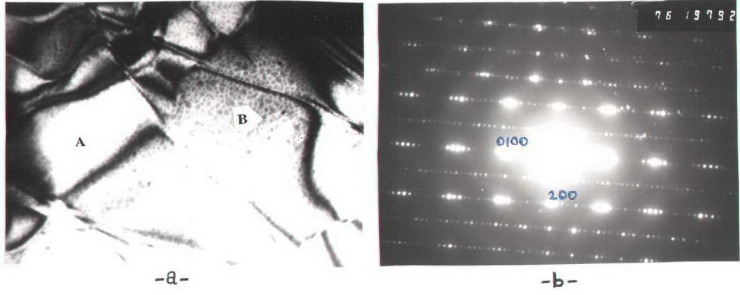


Şekil 6.50. 750⁰C de 48 saat ısıt işlem görmüş numuneye ait TEM fotoğrafı ve difraksiyon deseni.

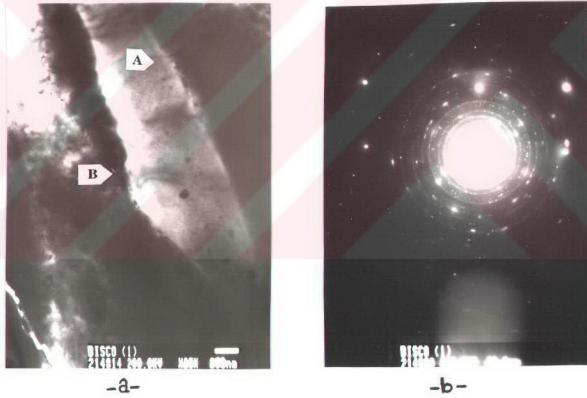
860 ⁰C de 48 saat ısıt işlem görmüş numuneye ait SEM mikrogramında (Şekil 6.45) görülen numunenin yüzeyinde meydana gelen 1.5cm uzunluğundaki kristallerin TEM fotoğrafı da şekil 6.51 da verilmiştir. Bu fotoğraf bir dislokasyon ağını göstermektedir.

BSCCO materyallerde bu tip dislokasyonlar R.Ramesh , Ping Liu ve arkadaşları tarafından da gözlenmiştir (Ramesh, vd., 1990; Liu, vd., 1989). A ile gösterilen bölgeden elde edilen difraksiyon deseni (c-ekseni boyunca alınmış) şekil 6.51-b 'de verilmiştir. Şiddetli noktalara karşı gelen (200 ve 0100) difraksiyon izleri b-ekseni boyunca ana perovskite yansımalarından dolayı meydana gelmiştir.

Benzer difraksiyon desenleri de kaynaklarda bazı araştırmacılar tarafından elde edilmiştir (Matsui, vd., 1988; Nakajima, vd., 1989). EDAX analizi sonucunda numunenin n=2 fazına sahip olduğu bulundu. B ile gösterilen bölgeler ise analiz süresince elektron demetinin oluşturduğu hasarlardır.



Şekil 6.51. a) 860°C de 48 saat ısıtıl işlem görmüş numunenin yüzeyinde meydana gelen kristallere ait TEM mikrografi b) Bu fotoğrafta A ile gösterilen bölgeye ait difraksiyon deseni.



Şekil 6.52. a) 850°C de 5 dk ısıtıl işlem görmüş numuneye ait TEM fotoğrafı b) A ile gösterilen bölgeye ait difraksiyon deseni.

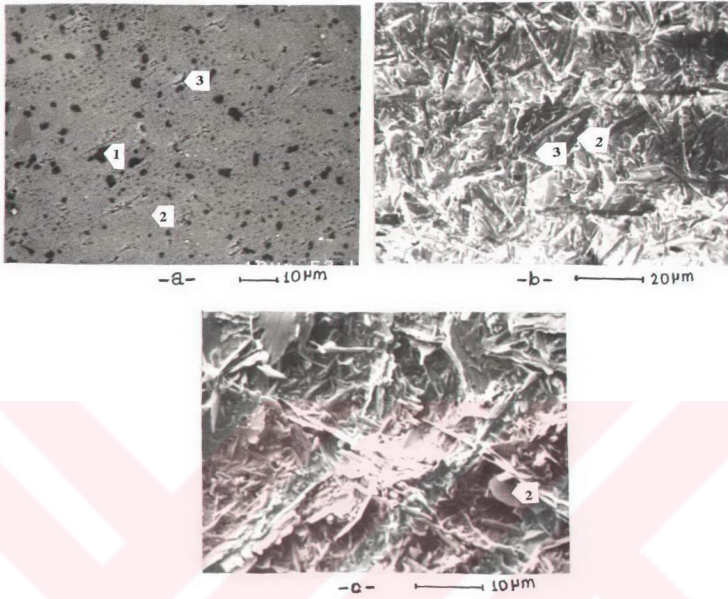
Şekil 6.52-da, 860⁰C de 5 dk ısıt işlem görmüş ve hızlı soğutulmuş numuneye ait TEM mikrografı görülmektedir. A ile gösterilen şerit şeklindeki bölge Ca₂CuO₃ fazına aittir. Bu fotoğraftan elde edilen difraksiyon deseni de şekil 6.52-b'de gösterilmiştir. B ile gösterilen ve Ca₂CuO₃ fazının etrafını saran bölge ise n=1 fazı ve kısmen de amorf faza aittir. Bu bölgeye ait difraksiyon deseni şekil 6.52-c'de gösterilmiştir.

A ve B bölgesine ait elementlerin atomik yüzdeleri aşağıdaki gibidir. Bi:5.1, Sr:6.6, Ca:49.1, Cu:38.9 (A bölgesi). Bi:32.5, Sr:17.8, Ca:9.8, Cu:27.4, Al:1.24 (B bölgesi).

b) Bi₃Pb_{0.5}Sr₂Ca₂Cu₃O_{10+y}, kompozisyonuna ait elektron mikroskobu gözlemleri

Bu kompozisyona ait SEM incelemeleri yüksek sıcaklıkta ısıt işlem görmüş numuneler için yapıldı. Şekil 6.53-a, 840⁰C de 10 dk ısıt işlem görmüş numuneye ait SEM fotoğrafını göstermektedir. 1 numara ile gösterilen bölge CuO, 2 numara ile gösterilen bölge çoğu amorf matrikse ve kısmen kristalleşmeye başlamış n=1 fazına aittir. 3 numara ile gösterilen çok siyah bölgeler ise parlatma süresince oluşan boşluklardır. Şekil 6.53-b'de aynı numunenin 840⁰C de 24 saat ısıt işlem görmesi sonucu elde edilen SEM fotoğrafı görülmektedir. Bu sıcaklıkta CuO fazına ait siyah bölgeler difüzyonla n=1 fazının içine yayılmaya başlamıştır. 2 numara ile gösterilen iğne şeklindeki kristallerin n=2 fazına ve 3 numara ile gösterilen bölgenin de n=1, (Sr,Ca)Cu₂O₃ fazlarına ait olduğu EDAX analizinden bulundu.

Şekil 6.53-c, 840⁰Cde 72 saat ısıt işlem görmüş numunenin SEM fotoğrafını göstermektedir. Bir önceki fotoğrafta (şekil 52-b) görülen iğne şeklindeki kristallerin çoğu bu fotoğrafta yaprak şekline dönüşmüştür. Bu kristallerin de n=2 fazına ait olduğu bulundu.

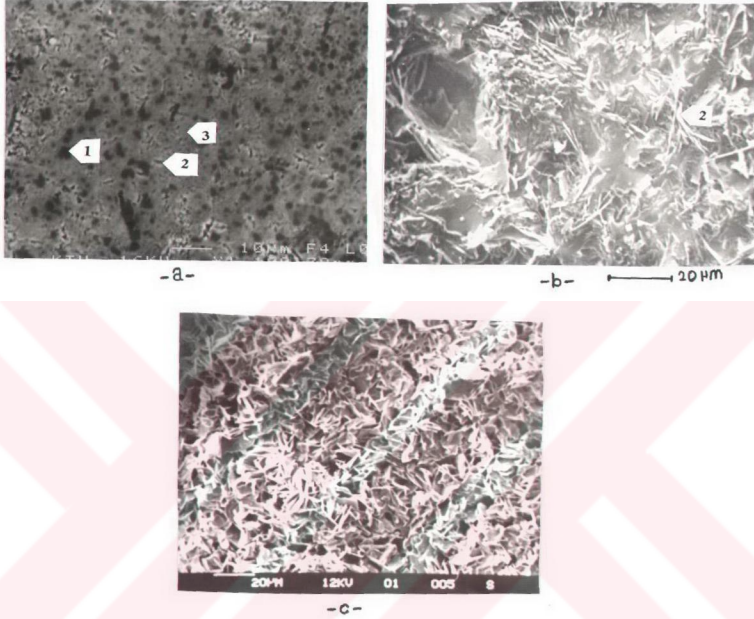


Şekil 6.53. a) 840°C de 10 dk b) 840°C de 24 c) 840°C 72 saat ısıtıl işlem görmüş numunelerin SEM fotoğrafları.

c) $\text{Bi}_3\text{Pb}_{0.3}\text{Ga}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ kompozisyonuna ait elektron mikroskobu gözlemleri

840°C de 10 dk ısıtıl işlem görmüş numuneye ait SEM fotoğrafı şekil 6.54-a'da verilmiştir. 1 numara ile gösterilen siyah bölgeler CuO, 2 numara ile gösterilen açık siyah küçük bölgeler CaAl_4O_7 ve 3 numara ile gösterilen gri bölgeler ise çoğunluğu $(\text{CaSr})_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ ve az miktar da $n=1$ fazına karşı gelmektedir. Fotoğraftan da görüldüğü gibi düzgün bir kristalleşme meydana gelmemiştir. Şekil 6.54-b'de ise aynı numunenin 840°C de fakat 24 saat ısıtıl işleme tabi tutulması sonucu elde edilen SEM fotoğrafı verilmiştir. 2 numara ile gösterilen bölgelerin $n=2$ fazına ait olduğu bulundu. Şekil 6.54-

c'de 840°C de 72 saat ısıt işlem görmüş numuneye ait SEM fotoğrafında yaprak şeklinde oluşmuş kristallerin de $n=2$ fazına ait olduğu tesbit edildi.

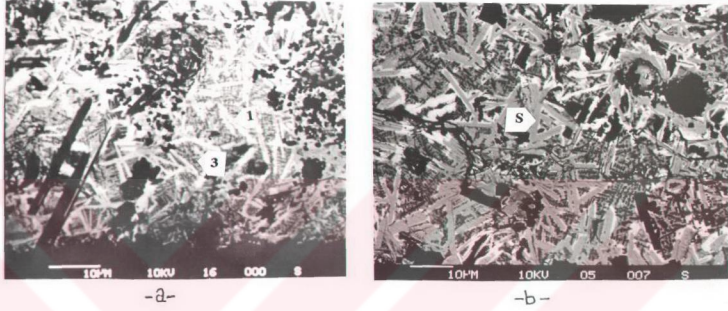


Şekil 6.54. a) 840°C de 10 dk, b) 840°C de 24 saat ve c) 840°C de 72 saat ısıt işlem görmüş numunelere ait SEM fotoğrafları.

d) $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ kompozisyonuna ait elektron mikroskobu gözlemleri

Şekil 6.55 a-b, sırasıyla 2:2:2:3 kompozisyonuna ait cam parça numunelerin 850°C de 24 saat ve 165 saat ısıt işlem görmesi sonucunda elde edilen SEM fotoğraflarını göstermektedir. Dikkat edilirse bu numuneye ait kristalleşme şekli 3:2:2:3 kompozisyonundan elde edilen numunelerin yine yüksek sıcaklıklarda ısıt işleme tabi tutulması sonucu (şekil 6.43-c) elde edilen SEM fotoğrafında görülen kristallere benzemektedir.

Şekil 6.55-a'da meydana gelen iğne şeklindeki kristaller (1 numara ile gösterilen) $n=2$ fazına, siyah bölgeler (2 numara ile gösterilen) CuO ve gri bölgeler (3 numara ile gösterilen) de $n=1$ fazına karşı gelmektedir. Şekil 6.55-b'de ise ısıtılmanın artırılması sonucu $n=2$ fazına ait kristallerin daha da büyüdüğü görülmektedir. Bu süre sonunda $n=3$ fazına ait kristallerin (S ile gösterilen) oluştuğu gözlenmiştir.



Şekil 6.55. 2:2:2:3 kompozisyonuna ait cam parça numunelerin a) 850 °C de 24 saat ve b) 850 °C de 165 saat ısıtılma işlemi sonucu elde edilen SEM fotoğrafları.

6.4. Direnç Ölçüm Sonuçları

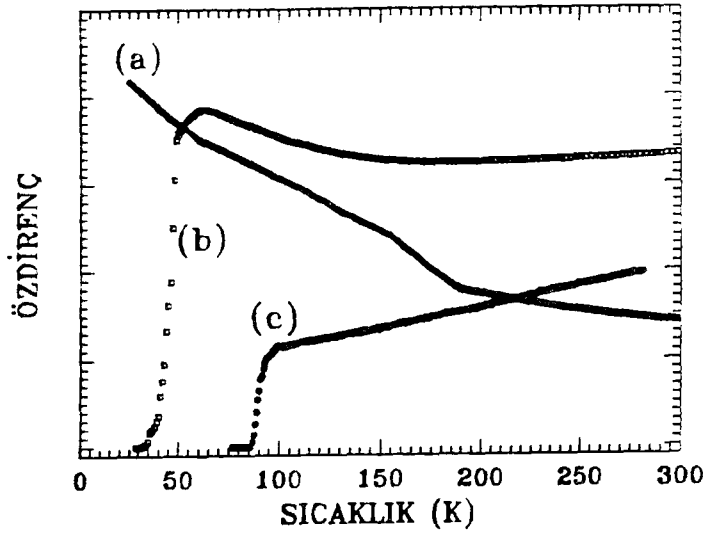
Direnç ölçümleri bölüm 6.9'da belirtildiği gibi standart d.c. dört-bacak metodu kullanılarak yürütüldü. Bu kontaklar yüksek iletkenliğe sahip gümüş boya ile parça numunelerin yüzeyine en az temas sağlayacak şekilde yapıldı. Tablo 6.17; 3:2:2:3, 3:0.5:2:2:3, 3:0.3:0.3:2:2:3, 2:2:2:3 ve 4:3:3:4 başlangıç kompozisyonlarına ait yaklaşık 1cm² civarında cam parça ve farklı sıcaklıklarda ısıtılma işlemi tabi tutulmuş numunelerin oda sıcaklığında ölçülmüş direnç değerlerini göstermektedir. Görüldüğü gibi cam numunelerin direnç değerleri MΩ. mertebesinde iken aynı numunelerin ısıtılma işlemi tabi tutulması sonucu bu değerler birkaç ohm'a kadar düşmüştür.

Tablo 6.17. 3:2:2:3, 3:0.5:2:2:3, 3:0.3:0.3:2:2:3, 2:2:2:3 ve 4:3:3:4 başlangıç kompozisyonu ve bu kompozisyonlara ait farklı sıcaklıklarda ısıtılma tabi tutulmuş numunelerin oda sıcaklığındaki direnç ölçüm sonuçları.

Isıl İşlem Görmemiş Numune	Direnç(M. Ω)	Isıl İşlem Görmüş Numune	Direnç(Ω)
3:2:2:3	20	860 ⁰ C de 240saat	30
3:0.5:2:2:2:3	6	840 ⁰ C de 72 saat	45
3:0.3:0.3:2:2:3	13	840 ⁰ C de 72 saat	72
2:2:2:3	10	850 ⁰ C de 165saat	6
4:3:3:4	14	860 ⁰ C de 72 saat	48

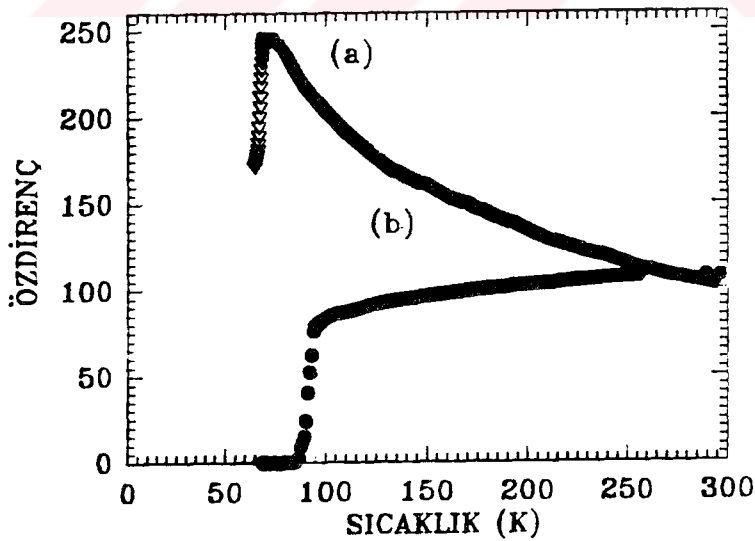
Şekil 6.56 a-b-c de sırasıyla 3:2:2:3 kompozisyonuna ait numunelerin 860⁰C de 10 dk, 72 saat ve 165 saat ısıtılma işlem görmesi sonucu elde edilen öz direnç-sıcaklık (ρ -T) eğrileri verilmiştir. Kısa süreli işlem görmüş numuneye ait ρ -T eğrisi süperiletken özellik değil yarı iletken özellik göstermektedir (Şekil 6.56-a). 72 saat ısıtılma işlem görmüş numune ise n=1 ve n=2 fazlarını içeren süperiletken özellik göstermiştir. Geçiş sıcaklığı $T_c=65$ K başlamış ve $T_c(0)=30$ K de sona ermiştir (Şekil 6.56-b). Uzun süreli ısıtılma işlem tabi tutulmuş numunenin ρ -T grafiğinde geçiş sıcaklığı $T_c=98$ K de başladı ve keskin bir şekilde azalarak $T_c(0)=87$ K de sıfır direnç elde edildi (Şekil 6.56-c). Bu ise n=2 fazının baskın olduğunu göstermektedir.

BSCCO sisteminde 3:2:2:3 kompozisyonuna kurşun ilave edilmesiyle hazırlanmış ve farklı sıcaklıkta, farklı zaman aralıklarında ısıtılma işlem görmüş numunelerin ρ -T eğrileri şekil 6.57 a-b’de gösterilmiştir. 840⁰C de 10 dk ısıtılma işlem görmüş numuneye ait ρ -T eğrisinden (şekil 6.57-a) görüldüğü gibi numune bu kısa ısıtılma işlem sonunda süperiletken özellik değil yarı iletken özellik göstermektedir. Artık direncin oluşması ise numunede safsızlık miktarının fazlalığını göstermektedir.



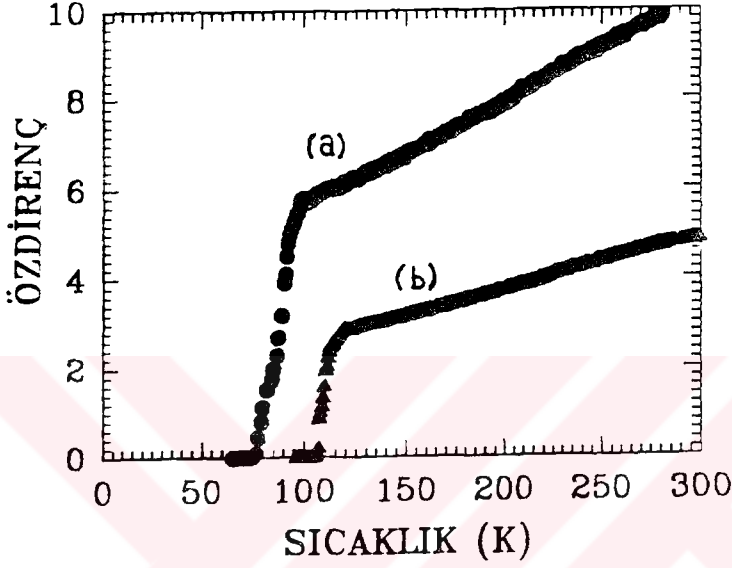
Şekil. 6.56. 3:2:2:3 kompozisyonuna ait a) 860⁰C de 10 dk b) 860⁰C de 72 saat c) 860⁰C de 165 saat ısıtım işlem görmüş numunelerin ait özdirenç-sıcaklık (ρ -T) eğrileri.

Uzun süreli ısıtım işlem uygulanmadığından yüksek sıcaklık fazı için gerekli reaksiyonlar gerçekleşmemiştir. Şekil 6.57-b'de yine 840⁰C de 72 saat ısıtım işlem görmüş numunenin ρ -T eğrisinden görüldüğü gibi geçiş sıcaklığı $T_c(b)=95K$ 'de başlamış ve $T_c(0)=84K$ 'de sıfır direnç meydana gelmiştir.



Şekil 6.57. 3:0.5:2:2:3 kompozisyonuna ait numunelerin a) 840⁰C de 10 dk ve b) 840⁰C de 72 saat ısıtım işlem görmesi sonucu elde edilen ρ -T eğrileri.

3:0.3:0.3:2:2:3 kompozisyonuna ait ρ -T eğrisinde geçiş sıcaklığı $T_c=92\text{K}$ de başladı ve yavaş bir şekilde azalarak $T_c(0)=73\text{K}$ de sona ermiştir (Şekil 6.58-a). $n=3$ süperiletken fazının varlığı ise şekil 6.58-b'de görülmektedir. Bu numuneye ait geçiş sıcaklığı $T_c=110\text{K}$ den başladı ve $T_c(0)=103\text{K}$ de sıfır direnç elde edilmiştir.



Şekil 6.58 a) 3:0.3;0.3:2:2:3 kompozisyonuna ait numunenin 840°C de 72 saat b) 2:2:2:3 kompozisyonuna ait numunenin 860°C de 165 saat ısıtılma tabi tutulması sonucu elde edilen ρ -T eğrileri.

7. SONUÇ VE TARTIŞMA

BSCCO sisteminde $\text{Bi}_3\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$, $\text{Bi}_4\text{Sr}_3\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12+y}$, $\text{Bi}_3\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ ve $\text{Bi}_3\text{Pb}_{0.3}\text{Ga}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ kompozisyonları sıvı halden ani soğutma yöntemi kullanılarak cam numuneler elde edildi. Daha sonra bu cam numuneler (toz ve parça) farklı sıcaklıklarda farklı zaman periyodlarında ısıtma işlemine tabi tutularak cam-seramik süperiletken veya süperiletken olmayan numuneler elde edildi. Numunelerin analizi için termal özellikler, X-ışınları difraktogramları, taramalı ve geçirmeli elektron mikroskobu ve direnç ölçümleri yapıldı ve bulunan sonuçlar aşağıdaki gibi birbirleri ile ve kaynaklarla karşılaştırıldı.

7.1 Termal Analiz Sonuçları

3:2:2:3 kompozisyonuna ait cam parça ve toz numunelerin farklı ısıtma oranları takip edilerek elde edilen DTA sonuçları tablo 6.1 de verilmiştir. Ayrıca bu kompozisyona ait ısıtma oranı $10^\circ\text{C}/\text{dk}$ olarak alınmış cam parça ve toz numuneye ait DTA eğrileri de şekil 6.1 de gösterilmiştir. Tablo 6.1 ve şekil 6.1 den görüldüğü gibi pik şiddetleri ve konumları ısıtma hızlarına bağlı olarak değişmektedir. Çünkü ısıtma oranının yavaş olması çekirdeklenme yerlerinin sayısını artırdığından pik maksimumunun daha düşük sıcaklıklarda ortaya çıktığı görüldü.

Parça numuneye ait kristalleşme pik sıcaklıkları (T_x) toz numuneye ait kristalleşme pik sıcaklıklarından daha büyüktür. Bu durum şekil 6.1 de görülmektedir. Buradan toz numunelerin daha düşük sıcaklıklarda kristalleşmeye başladığı söylenebilir. Fakat parça numuneye ait kristalleşme pikinin şiddetli ve keskin olması buna rağmen toz numuneye ait kristalleşme pikinin buna oranla daha az şiddetli ve geniş olması parça numunelerde kristalleşme kesrinin daha yüksek olduğunu göstermektedir. Bu sonuç numunede yüzey kristalleşmesinin baskın olduğunu ortaya çıkarmaktadır. Şekil 6.1 de meydana gelen ilk ekzotermik pik $n=1$ fazına ikinci ekzotermik pik $n=2$ fazına endotermik pikler ise safsızlık fazlarının oluşmasına karşılık gelmektedir. Her iki eğride (parça ve toz) ortaya çıkan son endotermik pik bu numunelerin erime sıcaklıklarının başlangıcını göstermektedir. Bu erime kısmi erime olup numunelerin yüzeyinde başlamaktadır. Tablo 6.2 de verilen parça ve toz numuneye ait entalpi değerleri

karşılaştırıldığında toz numunelerin dönüşüm entalpisinin parça numunelerin dönüşüm entalpisinden yüksek çıktığı bulunmuştur. Bu durum, numune toz haline getirilirken malzemeye aktarılan deformasyon ve zorlanma enerjilerinden kaynaklandığı kanaatine varılmıştır.

Camlarda kristalleşme ve geçiş sıcaklığı arasındaki fark camların termal kararlılığını gösterir ki bu aynı zamanda soğutma hızına (camlaşma) bağlıdır (Mahedevan., 1986). Bu fark ne kadar büyükse kararlılık o derece yüksektir. Buna göre deneyler süresince farklı kompozisyonlardan elde edilen cam numunelere ait kristalleşme ve geçiş sıcaklığı arasındaki farklar tablo 7.1 de verilmiştir. Tablodaki bu değerler ısıtma hızları 10^0C/dk olarak takip edilen DSC değerlerinden alınmıştır.

Tablo 7.1 Hazırlanan farklı kompozisyonlardan elde edilen cam numunelere ait kristalleşme ve geçiş sıcaklığı arasındaki farklar.

Kompozisyon	Geçiş Sıcaklığı, T_g	Kris. Sıcaklığı, T_x	$\Delta T = T_x - T_g$
3:2:2:3	411	481	70
3:0.5:2:2:3	398	478	80
3:0.3:0.3:2:2:3	393	489	96
2:2:2:3	405	475	75
4:3:3:4	406	472	66

Tablodan görüldüğü gibi en yüksek sıcaklık farkı 3:0.3:0.3:2:2:3 kompozisyonuna ait numunelerden elde edildiğinden en kararlı cam numune bu kompozisyonudur. Bunun sebebi ise bu kompozisyona cam yapıcı olarak PbO ve Ga_2O_3 'ün ilave edilmesidir.

Bu kompozisyonda kristalleşme öteki kompozisyonlara oranla daha geç başlamakta, en erken kristalleşme ise en yüksek geçiş sıcaklığına sahip olan 2:2:2:3 kompozisyonuna ait numunelerde başlamaktadır.

İzotermal olmayan DSC sonuçları ile farklı üç yöntem kullanılarak kristalleşme için gerekli aktivasyon enerji değerleri hesaplanarak tablo 7.2 de verilmiştir. Verilen bu değerler Kissinger modeline göre hesaplanmış değerlerdir.

Tablo 7.2 Kissinger modeline göre hesaplanan ortalama aktivasyon enerji değerleri.

Kompozisyon		Aktivasyon Enerjisi, E_a (kJ/mol)
3:2:2:3	(parça)	352.37
3:0.5:2:2:3	(parça)	188.9
3:0.3:0.3:2:2:3	(toz)	15998
2:2:2:3	(parça)	336.46
4:3:3:4	(toz)	371.5

Aktivasyon enerjisinin yüksek olması o numunede var olan fazın karalılık derecesini gösterir (Mhedevan., 1986). Buna göre en büyük aktivasyon enerjisine sahip olan 4:3:3:4, 3:2:2:3 ve 2:2:2:3 kompozisyonları ötekilere göre daha kararlıdır. Ayrıca 3:2:2:3 kompozisyonuna ait parça ve toz numuneler için hesaplanan aktivasyon enerji değerlerine baktığımızda (Tablo 6.3) parça numuneler için bu değer toz numunelere ait hesaplanan değerden daha fazla olduğu görülmektedir. Bu sonuç numunede yüzey çekirdeklenmesinin daha baskın olduğunu gösterir.

Termogravimetrik analiz sonucu gösterdi ki hazırlanan tüm kompozisyonlarda; ısıtma hızına, numunenin şekline (toz veya parça) ve atmosfere bağlı olarak bir kütle artışı meydana gelmiştir. Bu kütle artışı genellikle numunede bulunan oksijen almaya meyilli elementlerin bulunmasındandır. Maksimum kütle artışı %2.16 ile 3:2:2:3 kompozisyonuna ait numunede olmuştur (Şekil 6.13) Parça ve toz numunelerin oksijen soğurması yüzey alanının farklılığından dolayı aynı değildir. Toz numunenin oksijen soğurması %1.98 iken parça numune için bu değer %1.45 dir (Şekil 6.7 ve 6.8). Ayrıca toz numune için oksijen soğurması 385⁰C de başlarken parça numune 656⁰C de oksijen soğurmaya başlamıştır fakat her iki numune de 815⁰C de bu olay sona ermiştir.

Hemen hemen bütün numunelerin TGA eğrisinde gözlenen ortak özellik ise en hızlı oksijen soğurmasının 750⁰C de meydana gelmesidir. Bu sıcaklık ise numunelerin n=1 fazından n=2 fazına dönüşmeye başladığı sıcaklığa yakın bir değerdir. Atmosfer etkisinin oksijen soğurmasını nasıl değiştirdiğini şekil 6.13 de 3:2:2:3 kompozisyonuna ait parça numunenin azot gazı atmosferinde 20 ml/dk basınç altında alınmış TGA eğrisinden görmek mümkündür. Aynı numunenin normal atmosfer altında kütle artışı %2.16 iken azot atmosferinde bu artış %1.35 dir. Bunun sebebi ise, azot'un oksijenin numuneye girmesini engellemesinden dolayıdır.

7.2 X-ışınları Difraksiyonu Sonuçları

Bu çalışma süresince hazırlanan bütün kompozisyonların hızlı soğutulmaları sonucunda elde edilen numunelerin cam olup olmadığı XRD difraktogramlarına bakılarak belirlendi. Atomların düzensiz dizilişinden dolayı XRD difraktogramlarında $2\theta=30^0$ civarında geniş bir pikin meydana gelmesi bu numunelerin cam olduğunu göstermektedir. Kristalleşme işleminin tam olarak anlaşılması için numuneler düşük sıcaklıklardan başlanarak farklı zaman aralıklarında ısıtılma tabi tutuldu. 3:2:2:3 kompozisyonuna ait numunelerin düşük sıcaklık bölgesinde 500-700⁰C de ısıtılma tabi tutulması sonucu amorf matritten ilk olarak n=1 fazı (2201) oluşmuştur. Daha sonra yüksek sıcaklıklarda 820-860⁰C de birkaç gün ısıtılma işlemi görmüş numunelerde n=1 fazına Kalsiyum ve Bakır'ın difüzyonu ile n=2 fazı meydana gelmiştir. Bu iki faz arasındaki reaksiyon aşağıdaki gibidir.



n=1 ve n=2 fazına ait birim hücre parametreleri de sırası ile $a=b=3.79\text{\AA}$, $c=24\text{\AA}$, $a=b=3.81\text{\AA}$ ve $c=30.6\text{\AA}$ olarak bulunmuştur. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda (860⁰C de) kısa zaman aralıkları için (20dk-1saat) ısıtılma işlemi görmüş numunelerde ise ötektik kristalleşme gözlenmiştir.

Amorf yapı termodinamik bakımdan yarıkaraklı olduğundan yüksek sıcaklıklara çıkıldığında kristalleşir. Bu kristalleşme farklı reaksiyonlarla olabilir. Eğer amorf yapı

tek faz olarak kristalleşmişse bu olay polimorf kristalleşme olarak adlandırılır. Bununla birlikte birçok durumda kirstalleşme birkaç fazın ortak olarak çekirdeklenme ve büyümesi ile meydana gelir. 3:2:2:3 kompozisyonunda da Ca_2CuO_3 ve 2212 fazları yüksek sıcaklıklarda bu tür bir kristalleşme sonucu oluşmuşlardır. $n=3$ fazı bu kompozisyonunda elde edilememiştir.

3:2:2:3 kompozisyonuna PbO ilave edilmesi sonucu düşük sıcaklık bölgesinde yine ilk olarak $n=1$ fazı meydana gelmiştir. Yüksek sıcaklıklarda ise $n=2$ fazı elde edilmesine rağmen $n=3$ fazı elde edilememiştir. Bunun sebebi ancak şu şekilde değerlendirilebilir: Dış elektron dağılımları birbirine benzer olan Pb ve Bi ($6s^26p^0$), Pb^{+2} ve Bi^{+3} oksidasyonunda her iki atom kolayca birleşebilir. Yüksek değerlikli Pb^{+2} 'nin iyonik yarıçapı $1.20\text{\AA}$ ve Bi^{+3} 'ün iyonik yarıçapı ise $0.96\text{\AA}$ dur. Yapıda Pb^{+2} ile Bi^{+3} 'ün yerdeğiştirmesi kristal yapının bozulmasına sepeb olur. $n=3$ fazının oluşmamasının sebeplerinden birisi bu olabilir. $n=2$ fazına ait birim hücre parametreleri $a=b=5.4$ ve $c=30.8\text{\AA}$ olarak bulunmuştur. PbO 'in ilave edilmesi ile a ve c-eksenlerinde bir artma meydana gelmiştir. $n=3$ fazının oluşmamasına etki eden ikinci bir faktör ise, yapıda bulunan fazla Bi oranı ($n=3$ de Bi_2 iken bu kompozisyonunda Bi_3 dür) camlaşmayı artırmakta fakat buna paralel olarak ta yapının dengesini bozmaktadır. En azından Bi-O bağ koordinasyonunun paylaşım oranı artacaktır.

$\text{Bi}_3\text{Pb}_{0.3}\text{Ga}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ kompozisyonuna ait XRD difraktogram analizlerinden elde edilen sonuçları da şöyle sıralanabilir. Düşük sıcaklık bölgesinde birçok safsızlık pikinin yanında $n=1$ fazı oluşmuştur. Yüksek sıcaklıklarda $n=2$ fazı ile birlikte diğer numunelere göre safsızlık piklerinin daha fazla olduğu görüldü. Bunun sebebi yeterli ve homojen difüzyon olmamasındandır. Çünkü Ga^{+3} durumunda iyon yarıçapı $0.62\text{\AA}$ dur. Bu durum yapının bağ koordinasyonunu değiştirdiğinden dolayı oluşan safsızlıklar $n=3$ fazının oluşmasına kısmen de olsa etki etmiştir.

2:2:2:3 kompozisyonuna ait XRD difraktogram sonuçları gösterdi ki $n=1$ fazı bundan önceki kompozisyonlarda olduğu gibi düşük sıcaklık bölgesinde ($500-700^\circ\text{C}$) değil 800°C civarında oluşmuştur. $n=2$ fazı 850°C de 48 saat ısıtılma işlemi görmüş numunede meydana gelmiştir. $n=3$ fazı ise numunenin yine 850°C de fakat 165 saat ısıtılma işlem görmesi sonucu ortaya çıkmıştır. Bu fazın da $n=2$ fazı gibi doğrudan amorf matriksten kristalleşerek oluşmayacağını göstermektedir. $n=3$ fazının yüksek sıcaklıklarda Ca ve Cu'ın $n=2$ fazına uzun süre diffüz etmesi sonucu olduğu ortaya çıkmaktadır. Difüzyon sonucunda birim hücredeki CuO ve CaO düzlemlerinin sayısı bir

kat daha artar. Bunun sonucunda süperiletkenlik geçiş sıcaklığı T_c de artar. Bu kompozisyona ait birim hücre parametreleri de $a=b=5.4$ ve $c=37.4\text{\AA}$ olarak hesaplanmıştır. Görüldüğü gibi birim hücrede c-ekseni boyunca CuO ve CaO düzlemlerinin yerleşmesi sonucu $c=37.4\text{\AA}$ 'a kadar artmıştır. İlk pikin $2\theta=4.7^\circ$ de elde edilmesi bu numunenin $n=3$ fazına sahip olduğunu gösterir.

4:3:3:4 kompozisyonuna ait XRD difraktogram sonuçları 3:2:2:3 kompozisyonuna ait difraktogram sonuçları ile benzer özellik göstermektedir. Bizmut ve Bakır'ca zengin olan bu kompozisyonda $n=2$ fazı 850°C de 72 saat ısıtım işlem görmüş numunede oluşmasına rağmen bu sıcaklıkta ve sürede $n=3$ fazı oluşmamıştır. Bu durum ise bize Bi'un 2 den fazla (%20) olması durumunda elektriksel koordinasyonun bozulacağını ve yüksek sıcaklık süperiletken fazının elde edilemeyeceğini gösterir.

7.3 Elektron Mikroskobu Sonuçları

Hazırlanan numunelerin (ısıtım işlem görmüş veya görmemiş) taramalı ve geçirmeli elektron mikroskobu (SEM ve TEM) analizi ile elde edilen sonuçlar karşılaştırılırsa; Şekil 6.38 de 3:2:2:3 kompozisyonuna ait SEM fotoğrafında görüldüğü gibi hiçbir kristalin olmaması ayrıca şekil 6.48 de yine bu kompozisyona ait TEM fotoğrafında geniş bir halkanın meydana gelmesi numunenin amorf olduğunu göstermektedir bu sonuç XRD ile uyum içindedir. Düşük sıcaklık bölgesinden başlayarak sıcaklığın artırılması ile numune yüzeyinde oluşan kristallerin büyüklüğünün ve hacim kesrinin arttığı ve yüksek sıcaklıklarda yeni fazların oluştuğu görülmüştür. Şekil 6.41-a SEM fotoğrafında beyaz iğne şeklinde görülen $n=2$ fazına ait olan kristaller sıcaklık ve zamanın artırılması sonucu şekil 6.42 SEM mikrografında görülen büyüklüğe ulaşmıştır.

Yüksek sıcaklıkta kısa sürede ısıtım işlem görmüş numuneye ait SEM fotoğrafında görüldüğü gibi (Şekil 6.43-a) yüzeyde homojen olmayan çekirdeklenme sonucu büyüyen kristaller ısıtım süresinin artırılması ile büyümüş ve süperiletkenlikten sorumlu $n=2$ fazına ait kristallere dönüşmüştür (Şekil 6.43-b-c). Burada iki faz aynı anda oluşmuştur. Elde edilen TEM sonuçları da XRD ve SEM sonuçlarını doğrulamaktadır. Şöyleki: Şekil 6.49a-b ve şekil 6.50 deki TEM fotoğrafında görüldüğü gibi sıcaklığın artırılması sonucu kristal büyüklükleri $2\text{\AA}$ 'dan $20\text{\AA}$ 'a kadar büyümüştür. Şekil 6.51-b TEM fotoğrafında görülen elektron kırınım deseni $n=2$ fazına ait süperiletken yapıyı temsil etmektedir.

EDAX analiz sonuçları ile faz analizleri yapılarak $n=1$, $n=2$, $n=3$ ve diğer safsızlık fazları belirlendi. Numunelerin alümina kab içinde eritilmesi ve alümina plaka üzerinde ısıtma işlemleri süresince numuneye bir miktar alüminyum oksit karıştığı tesbit edilmiştir (Tablo 6.16).

3:2:2:3 kompozisyonuna PbO ve Ga_2O_3 ilave edilerek hazırlanan kompozisyonlara ait numunelerin yüksek sıcaklıkta ısıtma işlem görmesi sonucu elde edilen SEM görüntüleri şekil 6.53 ve 6.54 de verilmiştir. Buna göre bu kompozisyonların kristalleşmesi öteki numunelerden (3:2:2:3 ve 2:2:2:3) farklıdır. Kısa süreli ısıtma işlem görmüş numunelerde amorf matriksin fazlalığı dikkat çekmektedir. 24 saat ısıtma işlem görmüş 3:0.5:2:2:3 kompozisyonuna ait numunenin SEM fotoğrafında iğne şeklinde olan kristaller aynı numunenin 72 saat ısıtma işlem görmesi sonunda çoğu yaprak şekline dönüşmüştür. Bu kristallerin de $n=2$ fazına ait oldukları bulundu. 3:0.3:0.3:2:2:3 kompozisyonu da buna benzer bir kristalleşme göstermiştir.

2:2:2:3 kompozisyonuna ait SEM fotoğrafında ise $n=1$, $n=2$ ve $n=3$ fazına ait kristallerin varlığı tespit edildi (Şekil 6.55 a-b). Bu kompozisyonun yüksek sıcaklıklarda kristalleşme şekli 3:2:2:3 kompozisyonu ile benzerdir. Burada $n=3$ fazının hemen etrafında $n=2$ fazının olması daha önce ifade edildiği gibi bu fazın $n=2$ 'ye difüzyonu sonucu oluştuğu görüşünü desteklemektedir.

Genel olarak söylenecek olursa, (tüm kompozisyonlar için) düşük sıcaklıkta kısa veya uzun süreli ısıtma işlemlerinde yapıdaki süperiletkenlik fazların oluşmasına doğrudan etkili olan difüzyon olayının yetersiz kaldığı, hatta tam olarak başlamadığı, yüksek sıcaklıkta fakat kısa süreli ısıtma işlemlerinde de keza aynı olayın olduğu fakat uzun süreli yüksek sıcaklık ısıtma işlemlerinin yüksek sıcaklık süperiletken faz oluşumunu sağlayacak difüzyon mekanizmasının kurulmasına yardımcı olduğu sonucunu ortaya çıkarmıştır. Ancak stokiometrik dengesizlik difüzyon sonucu oluşacak fazları da doğrudan etkilediğinden saf $n=3$ fazına ulaşamamıştır. Dolayısıyla katkı bileşiği ne olursa olsun eğer BSCCO sisteminde Bi oranı % 20'nin üzerinde olacak olursa $n=3$ fazının cam-seramik yöntemi ile oluşması mümkün görülmemektedir.

7.4 Direnç Ölçüm Sonuçları

Yüksek sıcaklıklarda farklı zaman periyodlarında ısıtılma tabi tutulmuş numunelerin dört-bacak metodu kullanılarak ölçülen direnç sonuçlarına bakıldığında BSCCO sisteminde sadece 2:2:2:3 kompozisyonuna ait numunelerin uzun süre tavlama sonucunda en yüksek geçiş sıcaklığının elde edildiği sonucuna ulaşılmıştır.

3:2:2:3 ve 3:0.5:2:2:3 kompozisyonlarına ait numunelerin yüksek sıcaklıkta kısa süre ısıtılma görmesi sonucunda, numunelerin yarı iletken özellik gösterdiği bulunmuştur. BSCCO sistemine Ga_2O_3 'ün ilave edilmesi geçiş sıcaklığının düşmesine sebep olmuştur. Ölçümler sonucunda; yetersiz difüzyon sonucu elektriksel süperiletimi destekleyici fazların yapıda olmaması elde edilen cam-seramik süperiletken malzemenin elektriksel iletimini de doğrudan etkilemiştir. Öyleki, yapıda elektriksel koordinasyonun bozulduğu durumlarda (yetersiz faz oluşumu) ideal yarı iletken durumlara bile rastlanmıştır. Dolayısıyla; böyle bir sistemde yüksek sıcaklık süperiletken faz elde edilmek isteniyorsa

- a) İdeal kompozisyon dışına çıkılmamalı ki, elektriksel koordinasyon sağlansın.
- b) İdeal ısıtılma işlemleri takip edilmeli ki, homojen difüzyon gerçekleşsin ve numune tek fazlı sisteme ulaşabilsin.

8. İLERİ ÇALIŞMALAR İÇİN ÖNERİLER

Bu çalışmanın ışığı altında aşağıdaki çalışmaların da yapılabileceği önerilebilir.

- a) Çalışma süresince numunelerin eritilip hızlı soğutulması sonucu cam elde edildiği görüldü. Buna bağlı olarak, dizayn edilecek yeni döküm fırınları ile değişik şekillerde (çubuk, fiber gibi) cam-seramik numuneler hazırlanabilir.
- b) BSCCO sisteminde farklı başlangıç kompozisyonları hazırlanıp bu sisteme farklı elementler (Zn, Cd, Fe ve Ni gibi) ilave edilerek bunların süperiletkenliğe katkıları incelenebilir.
- c) Yüksek çözme gücüne sahip geçirmeli elektron mikroskobu (high-resolution TEM) kullanılarak numunede oluşan yapı hakkında ayrıntılı bilgiler elde edilebilir.
- d) Bu çalışma süresince hazırlanan numunelerin veya hazırlanacak yeni numunelerin manyetik özellikleri, termal iletkenlik ve kritik akım yoğunlukları ölçülebilir.
- e) Farklı gaz atmosferi altında yüksek basınçlarda tavlamaaların etkisi incelenebilir.
- d) Teknolojide kullanılmaya elverişli ince ve kalın süperiletken film üretimi gerçekleştirilebilir.

9. KAYNAKLAR

- ALLEGIER, C., JCHILLING, J.S. ve AMBERGER, E.,** (1987). Effect of nominal composition on the superconductivity in $\text{La}_2\text{CuO}_{4-y}$. **Phys. Rev**, B35, 8791-8793.
- AOKI, A.,** (1990). Preperation of High-Quality BiPbSrCaCuO Oxide precursor by the Citrate Gel Process. **Jpn. J. of Apply. Phys**, 29, 2, 270-272.
- ASAKA, T., OKAZAWA, Y., HIRAYAMA, T. ve TACHIKAWA, K.,** (1990), Synthesis of Bi-Base High- T_c Oxide Superconductors through an Organic Acid Salt Thermal Decomposition process. **Jpn. J. of Apply. Phys**, 29, 2, 280-283.
- AUGISS, J.A, ve BENNETT, J.D.,** (1978). Calculation of the Avrami Parameters for Heterogeneous Solid State Reactions using a Modification of the Kissenger Method. **J. Thermal. Anal**, 13, 2, 283-292.
- AVRAMI, M.,** (1939). Kinetics of Phase Changes. 1. General Theory. **J. Chem. Pphys**, 7, 12, 1103-1112.
- BANSAL, N.P.,** (1990). Superconducting $\text{Bi}_{1.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ceramics by rapid melt quenching and glass crystallization. **J. Appl. Phys**, 68, 1143-1149.
- BAHARGAVA, A. SNYDER, L.R. ve VARSHNEYA, A.K.,** (1989). Preliminary investigations of superconducting Glass-ceramics in the Bi-Sr-Ca-Cu-O system. **Matt. Letters**, 8, 10, 425-431.
- BEDNORZ, J.G. ve MULLER, K.A.,** (1986). Possible High- T_c Superconductivity in the Ba-La-Cu-O System. **Z. Phys**, B:64, 89.
- CHU, C.W., GAO, L., CHEN, F., HUANG, Z.J., MENG, R.L. ve XUE, Y.Y.,** (1993). Superconductivity above 150K $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{O}_{0.8}$ at high pressure. **Nature (U.K)** 365, 6444, 323-325.

CHU, C.W., BECHYOLD, J., GAO, L., HOR, P.H., HUANG, Z.J., MENG, R.L., SUN, Y.Y., WANG, Y.Q. ve XUE, Y.Y., (1988). Superconductivity up to 114K in the BiAlSrCaCuO Compound System without Rare-Earth Elements. **Phys. Rev. Lettrs**, 60, 10, 941-943.

CRISAN, M., (1989). **Theory of Supercunductivity.** World Scientific, London.

CLOOTS, R., STASSEN, S., RULMONT, A., GODELAINE, P.A., DIKO, P. ve AUSLASS, M., (1994). Crystallization process in Pb-free or Pb-doped $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-y}$ glass system. **Jour. of Crystal Growth**, 135, 496-504.

DAVID, L.N. ve THOMAS, F.G., (1988). **Chemstry of high-Temperature Superconductors II**, American Chemical Ssociety, Washington.

DE GUIRE, M.D., BANSAL, N.P ve KIM, G.J., (1990). Superconducting Glass-ceramic in the BiSrCaCuO System. **J. American Ceram. Soc**, 73, 5. 283-292.

DOREMUS, R.H., (1973). **Glass Science**, John Wiley ve Sons Inc.

DOU, S. X., SONG,K.H.,LIU, H.K ve SORELLI, CC., (1989). The interaction of Ag with BiSrPbCaCuO Superconductor. **Pysica C**, 160, 533-540.

DOUGLAS, R.W. ve FRANK, S., (1972). **A History of Glassmaking**, G.T Foulis and Co LTD. Oxfordshire.

EDWARDS. P.E. ve RAO, C.N.R., (1994). A new era for chemical superconductors. **Chemstry in Britain**, 30, 9. 722-726.

ERNSBERGER, F.M., (1962). **Advance in Glass Technology**, Plenum Press, New York.

FINE, S.M., GREENBLATT, M., SIMUZU, S. ve FRIEDBERG, S.A., (1987).

Meissner effect in YBaCuO and LaSrCuO high-temperature superconductors. **Phys. Rev. B** 36, 8791-8793.

GAO, L., XUE, Y.Y., CHEN, F., XIONG, Q., MENG, R.L., RAMISEN, D. ve CHU, C.W., (1994). Superconductivity up to 164K in $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{m-1}\text{Cu}_m\text{O}_{2m+2+\delta}$ ($m=1,2$ and 3) under quasihydrostatic pressure. **Phys. Rev. B.** 50, 6, 4260-4263.

GUBSER, D.U., HEIN, R.A., LAWRENCE, S.H., OSAFSKY, M.S., SCHRODTT, D.J., TOTH, L.E. ve WOLF, S.A., (1987). Superconducting phase transitions in the La-M-Cu-O layered perovskite system $M = \text{La, Ba, Sr ve Pb}$. **Phys. Rev. B** 35, 5350-5352.

HAZEN, R.M., PREWITT, C.T., ANGEL, R.J., ROSS, N.L., FINGER, L.W., NADIDIACOS, C.G., VEBLEN, D.R., HEANEG, P.J., HOR, P.H., MENG, R.L., SUN, Y.Y., WANG, Y.Q., XUE, Y.Y., HUANG, Z.L., GAO, L., BECHTOLD, J. ve CHU, C.W., (1988). Superconductivity in the very high BiSrCaCuO system and phase identification. **Phys. Rev. Letters**, 60, 12, 1174-1177.

HINKS, D.G., SODERHOLM, D.W., CAPONEII, DABRAVSKI, B., MITCHELL, A.W. ve SHI, D., (1988). Preparation of BiSrCaCuO superconductors from oxide-Glass Precursors. **Appl. Phys. Letters**, 53, 1, 423-424.

HORIUCHI, S., SHODA, K., WU, X.J., NOZAKI, H. ve TSUTSUMI, M., Phase transition in Bi-based Superconductivity oxides Examined by HRTM. **Physica C**, 168, 205-214.

INOUE, A., KIMURA, H., MATSUZAKI, K., TSAI, A.P. ve MASUMOTO, T., (1988). Production of BiSrCaCuO Glass by Liquid Quenching and Their Glass Transition and structural Relaxation. **Jpn. J. Appl. Phys**, 27, 6, 941-943.

ILLEKOVA, E. (1990). On the various activation energies at crystallization of amorphous metallic materials. **Journal of Non-Cryst. Solids**, 68, 153-156

JAEGER, H., (1990). Superconductivity- Then and Now. **Adv. Mater**, 2, 1, 16-22.

JAYARAN, B., LANCHESTER, P.C., WELLER, M.T., GRASMEDER, J.R., de GROOT, P.A. ve RAPSON., (1989). Stabilisation of the 110K phase in Pb-substituted BiSrCaCuO. **J. Phys. Condens. Matter**, 1, 477-484.

JYODOI, K., YASUYAMA, S., SONODA, A. ve OHYOSHI, A., (1991). Doping effects of Metallic elements on the superconductivity in the Bi(Pb)SrCaCuO System. **Jpn. Journ of Appl Phys**, 30, 10, 2481-2482.

KIM, C.J., RHEE, C.K., LEE, C.T., KANG, J-J. ve WON, D.Y., (1989). The formation of the High- T_c Phase in Pb-Doped BiSrCaCuO System. **Jpn. Journ of Appl Phys**, 28, 1, 2385-2388.

KITTEL, C., (1976). **Introduction to Solid State Physics**, John Wiley and Sons, United States.

KISSINGER, H.E., (1956). Variation of Peak Temperature with Heating Rate in Differential Thermal Analysis. **J. Res. Natl. Bur. Stand**, 57,4, 217-221.

KOMATSU, T., SATO, R., IMAI, K., MATSUSITA, K. ve YAMASHITA, T., (1988). High- T_c Superconducting Glass-Ceramics Based on the BiSrCaCuO System. **Jpn. Journ of Appl Phys**, 27, 4, 550-552.

KOMATSU, T., SATO, R., HIROSE, C., MATSUSITA, K. ve YAMASHITA, T., (1988). Preparation of the High- T_c Superconducting BiPbSrCaCuO Ceramics by the Melt-Quenching Method. **Jpn. Journ of Appl Phys**. 27, 12, 2293-2295.

KOMATSU, T., SATO, R. ve MATUSITA, K., (1989). Superconducting Glass-Ceramics with $T_c=100\text{K}$ based on the BiPbSrCaCuO System. **Appl. Phys. Letters.** 54, 12, 1169-1171.

KOMATSU, T., SATO, R., MATUSITA, K. ve YAMASHITA, T., (1989). Effect of Sb Addition on the formation of High- T_c Phases in the BiSrCaCuO Ceramics. **Jpn. Journal of Appl Phys.** 28, 7, 1159-1162.

LIFTHITZ, E.M. ve PITAVESKII, L.,P., (1980). **Statistical Physics**, Pergamon Press, New York.

LIU,P., KNUTSON, M., LIU, Z., OLSSON, E. ve DUNLOP, G.L., (1989). The microstructure of a BiSrCaCuO high- T_c superconductor produced by rapid solidification . **Supercond. Sci. Techol**, 1, 254-259.

MAEDA, H., TANAKA, Y., FUKUTOMI, Y. ve ASANO, T., (1988). High- T_c oxide Superconductor Without a Rare Earth Element. **Jpn. Journal of Appl. Phys**, 27, 209-211.

MAHEDEVAN, S., GIRIDHAR, A. ve SINGH, A.K., (1986). Calorimetric measurements on As-Sb-Se glasses. **J. of Non-Crystalline Solids**, 88, 11-34.

MAQSOOD, A., MAQSOOD, M., RWAN, M.S. ve ANIN, N., (1991). Appropriate thermal procedure for the preparation of high - T_c Phase of $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ superconductor. **Journal of Matt. Science**, 26, 4893-4896.

MASSLKAR, Y., SEMBIRA,A.M. ve BARAM, J.C., (1993). Characterization of superconducting BiSrCaCuO (2212 and 2223) from amorphous plates by splat quenching. **Physica C**, 295-300.

MATHEISS, S.T., MISTURE, T. ve SNYDER, R.L., (1993). Phase formation and growth mechanisms in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_3\text{O}_8$ glass-ceramics. **Physica C**, 207, 134-142.

MATSUI, Y., MAEDA, H., TANAKA, Y. ve HORIUCHI, S., (19889. High-Resolution Elecktron Microscopy of Modulated Structure in the New High- T_c Superconductors of the BiSrCaCuO System. **Jpn. Journal of Appl. Phys**, 27, 3, 361-364.

MATSUBARA, I., KAGEYAMA, H., TANIGAWA, H., OGURA, T., YAMASHITA, H. ve KAWAI, T., (1989). Preperation of Fibrous Bi-Sr-Ca-Cu-O Crystals and Their superconducting Properties in a Bendig State. **Jpn. Journal of Appl. Phys**, 28, 7, 1121-1124.

MAZAKI, H., KAKIHANA, M. ve YASUAKA, H., (1991). Complex Susceptibility of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$ from Citrate Sol-Gel Procureors. **Jpn. Journal of Appl. Phys**, 30, 1, 38-42.

MEI, Y., GREEN, S.M., JIANG, C. LUO, H.L., (1988). Phase formation in a BiSrCaCuO oxide superconductor. **j. Appl. Pyhs**, 64, 12, 467-470.

Mc. MILLAN, P.W., (1964). **Glass-Ceramics**, Academic Press, London and New York.

Mc. MILLAN, P.W., (1979). **Glass-Ceramics**, Academic Press, New York

MITCHELL, G.W., HERVIEV, M., BOREL, M.M., GRANDIN, A., DESLANDES, F., PROVOST, J. ve RAVEAV, B., (1981). **Z. Phys**, B68, 421-423.

MOON, B.M. ve KORDAŞ, G., (1990). Recrystallization of 110K High- T_c $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Superconducting phase from the Molten State and characterizations. **Matt. Letters**, 9, 12. 533-536.

NASSAU, K., MILLER, A.E. ve GYORGY, E.M., (1989). Crystallization of a Rapidly Quenched High- T_c Bi Containing Glass Compositions. **Mater.Res. Bull**, 24, 711-716.

NAKAJIMA, M., KAVARABUKI, S., SASAKI, T., NOJIRI, N., WATANABE, Y., IKEDA, H. ve YASHIZAKI, R., (1989). Synthesis of a 110K Superconducting Phase in the BiSrCaCuO System. **Jpn. Journal of Appl. Phys**, 28, 6, 943-945.

OTOO, A., OHBA, K., ISHIDA, A., NOJI, H., KIRIHIGASHI, A., IWASAKI, K. ve KUWAJIMA H., (1990). Single (2223) Phase and Transport Current Path in BiPbSrCaCuO. **Jpn. Journal of Appl. Phys**, 29, 2, 262-265.

PARK, J.H., HAHN, T.S. ve CHOI, ., (1993). Superconducting Bi(Pb)SrCaCuO fibers drawn from melt-quenched glasses. **Journal of Mat. Science Letters**, 12, 640- 642

POOLE, C.P., DATTA, D. ve FARACH, H.A., (1989). **Copper Oxide Superconductors.** A Willey-Interscience Publication,

PFAENDER, H.G., (1983). **Schott Guide to Glass**, Van Nostrand Reinbold Company.

PUTILIN, S.N., ANTIPOV, E.V., CHMAISSEM, O. ve MANEZIO, M., (1993). Superconductivity at 94K in $HgBa_2CuO_{4+\delta}$. **Nature**, 362, 226-228.

RAMESH, R., REMSCHINGK, K. ve TARASCON, J.M., (1991). Structural evolution in lead substituted BiSrCaCuO Superconductors. **J. Mater. Res.** 6, 2, 456-460.

RAMESH, R., BAGLEY, B.G., TARAOCON, J.M., GREEN, S.M., RUDEE, M.L. ve LUO H, L., Grain boundaries and defects in superconducting BiSrCaCuO System. **J. Appl. Phys**, 67, 1, 379-386.

- RAWSON, H., (1967). Inorganic Glass forming Systems.** Academic Press, London.
- ROSE-INNES, A.C. ve RHODERICK, E.H., (1982). Introduction to Superconductivity,** Pergamon Press. Oxford, New York.
- SAKAZAKI, I., MORJI, K. ve NAKAYAMA, Y., (1991). Effect of Si doping on the superconducting properties of High- T_c alloys in the BiSrCaCuO System. *Matt. Letters*, 11, 10,11,12, 321-325.**
- SATO, R., KOMATSU, T., MATUSHITA, K. ve YAMASHITA, T., (1989). Superconducting Properties of BiPbSrCaCuO Ceramics Prepared by the Melt-Quenching Method. *Jpn. Journal of Appl. Phys*, 28, 4, 583-586.**
- SCHILLING, M., CANTONI, M., GUO, J.D. ve OH, H.R., (1993). Superconductivity above 130K in the HgBaCaCuO System. *Nature*, 363, 56-58.**
- SHI, D., BLANK, M., PATEL, M., HINKS, D.G., MITCHELL, A.W., VANDERVOORT, K. ve CLAUS, H., 100K Superconductivity in Crystallized BiSrCaCuO Glasses. *Pysica C*, 156, 822-826.**
- SHI, D., TANG, M., VANDRVOORT, K. ve CLAUS, K., (1989). Formation of the 110K superconducting phase via the amorphous state in the BiSrCaCuO System. *Phys. Rev, B*, 39, 13 9091-9098.**
- SKUMIYEV, V., PUZNIAK, R., KARPE, N., HAN, Z., PONT, M., MEDILIUS, H., CHEN, D-X. ve RAO, K.V., (1988). Physical properties of $\text{Bi}_1\text{Sr}_1\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$ Superconductor Obtained by the Rapid-Quenching from the Melt. *Pysica C*, 152, 315-320.**
- TANG, H., QIU, Z.Q., DU, Y.W. ve WALKER, J.C., (1990). Structural and superconducting properties of BiSrCaCuO Superconductors studied by Fe doping.**

J. Appl. Phys, 67, 9, 4512-4514.

TAKAYAMA, M. E., UCHIDA, Y., MATSUI, Y., ONODA, M. ve KATO, K.,
(1988). On the 110K Superconductor in the BiSrCaCuO System. **Jpn. Journal of Appl. Phys**, 27, 4, 556-558.

TANAKA, K., NOZUE, A. ve KAMIYA, K., (1990). Preparation of BiPbSrCaCuO Superconductor by the sol-gel Method. **Jour. of Mat. Science**, 3551-3556.

TARASCON, J.M., LE PAGE, Y., BARBOUX, P., BODEY, B.G., GREENE, L.H., McKINNON, W.R., HULL, G.W., GROUD, M. ve HWANG, D.M., (1988). Crystall structure and physical properties of the superconducting phase $\text{Bi}_4(\text{SrCa})_6\text{Cu}_4\text{O}_{16+x}$. **Phys. Rev. B** 37, 16, 9382-9388.

TAKHOR, R.L., (1972). Determining the Solubility of Nucleating Agents for Glass-Ceramics. **The American Ceramic Society**, Ohio.

TILLEY, D.R. ve TILLEY, J., (1986). **Superfluidity and Superconductivity**, Adam Hilger, Britol.

TINKHAM, M., (1975). **Introduction to Superconductivity**, Mc Graw Hill, New York.

Va SESHU, B ve RARI, S., (1991). On the composition of 110K superconductor in a Bi(Pb) SrCaCuO System. **J. Appl. Phys**, 70, 6, 4378-4382.

VONSOSKY, S.V., IZYUMOV, A. ve KURYUMOV, E.Z., (1982). **Superconductivity in Transition Metals**. Springer Verlag, New York.

WU, M.K., ASHEBURN, J.R., TORNG, C.J., HOR, P.H., MENG, R.L., GAO, L., HUANGZ, J., WANG, Y.Q. ve CHU, C.W., (1987). Superconductivity at 95K in a New Mixed Phase YBaCuO Compound and Ambient Pressure. **Phys. Rev. Lett**, 58,

908-1002.

WU, X.-J., SHODA, K. ve HORIUCHI, S., (1990). Irradiation Damage Caused by Ion Milling in Bismuth-Based Superconductors. **Jpn. Journal of Appl. Phys**, 29, 6, 919-922.

XU, R., ZHENG, H. ve MACKENZIE, D., (1991). Preferentially oriented crystallites $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCuO}_x$ ceramics formed during phase Transformation. **Amer. Ceramic. Trans.** 13, 652-659.

YAKINCI, M.E., ULUĞ, B., ULUĞ, A. ve MISIRLI, Z., (1994). Development and characterization of the High- T_c Phases in BiSrCaCuO Glass-ceramic System. **Turkish Journal of Physics**, 28, 10, 1057-1067.

YINNON, H. ve UHLMANN, D.R., (1983). Applications of thermoanalytical techniques to the study of crystallization kinetics in glass-forming liquids, Part I: Theory. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 54, 253-275.