

77911

T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN-BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BiSrCaCuO (2223) CAM-SERAMİK SÜPERİLETKEN SİSTEMİNE KÜÇÜK
YARIÇAPLI İYONLARIN KATILMASI VE SİSTEMİN FİZİKSEL VE
ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİNE ETKİLERİNİN İNCELENMESİ**

Mehmet Ali Aksan

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANA BİLİM DALI**

T.C. İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN-BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
DOKÜMANTASYON MENKESİ

77911

MALATYA

1998

T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN-BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BiSrCaCuO (2223) CAM-SERAMİK SÜPERİLETKEN SİSTEMİNE KÜÇÜK
YARIÇAPLI İYONLARIN KATILMASI VE SİSTEMİN FİZİKSEL VE
ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİNE ETKİLERİNİN İNCELENMESİ**

Mehmet Ali Aksan

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANA BİLİM DALI**

MALATYA

1998

"Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğüne"

İş bu çalışma, jürimiz tarafından Fizik Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS
TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Başkan Doç. Dr. İlhan Aksoy Y. Aksoy

Üye Doç. Dr. M. Eyüphan Yakıncı Y. Yakıncı

Üye Yrd. Doç. Dr. Yakup BALCI Y. Balci

Onay

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

...../...../199...

Prof. Dr. Eşref YÜKSEL

Enstitü Müdürü



TEŐEKKÜRLER

Deneşlerim, deney sonuçlarının değerlendirilmesi ve tezim süresince bana her türlü yardımı esirgemeyen hocam Sayın Doç. Dr. M. Eyyüphan YAKINCI' ya, kristolografik çalıőmalarda konuyla ilgili software bankasını kullanımımıza aan ve her türlü bilgiyi esirgemeyen Sayın Doç. Dr. İlhan AKSOY' a, teknik konularda ve sistemle ilgili konularda bana her türlü yardımda bulunan Sayın Yrd. Doç. Dr. Yakup BALCI' ya, bölüm içi faaliyetlerde desteklerinden dolayı bölüm başkanımız sayın Prof.Dr. Hikmet USLU' ya, eőim Arő. Grv. E. Nesligül AKSAN'a ve annem, babam ve kardeşlerime teşekkürlerimi sunarım.



ÖZET

Süperiletkenlikte temel amaç geçiş sıcaklığı T_c ' yi yukarıya çekmektir. Bu nedenle süperiletken sistemlere farklı elementler ilave edilmekte veya daha değişik kompozisyonlar hazırlanmaktadır.

Bu çalışmada, cam-seramik yöntemi kullanılarak nominal kompozisyonu $\text{Bi}_{2-x}\text{Ga}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ ve $\text{Bi}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ ($x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ ve 1.0) olan numuneler hazırlandı. Elde edilen amorf örnekler farklı periyotlarda ve sıcaklıkta ısıtılma tabii tutuldu. Isıl işlem süresince meydana gelen mikroyapısal değişiklikler Diferansiyel Termal Analiz (DTA), X-Işınları Analizi (XRD), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Enerji Dağılımlı X-Işınları Analizi (EDAX) ve Direnç Sıcaklık Ölçümleri (R-T) ile analiz edildi. Analiz sonuçları galyum katılan sistemin kristal yapısında bir değişim olduğunu ve buna paralel olarak ta süperiletken özelliğinin azaldığını ortaya koymuştur. Çinko katılan sistemde ise kristal yapıda önemli bir değişiklik olmamakla birlikte süperiletkenlik özelliğinde azda olsa değişme ortaya koymuştur.

Her iki katılma için BiSrCaCuO sisteminin üç fazı da, $n=1$, $n=2$ ve $n=3$, elde edilmiştir. Özellikle katkı miktarı arttıkça $n=1$ fazına doğru değişim olmuştur.

Cam olarak elde edilen her iki sistemin kristalleşme aktivasyon enerjileri de hesaplanmış ve değerler 260 ile 336 kJ/mol. arasında bulunmuştur.

Sonuç olarak Bi iyonundan daha küçük yarıçaplı Ga ve Zn iyonlarının BiSrCaCuO sistemine katılması sistemin süperiletkenliğini olumsuz etkilemiştir.

Anahtar Kelimeler: Süperiletkenlik, Bi temelli süperiletkenler, aktivasyon enerjisi, Cam-seramikler.

ABSTRACT

The main purpose in the superconductivity is to rise up the transition temperature, T_c . Therefore, different elements are added into the superconducting systems or prepared in various compositions.

In this study, the samples with nominal compositions of $\text{Bi}_{2-x}\text{Ga}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ and $\text{Bi}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ ($x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ and 1.0) were prepared by using the conventional glass-ceramic method. Obtained amorphous samples were heat treated at different time and temperature periods. Microstructural changes occurred during the heat treatments have been analysed by using Differential Thermal Analysis (DTA), X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive X-Ray Analysis (EDAX) and Resistivity Measurements (R-T). The results indicated that the crystal structure has changed by adding gallium into the system and the superconducting property has decreased. Although the crystal structure has not significantly changed when zinc was added into the system, but it also has been observed that its superconducting property was slightly decreased.

For both substitution, three phase ($n=1, n=2$ and $n=3$) of the BiSrCaCuO superconducting system were obtained. When the substitution was increased, the transformation to $n=1$ phase was occurred.

The crystallisation activation energy of both glass-ceramic systems have been calculated and its values were found between 260 and 336 KJ/mol.

Finally, as a result of addition of Zn and Ga into BSCCO system which have smaller radius than Bi, it was showed that all the superconducting properties have tendency to decrease.

Key Words : Superconductivity, Bi-based superconductors, Activation energy, Glass-ceramics.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa NO
TEŞEKKÜR	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
İÇİNDEKİLER	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ	ix
TABLolar LİSTESİ	xv
SİMGELER	xvi
GİRİŞ	xix
1. BÖLÜM	1
1.1. SÜPERİLETKENLİKTE TEORİK YAKLAŞIMLAR	1
1.2. Barden, Cooper, Schrieffer (BCS) Teorisi	2
1.3. Anderson Teorisi (Rezonans Valans Bant Teorisi)	4
2. BÖLÜM FİZİKSEL ÖZELLİKLER VE KAVRAMLARIN TANIMLARI	5
2.1. Kritik Alan	5
2.2. Meissner Etkisi	5
2.3. Süperiletkenliğe Geçişin Termodinamiği	6
2.4. I. ve II. Tip Süperiletkenler	9
2.5. Josephson Etkisi (Tünelleme Olayı)	10
2.6. Geçiş Sıcaklığı, T_c	11
2.7. Özdirenç ve Mağnetik Alınganlık	12
2.8. Kritik Akım Yoğunluğu	13
2.9. Uyum Uzunluğu	13
2.10. Sızma Derinliği	14
2.11. Ginzburg-Landau Parametresi	15

2.12. İzotop Etkisi	15
3. BÖLÜM CAM-SERAMİKLER	17
3.1. Camların Oluşumu ve Yapısı	17
3.2. Camların Kristalleşmesi	19
3.2.1. Homojen Çekirdeklenme	19
3.2.2. Heterojen Çekirdeklenme	20
3.3. Kristal Büyütme	20
3.4. Cam-Seramik Yüksek Sıcaklık Süperiletkenleri	21
3.4.1. BSCCO-Türü Cam-Seramik Süperiletkenler Üzerine Yapılan Çalışmalar	22
3.5. Yüksek Sıcaklık Süperiletkenlerin Kristalografik Yapıları ..	24
3.5.1. BiSrCaCuO Sisteminin Yapısı	24
3.6. Yüksek Sıcaklık Süperiletkenleri için Numune Hazırlama Metodları	25
3.6.1. Katıhal Reaksiyon Tekniği	26
3.6.2. Sol-Gel Tekniği	26
3.6.3. Cam-Seramik Tekniği	27
4. BÖLÜM DENEYSEL YÖNTEMLER	28
4.1. Örneklerin Eritilmesi	28
4.2. Isıl İşlem	28
4.3. X-Işını Difraksiyonu Analizi	28
4.4. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)	29
4.5. Taramalı Elektron Mikroskobu Analizi (SEM)	29
4.6. Direnç Ölçümleri	30
5. BÖLÜM DENEYSEL ÖLÇÜM SONUÇLARI	31
5.1. $\text{Bi}_{2-x}\text{Ga}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ ($x=0.2,0.4, 0.6,0.8$ ve 1.0) Kompozisyonuna Ait Deneysel Ölçümler	31

5.1.1. Termal Analiz Sonuçları	31
5.1.2. X-ışını Difraktogram Sonuçları	45
5.1.3. Mikroyapısal Gelişme	48
5.1.3.1. Normal Yüzey Yapılanması	48
5.1.3.2. Parlatılmış Yüzey ve Faz Analizi	51
5.1.4. Direnç Ölçüm Sonuçları	55
5.2. $\text{Bi}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ (x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8 ve 1.0)	59
Kompozisyonuna Ait Deneysel Ölçümler	
5.2.1. Termal Analiz Sonuçları	59
5.2.2. X-ışını Difraktogram Sonuçları	73
5.2.3. Mikroyapısal Gelişme	76
5.2.3.1. Normal Yüzey Yapılanması	76
5.2.3.2. Parlatılmış Yüzey ve Faz Analiz	80
5.2.4. Direnç Ölçüm Sonuçları	83
6. BÖLÜM SONUÇLARIN YORUMU VE TARTIŞMA	88
6.1. $\text{Bi}_{2-x}\text{Ga}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ Sistemi için Elde Edilen Sonuçlar	88
6.1.1. Termal Analiz Sonuçları	88
6.1.2. X-ışını Difraktogram Sonuçları	90
6.1.3. SEM Sonuçları	92
6.1.4. Direnç Ölçüm Sonuçları	93
6.2. $\text{Bi}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ Sistemi için Elde Edilen Sonuçlar	94
6.2.1. Termal Analiz Sonuçları	94
6.2.2. X-ışını Difraktogram Sonuçları	95
6.2.3. SEM Sonuçları	96
6.2.4. Direnç Ölçüm Sonuçları	96
KAYNAKLAR	98
ÖZGEÇMİŞ	104

ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa NO
Şekil 1.1. İki elektron arasındaki çekici etkileşim	2
Şekil 2.1. Süperiletken bir numunede Meissner etkisi. (a) normal durumu (b) süperiletken durumu göstermektedir.	6
Şekil 2.2. (a) Meissner etkisinin tam olduğu anı, (b) Uygulanan magnetik alan B_c durumuna ulaştığıdaki durumu göstermektedir.	7
Şekil 2.3. Süperiletken ve normal fazlardaki serbest enerji yoğunluğu üzerine magnetik alanın etkisi.	9
Şekil 2.4. (a) I. tip süperiletkenlik (b) II. tip süperiletkenliğin uygulanan alana karşı diamagnetizm eğrisi.	10
Şekil 2.5. Bir yalıtkanla ayrılmış süperiletken malzeme.	11
Şekil-2.6. Özdirencin sıcaklığa karşı değişimi.	11
Şekil 2.7. $HoBa_2Cu_3O_7$ için magnetizasyon ve özdirenç eğrisi.	12
Şekil 2.8. Uygulanan bir magnetik alanın bir süperiletken içine girişi ve üstel azalması	15
Şekil 3.1. Cam oluşumu için sıcaklık hacim ilişkisi.	18
Şekil 3.2. BSCCO sistemine ait kristalografik yapılar. (a) $n=1$ fazı, (b) $n=2$ fazı ve (c) $n=3$ fazını göstermektedir.	25
Şekil-5.1. $Bi_{1.8}Ga_{0.2}Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+y}$ kompozisyonuna ait DTA eğrileri. Isıtma hızları a) 5^0 C/dk., b) 10^0 C/dk., c) 20^0 C/dk. ve 30^0 C/dk. dir.	32
Şekil-5.2. $Bi_{1.8}Ga_{0.2}Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+y}$ kompozisyonu için Augis-Bennet modeline göre $\ln(\alpha/T_x - T_0)$ ' in $1000/T_x$ ' e karşı grafiği. ...	33
Şekil-5.3. $Bi_{1.8}Ga_{0.2}Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+y}$ kompozisyonu için Kissenger modeline göre $\ln(\alpha/T_x^2)$ ' in $1000/T_x$ ' e karşı grafiği.	34
Şekil-5.4. $Bi_{1.6}Ga_{0.4}Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+y}$ kompozisyonuna ait DTA eğrileri. Isıtma hızları a) 5^0 C/dk., b) 10^0 C/dk., c) 20^0 C/dk.	35

	ve 30 ⁰ C/dk. dır.	
Şekil 5.5.	Bi _{1.6} Ga _{0.4} Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _{10+y} kompozisyonu için Augis-Bennet modeline göre $\ln(\alpha/T_x - T_0)$ ' in 1000/T _x ' e karşı grafiği. ...	36
Şekil 5.6.	Bi _{1.6} Ga _{0.4} Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _{10+y} kompozisyonu için Kissenger modeline göre $\ln(\alpha/T_x^2)$ ' in 1000/T _x ' e karşı grafiği.	37
Şekil 5.7.	Bi _{1.4} Ga _{0.6} Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _{10+y} kompozisyonuna ait DTA eğrileri. Isıtma hızları a) 5 ⁰ C/dk., b) 10 ⁰ C/dk., c)20 ⁰ C/dk. ve 30 ⁰ C/dk. dır.	38
Şekil 5.8.	Bi _{1.4} Ga _{0.6} Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _{10+y} kompozisyonu için Augis-Bennet modeline göre $\ln(\alpha/T_x - T_0)$ ' in 1000/T _x ' e karşı grafiği. ...	39
Şekil 5.9.	Bi _{1.4} Ga _{0.6} Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _{10+y} kompozisyonu için Kissenger modeline göre $\ln(\alpha/T_x^2)$ ' in 1000/T _x ' e karşı grafiği.	39
Şekil 5.10.	Bi _{1.2} Ga _{0.8} Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _{10+y} kompozisyonuna ait DTA eğrileri. Isıtma hızları a) 5 ⁰ C/dk., b) 10 ⁰ C/dk., c)20 ⁰ C/dk. ve 30 ⁰ C/dk. dır.	41
Şekil 5.11.	Bi _{1.2} Ga _{0.8} Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _{10+y} kompozisyonu için Augis-Bennet modeline göre $\ln(\alpha/T_x - T_0)$ ' in 1000/T _x ' e karşı grafiği. ...	42
Şekil 5.12.	Bi _{1.2} Ga _{0.8} Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _{10+y} kompozisyonu için Kissenger modeline göre $\ln(\alpha/T_x^2)$ ' in 1000/T _x ' e karşı grafiği.	42
Şekil 5.13.	Bi _{1.0} Ga _{1.0} Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _{10+y} kompozisyonuna ait DTA eğrileri. Isıtma hızları a) 5 ⁰ C/dk., b) 10 ⁰ C/dk., c)20 ⁰ C/dk. ve 30 ⁰ C/dk. dır.	43
Şekil 5.14.	Bi _{1.0} Ga _{1.0} Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _{10+y} kompozisyonu için Augis-Bennet modeline göre $\ln(\alpha/T_x - T_0)$ ' in 1000/T _x ' e karşı grafiği. ...	44
Şekil 5.15.	Bi _{1.0} Ga _{1.0} Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _{10+y} kompozisyonu için Kissenger modeline göre $\ln(\alpha/T_x^2)$ ' in 1000/T _x ' e karşı grafiği.	45
Şekil 5.16.	Bi _{2-x} Ga _x Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _{10+y} (x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8 ve 1.0) kompozisyonunun 1150 ⁰ C' de eritilip hızlı soğutulmuş amorf örneklerine ait XRD sonuçları.	46
Şekil 5.17.	850 ⁰ C' de 240 saat ısıl işlem görmüş Bi ₂	47

	$x\text{Ga}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ ($x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ ve 1.0) kompozisyonuna ait XRD sonuçları.	
Şekil 5.18.	850°C ' de 240 saat ısıtılma işlemi görmüş $\text{Bi}_{1.8}\text{Ga}_{0.2}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ kompozisyonuna ait SEM fotoğrafı.	49
Şekil 5.19.	850°C ' de 240 saat ısıtılma işlemi görmüş $\text{Bi}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ kompozisyonuna ait SEM fotoğrafı.	49
Şekil 5.20	850°C ' de 240 saat ısıtılma işlemi görmüş $\text{Bi}_{1.4}\text{Ga}_{0.6}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ kompozisyonuna ait SEM fotoğrafı.	50
Şekil 5.21.	850°C ' de 240 saat ısıtılma işlemi görmüş $\text{Bi}_{1.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ kompozisyonuna ait SEM fotoğrafı.	50
Şekil 5.22	850°C ' de 240 saat ısıtılma işlemi görmüş $\text{Bi}_{1.0}\text{Ga}_{1.0}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ kompozisyonuna ait SEM fotoğrafı.	51
Şekil 5.23.	$\text{Bi}_{1.8}\text{Ga}_{0.2}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ örneğinin parlatılmış yüzeyine ait SEM fotoğrafı. Fotoğraf, örnek yüzeyi 1000 kez büyütülerek alınmıştır.	52
Şekil 5.24.	$\text{Bi}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ örneğinin parlatılmış yüzeyine ait SEM fotoğrafı. Fotoğraf, örnek yüzeyi 1000 kez büyütülerek alınmıştır.	52
Şekil 5.25	$\text{Bi}_{1.4}\text{Ga}_{0.6}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ örneğinin parlatılmış yüzeyine ait SEM fotoğrafı. Fotoğraf, örnek yüzeyi 1000 kez büyütülerek alınmıştır.	53
Şekil 5.26.	$\text{Bi}_{1.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ örneğinin parlatılmış yüzeyine ait SEM fotoğrafı. Fotoğraf, örnek yüzeyi 1000 kez büyütülerek alınmıştır.	54
Şekil 5.27.	$\text{Bi}_{1.0}\text{Ga}_{1.0}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ örneğinin parlatılmış yüzeyine ait	54

- SEM fotoğrafı. Fotoğraf, örnek yüzeyi 1000 kez büyütülerek alınmıştır.
- Şekil 5.28** $\text{Bi}_{2-x}\text{Ga}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ kompozisyonu için sırasıyla a- 56
) $x=0.2$, b-) 0.4 , c-) 0.6 , d-) 0.8 ve e-) 1.0 örneklerine ait (ρ ,
T) eğrileri.
- Şekil 5.29.** $\text{Bi}_{1.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ kompozisyonuna ait DTA 60
eğrileri. Isıtma hızları a) 5°C/dk. , b) 10°C/dk. , c) 20°C/dk.
ve 30°C/dk. dir.
- Şekil 5.30.** $\text{Bi}_{1.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ kompozisyonu için Augis-Bennet 61
modeline göre $\ln(\alpha/T_x - T_0)$ ' in $1000/T_x$ ' e karşı grafiği. ...
- Şekil 5.31.** $\text{Bi}_{1.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ kompozisyonu için Kissenger 61
modeline göre $\ln(\alpha/T_x^2)$ ' in $1000/T_x$ ' e karşı grafiği.
- Şekil 5.32.** $\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ kompozisyonuna ait DTA 63
eğrileri. Isıtma hızları a) 5°C/dk. , b) 10°C/dk. , c) 20°C/dk.
ve 30°C/dk. dir.
- Şeki 5.33.** $\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ kompozisyonu için Augis-Bennet 64
modeline göre $\ln(\alpha/T_x - T_0)$ ' in $1000/T_x$ ' e karşı grafiği. ...
- Şekil 5.34.** $\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ kompozisyonu için Kissenger 64
modeline göre $\ln(\alpha/T_x^2)$ ' in $1000/T_x$ ' e karşı grafiği.
- Şekil 5.35.** $\text{Bi}_{1.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ kompozisyonuna ait DTA 66
eğrileri. Isıtma hızları a) 5°C/dk. , b) 10°C/dk. , c) 20°C/dk.
ve 30°C/dk. dir.
- Şekil 5.36.** $\text{Bi}_{1.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ kompozisyonu için Augis-Bennet 67
modeline göre $\ln(\alpha/T_x - T_0)$ ' in $1000/T_x$ ' e karşı grafiği. ...
- Şekil 5.37.** $\text{Bi}_{1.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ kompozisyonu için Kissenger 67
modeline göre $\ln(\alpha/T_x^2)$ ' in $1000/T_x$ ' e karşı grafiği.
- Şekil 5.38.** $\text{Bi}_{1.2}\text{Zn}_{0.8}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ kompozisyonuna ait DTA 68
eğrileri. Isıtma hızları a) 5°C/dk. , b) 10°C/dk. , c) 20°C/dk.
ve 30°C/dk. dir.
- Şekil 5.39.** $\text{Bi}_{1.2}\text{Zn}_{0.8}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ kompozisyonu için Augis-Bennet 69

- modeline göre $\ln(\alpha/T_x - T_0)$ ' in $1000/T_x$ ' e karşı grafiği. ...
- Şekil 5.40.** $\text{Bi}_{1,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ kompozisyonu için Kissenger modeline göre $\ln(\alpha/T_x^2)$ ' in $1000/T_x$ ' e karşı grafiği. 70
- Şekil 5.41.** $\text{Bi}_{1,0}\text{Zn}_{1,0}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ kompozisyonuna ait DTA eğrileri. Isıtma hızları a) 5°C/dk. , b) 10°C/dk. , c) 20°C/dk. ve 30°C/dk. dir. 71
- Şekil 5.42** $\text{Bi}_{1,0}\text{Zn}_{1,0}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ kompozisyonu için Augis-Bennet modeline göre $\ln(\alpha/T_x - T_0)$ ' in $1000/T_x$ ' e karşı grafiği. ... 72
- Şekil 5.43.** $\text{Bi}_{1,0}\text{Zn}_{1,0}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ kompozisyonu için Kissenger modeline göre $\ln(\alpha/T_x^2)$ ' in $1000/T_x$ ' e karşı grafiği. 72
- Şekil 5.44.** $\text{Bi}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ ($x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ ve 1.0) kompozisyonunun 1150°C ' de eritilip hızlı soğutulmuş amorf örneklerine ait XRD sonuçları. 74
- Şekil 5.45.** 850°C ' de 240 saat ısıtma işlemi görmüş $\text{Bi}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ ($x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ ve 1.0) kompozisyonuna ait XRD sonuçları. 75
- Şekil 5.46.** 850°C ' de 240 saat ısıtma işlemi görmüş $\text{Bi}_{1,8}\text{Zn}_{2,2}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ kompozisyonuna ait yüzey SEM fotoğrafı. Fotoğraf, 1500 kez büyütme yapılarak alınmıştır. 77
- Şekil 5.47.** 850°C ' de 240 saat ısıtma işlemi görmüş $\text{Bi}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ ($x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ ve 1.0) kompozisyonuna ait yüzey SEM fotoğrafları. Fotoğraflar, 400 kez büyütme yapılarak alınmıştır. 77
- Şekil 5.48.** $\text{Bi}_{1,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ örneğinin parlatılmış yüzeyine ait SEM fotoğrafı. Fotoğraf, parlatılmış yüzeyde 1200 büyütme yapılarak alınmıştır. 80
- Şekil 5.49.** $\text{Bi}_{1,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ örneğinin parlatılmış yüzeyine ait SEM fotoğrafı. Fotoğraf, parlatılmış yüzeyde 1200 büyütme yapılarak alınmıştır. 81
- Şekil 5.50.** $\text{Bi}_{1,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ örneğinin parlatılmış yüzeyine ait 81

	SEM fotoğrafı. Fotoğraf, parlatılmış yüzeyde 1200 büyütme yapılarak alınmıştır.	
Şekil-5.51	$\text{Bi}_{1.2}\text{Zn}_{0.8}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ örneğinin parlatılmış yüzeyine ait SEM fotoğrafı. Fotoğraf, parlatılmış yüzeyde 1200 büyütme yapılarak alınmıştır.	82
Şekil 5.52.	$\text{Bi}_{1.0}\text{Zn}_{1.0}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ örneğinin parlatılmış yüzeyine ait SEM fotoğrafı. Fotoğraf, parlatılmış yüzeyde 1200 büyütme yapılarak alınmıştır.	83
Şekil-5.53	$\text{Bi}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ kompozisyonu için sırasıyla a-) $x=0.2$, b-) 0.4 , c-) 0.6 , d-) 0.8 ve e-) 1.0 örneklerine ait (ρ , T) eğrileri.	84
Şekil 6.1.	Galyum oranına göre birim hücre parametreleri.	91
Şekil 6.2.	Galyum oranına karşı $T_c(0)$ ' in değişimi.	93
Şekil 6.3.	Çinko oranına karşı $T_c(0)$ ' in değişimi.	97

TABLOLAR LİSTESİ

	Sayfa NO
Tablo 5.1. $\text{Bi}_{1.8}\text{Ga}_{0.2}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ kompozisyonu için DTA sonuçları.	31
Tablo 5.2. $\text{Bi}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ kompozisyonu için DTA sonuçları.	36
Tablo 5.3. $\text{Bi}_{1.4}\text{Ga}_{0.6}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ kompozisyonu için DTA sonuçları.	37
Tablo 5.4. $\text{Bi}_{1.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ kompozisyonu için DTA sonuçları.	40
Tablo 5.5. $\text{Bi}_{1.0}\text{Ga}_{1.0}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ kompozisyonu için DTA sonuçları.	44
Tablo 5.6. Galyum oranına göre birim hücre parametrelerinin değişimi.	48
Tablo 5.7. Galyum oranına göre T_c ve $T_c(0)$ sıcaklıkları.	55
Tablo 5.8. $\text{Bi}_{1.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ kompozisyonu için DTA sonuçları.	59
Tablo 5.9. $\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ kompozisyonu için DTA sonuçları.	62
Tablo 5.10. $\text{Bi}_{1.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ kompozisyonu için DTA sonuçları.	65
Tablo 5.11. $\text{Bi}_{1.2}\text{Zn}_{0.8}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ kompozisyonu için DTA sonuçları.	69
Tablo 5.12. $\text{Bi}_{1.0}\text{Zn}_{1.0}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ kompozisyonu için DTA sonuçları.	70
Tablo 5.13 Çinko miktarına karşı birim hücre parametrelerinin değişimi.	76
Tablo 5.14. Çinko oranına göre T_c ve $T_c(0)$ sıcaklıkları.	87
Tablo-6.1 Galyum oranına göre geçiş sıcaklığı, birinci kristalleşme sıcaklığı ve camlaşma aralığının değişimi.	89
Tablo-6.2 Galyum miktarına göre aktivayon enerjisinin değişimi.	89
Tablo-6.3 Galyum oranına göre birim hücre parametreleri a- ve c- eksenlerinin değişimi.	90
Tablo-6.4 Galyum miktarına göre sistemlerin T_c ve $T_c(0)$ sıcaklıkları.	93
Tablo-6.5 Çinko oranına göre geçiş sıcaklığı, birinci kristalleşme sıcaklığı ve camlaşma aralığının değişimi.	94
Tablo-6.6 Çinko miktarına göre aktivayon enerjisinin değişimi.	95
Tablo-6.7 Çinko miktarına göre birim hücre parametreleri a- ve c- eksenlerinin değişimi.	96
Tablo-6.8 Çinko miktarına göre sistemlerin T_c ve $T_c(0)$ sıcaklıkları.	96

SİMGELER

a	: Dikörtgen olarak alınan numunenin küçük kenarı
a_0	: Atomlar arası mesafe
Å	: Angstrom
b	: Dikörtgen olarak alınan numunenin küçük kenarı
B_a	: Uygulanan mağnetik alan
$B_c(T)$: Kritik mağnetik alan
$B_c(0)$: $T \rightarrow 0$ 'a karşılık gelen mağnetik alan
$B_{dış}$: Dış mağnetik alan
B_0	: Sıfır mağnetik alan
$B_{yüz}$: Yüzeyde meydana gelen mağnetik alan
c	: Işık hızı
$^{\circ}C$: Santigrad derece
d	: Tanecik büyüklüğü
d	: Düzlemler arası mesafe
E_a	: Kristalleşme için aktivasyon enerjisi
E_g	: Enerji aralığı
E_D	: Debye enerjisi
F	: Serbest enerji yoğunluğu
$F_s(B_c)$: Mağnetik alanın B_c olduğu yerde serbest enerji yoğunluğu
$F_s(0)$: Mağnetik alanın 0 olduğu yerde serbest enerji yoğunluğu
J_c	: Kritik akım yoğunluğu
K	: Kelvin
k_B	: Boltzmann sabiti
m	: Elektronun kütlesi
M	: İzotop etkisinde atomik kütle
M	: Mağnetizasyon
M_+	: Pozitif mağnetizasyon

M	: Negatif mağnetizasyon
$N(E_F)$: Fermi enerji dűzeyindeki elektronların durum yođunluđu
n	: Birim hacimdeki atomların sayısı
n_s	: Sűperiletimi meydana getiren elektronların yođunluđu
R	: Gaz sabiti ($R=8.314 \text{ J/mol.K}$)
T	: Sıcaklık
T_0	: Mutlak sıcaklık (273 K)
T_c	: Geçiş sıcaklığı
T_g	: Cam geçiş sıcaklığı
T_m	: Erime sıcaklığı
T_x	: Kristalleşme sıcaklığı
U	: Elektron-örgű etkileřme enerjisi
W	: Bir sűperiletkeni mađnetik alanda r kadar hareket ettirmek için yapılan iř
λ	: BCS modelinde elektron-fonon çift sabiti
λ	: Sızma derinliği
λ	: Örneğ tizerine gönderilen x-ışınının dalga boyu
θ	: Yansıma açısı
θ_D	: Debye sıcaklığı
ΔF	: Dengedeki serbest enerji yoğunluğu
ΔF	: Homojen çekirdeklenmede r yarıçapında bir bölge için serbest enerji
Δf_v	: Bir fazdan diğerine dönüşüm oluyorken birim hacim başına serbest enerjideki değişim
Δf_s	: İki faz arasındaki yüzey alanı başına enerji
ΔG	: Kristal yapının serbest enerjisi eksi cam yapının serbest enerjisi
ΔG^{11}	: Cam-kristal ara yüzeyindeki bir atomun serbest aktivasyon

	enerjisi
ΔM	: $M_- - M_+$, (pozitif mağnetizasyon-negatif mağnetizasyon)
ΔT_c	: $(T_{c1} - T_{c2})$
ξ	: Uyum uzunluğu
ξ_0	: Pipard denklemleri ile verilen uyum uzunluğu
$\rho(T)$: Özdirenç
ρ	: Ortalama serbest yol
κ	: Ginzburg-Landau parametresi
ν	: Kristal-cam arayüzeyindeki atomun titreşim frekansı
α	: Isıtma hızı



GİRİŞ

Bilindiği gibi metalik yapıda, maddeye bir voltaj uygulandığında iletim elektronları hareket etmeye başlar. Bu sırada bu elektronlar örgü ile etkileşirler yani bir dirençle karşılaşır ve enerjilerinin büyük kısmını kaybederler. Eğer yapıda kusurlar da varsa, toplam direnç yapı kusurundan oluşan direnç artı elektron-fonon etkisinden oluşan direnç olur. İdeal metalik bir yapıda madde kritik sıcaklığın altına soğutulursa, o zaman fonon etkisi ortadan kalkar ve elektronlar yapı içerisinde örgü ile hiçbir etkileşmeye girmeden rahatlıkla hareket ederler. Bu durumda yapının direnci kritik sıcaklığın altında aniden sıfıra düşer. Kritik sıcaklığın altında bu maddeye süperiletken madde denir. Bugün bilim adamları yeni süperiletken aileleri keşfetmek ve yeni teknolojiler geliştirmek için yoğun çaba harcamaktadırlar. Aynı zamanda süperiletkenlerin mikroyapısı ve süperiletken madde içerisindeki etkileşmelerde araştırılmaktadır. Günümüzde yüksek-sıcaklık süperiletkenlerde elektronların yapı içinde rahatça hareket edebilmeleri için gerekli mükemmel yolun nasıl meydana geldiği ise hala bilinmemektedir ve teorik bir modelleme de tam olarak yapılamamaktadır.

Süperiletkenlik üzerine yapılan ilk çalışmalar 1908'de H.Kamerling Onnes'in Lieden'de Helyumu sıvılaştırması ile başladı [1]. 1911'de Onnes, 4.15 K' de Civanın öz direncinin sıfıra düştüğünü buldu [2]. Hemen bir yıl sonra uygulanan yüksek magnetik alan ile süperiletken haldeki numunenin öz direncinin normale döndüğü görüldü [3]. Böylece süperiletken metallerin magnetik davranış gösterdiği keşfedildi. 1913'te Kurşunun 7.2 K'de [2], 1930'da Niobiumun 9.2 K'de [4] süperiletken hale geçtiği görüldü.

1908 olan süperiletkenliğin keşfinden 25 yıl sonra 1933'te Meissner ve Ochsenfeld kritik sıcaklığın altındaki bir süperiletken malzemeye çok yüksek olmayan bir magnetik alan uygulandığında malzemenin bu magnetik alanı dışarıladığını gözlediler [5]. 1935' te London kardeşler Meissner etkisini ve sızma

derinliğini “dıştan uygulanan statik mağnetik akı bir süperiletken malzemeye nüfus edebilir” şeklinde açıkladılar [6]. 1950’de Ginzburg ve Landau, süperiletkenliği düzen parametresi vasıtasıyla açıkladılar ve London denklemleri için bir mağnetik alan içinde süperiletkenliğin denge durumunu hesapladılar [7]. 1957’ de ise Barden, Cooper ve Schrieffer süperiletkenlik için ilk mikroskobik teoriyi ortaya koydular. [8]. Aynı yıllarda Abrikosov numune içinde karışık durumu (mixed state) keşfetti yani, bazı örnekler içerisinde hem süperiletken hemde süperiletken olmayan bölgelerin varlığı ortaya çıkarıldı [9].

1971’de Nb_3Ga ($T_c=21$ K) [10], 1973’de Nb_3Ge ($T_c=23.2$ K) [4] süperiletken metal alaşımları keşfedildi. 1986’da Bednorz ve Müller 35 K’ lik bir geçiş sıcaklığına sahip ve oksitli bileşiklerden oluşan La-Ba-Cu-O süperiletken ailesini keşfettiler [11]. Böylece yüksek sıcaklık (high- T_c) süperiletkenliği başlamış oldu. 1987’de Mitchell, 7-20 K arasında bir geçiş sıcaklığı olan Bi-Sr-Cu-O süperiletken ailesini keşfetti [12]. Aynı yıl Wu ve arkadaşları Lantanium yerine Yitrium koyarak yeni bir sistem olan Y-Ba-Cu-O ($T_c=92$ K) ailesini buldular [13]. 1988’in başlarında Maeda ve arkadaşları Bi-Sr-Cu-O sistemine Ca ekleyerek geçiş sıcaklığını 80 K’ne yükselttiler [14]. Daha sonra $n=1, 2$ ve 3 olmak üzere CuO_2 tabakasının sayısına göre Bi-Sr-Ca-Cu-O sisteminin üç fazı bulundu ve bunların geçiş sıcaklıklarının sırasıyla 10, 85 ve 110 K olduğu görüldü [14-15]. 1988 yılı sonlarında 80 ile 120 K arasında geçiş sıcaklığına sahip Tl-Ba-Ca-Cu-O sistemi keşfedildi [16, 17]. 1991’de C_{60} türü fullerene bileşiklerinin süperiletken olduğu bulundu. K_3C_{60} 18 K civarında [18] ve $Rb_{2.7}Tl_{2.2}C_{60}$ bileşiği 42.4 K altında [19] süperiletken özellik gösterdi. Son olarak 1993’ te Hg-Ba-Ca-Cu-O sistemi keşfedildi. Bu süperiletken ailesinin geçiş sıcaklığı normal şartlarda 133 K ve yüksek basınç altında 164 K olarak belirlenmiştir [20].

Bununla birlikte yeni üretim metotları da geliştirilmeye çalışılmıştır. Cam-seramik ve katıhal reaksiyon örnek hazırlama metodlarına ilave olarak sol-jel metodu ile de günümüzde süperiletken numuneler hazırlanmaktadır.

Günümüzde süperiletkenler teknolojiye çeşitli birimlerde rahatlıkla kullanılmaktadırlar. Örneğin mikroelektronik devrelerden makro yapılara (magnet, tren ve sinyalizasyon) kadar geniş bir kullanım alanı oluşmuştur.

Bu araştırmada Bi^{+3} yerine daha küçük yarıçaplara sahip Ga^{+3} ve Zn^{+2} atomları $(\text{Bi}_{2-x}\text{Ga}_x)\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ ve $(\text{Bi}_{2-x}\text{Zn}_x)\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ ($x= 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ ve 1 için) kompozisyonlarını oluşturmak üzere katıldı ve cam-seramik metodu kullanılarak örnekler hazırlandı. Fiziksel ve elektriksel özellikleri karakterize edildi.

BÖLÜM 1

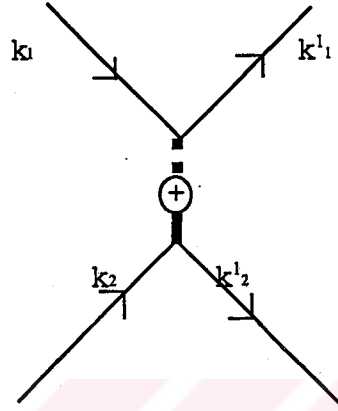
1.1. SÜPERİLETKENLİKTE TEORİK YAKLAŞIMLAR

Bugüne kadar bütün süperiletkenleri kapsayacak genel bir teori kurulamamıştır. Yapılanlar ancak eski tip, düşük-sıcaklık süperiletkenleri için geçerli olan teoriler olmuştur.

Süperiletkenler ile ilgili çalışmalar 1908' de başlamasına rağmen ilk teorik yaklaşım 1935' te London kardeşler tarafından Maxwell denklemlerinin süperiletkenlere göre düzenlenmesi ile yapılmıştır [6]. Daha sonra Ginzburg ve Landau tarafından manyetik alan içinde süperiletkenlerin denge durumunun hesaplanması ile ilgili bir yaklaşım yapılmıştır [7]. Asıl teori 1954' te Barden, Cooper ve Schrieffer tarafından geliştirilmiştir [8-10]. Elektron çiftlerinin oluşumunu konu alan ve hala günümüzde konvansiyonel süperiletkenleri de kapsayan bu teori kendilerine 1972 yılında Nobel Fizik Ödülünü kazandırmıştır. Daha sonra Anderson manyetik mekanizmayı anlatan ' Rezonans Valans Band (RVB) ' teorisini ortaya attı. Bu teori kısa mesafede etkileşmeyen spin sisteminden daha ziyade etkileşen quantum spin sıvılarını anlatır [22]. Fakat bütün bu teoriler maalesef sadece düşük sıcaklık süperiletkenlerdeki iletim mekanizmasını açıklamada başarılı oldular. Ancak yüksek sıcaklık süperiletkenleri için sadece 1989-1992 yılları arasında 1000' den fazla teori ortaya atıldıysa da bunlar içinde en önemlisi çok bileşikli malzemeler için geçerli olan ve C. M. Varma tarafından ortaya atılıp diğer teorik gruplarca da şimdilik desteklenen teoridir. Genel olarak bu teori marjinal fermi sıvısını göz önüne alıp yüksek sıcaklık süperiletkenlerdeki iletim mekanizmasını açıklamaya çalışmaktadır [23].

1.2. Barden, Cooper, Schrieffer (BCS) Teorisi

Kısaca BCS teorisi olarak adlandırılan teori $T=0$ ' da fermi yüzeyine yakın dar bir enerji aralığında bulunan elektronların net bir çekim etkileşmesi üzerine kurulmuştur, Şekil 1.1 bu çekici etkileşmeyi göstermektedir.



Şekil 1.1. İki elektron arasındaki çekici etkileşim.

Bu çekim etkileşmesi taban durumunu üst uyartılmış durumdan ayırır [1]. Çekim etkileşmesi momentum uzayında cooper çiftleri olarak adlandırılan iki elektronun tek bağ durumunu oluşturur. Eğer her iki elektronda aynı enerji durumunda ise, bunlar pauli dışarılanma ilkesine göre zıt spinlidirler ve aynı kuantum durumundadırlar. O zaman bu cooper çiftleri yapı içerisinde hiç bir dirençle karşılaşmadan yol alırlar. Mutlak sıfır civarında elektronların enerjisi yasak enerji bölgesini atlayacak kadar büyük değildir ve bu durumda cooper çiftleri bozulamayacağından enerjilerini örgüye aktaramazlar. Çiftler birbirinden ayıramayacağına göre sonuza kadar hareket edeceklerdir [24]. Yukarıda bahsedildiği gibi, elektron-örgü-elektron etkileşmesinde bir elektronun örgü ile etkileşip onu deforme etmesi ve ikinci bir elektronun bu deformasyonu görüp enerjisini azaltacak şekilde durumunu yeniden düzenlemesine neden olur [25]. Bu arada oluşan yasak enerji bandı, E_g , ise numunenin kritik sıcaklığıyla yakından ilişkilidir;

$$E_g = 4E_D \exp(-1/\lambda) \quad (1.1)$$

$$T_c = 1.14\theta_D \exp(-1/\lambda) \quad (1.2)$$

burada θ_D ; debye sıcaklığı, λ ; elektron-fonon çift sabitidir ve

$$\lambda = UN(E_F) \quad (1.3)$$

dir. U ; elektron-örgü etkileşme enerjisi, $N(E_F)$; fermi enerji düzeyindeki elektronların durum yoğunluğu, E_D ; debye enerjisidir. k_B ; Boltzmann sabiti olmak üzere E_D ' nin değeri

$$E_D = k_B \theta_D \quad (1.4)$$

dir. Buradan denklem 1.1' in denklem 1.2' ye oranlanması ile

$$\frac{E_g}{T_c} = \frac{4E_D \exp(-1/\lambda)}{1.14\theta_D \exp(-1/\lambda)} = \frac{4E_D}{1.14\theta_D} = \frac{4\theta_D k_B}{1.14\theta_D} = \frac{4}{1.14} k_B = 3.53 k_B \quad (1.5)$$

evrensel sabiti elde edilir. Bu sabit elektron-elektron çekim potansiyelinden bağımsızdır. Geçiş sıcaklığı (T_c), fermi seviyesindeki $N(E_F)$ durum yoğunluğunu ve elektron örgü etkileşme enerjisi U ' yu içerir, yani;

$$T_c = 1.14\theta_D \exp\{-1/UN(E_F)\} \quad (1.6)$$

dir. Bu şartların altında BCS modelinin başarılı olabilmesi için üç temel unsur vardır;

- 1- Ortamın serbest elektron gazı olması gerekir ki bağlı boson durumuna ulaşılsın.
- 2- Cooper çiftleri arasındaki uzaklık yaklaşık olarak 100 nm.boyutunda olmalıdır.
- 3- İletim elektron yoğunluğunun fazla olması gerekir. Aksi takdirde çekici Coulomb etkileşmeleri elektron-fonon-elektron etkileşmesini perdeleyebilir.

1.3. Anderson Teorisi (Rezonans Valans Band Teorisi)

Bu modele göre tek elektron spinleri örgü noktalarında lokalize olurlar ve bir diğeri ile etkileşerek antiferromağnetik düzenleme oluştururlar. Atomlar arası yer değiştirme, 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 boson tipi bir şekillenim oluşturacağını söyler. Eğer bu örgüye bir alıcı iyon yerleştirilirse holler lokalize elektron çiftleri ağında ortaya çıkacaktır. Yani cooper çiftler örgü yerlerinde lokalize olmuşlardır ve termodinamik bakımdan da kararlıdır. Bu kararlılıkta süper elektron çifti akımını yani süperiletkenliği ortaya çıkarır [26-27].



BÖLÜM 2

FİZİKSEL ÖZELLİKLER VE KAVRAMLARIN TANIMI

Bir süperiletken malzemenin elektriksel ve manyetik davranışları oldukça ilginç fiziksel özellikler ortaya koyar. Dolayısı ile bir çok anabilim dalına çalışma imkanı sağlar.

2.1. Kritik Alan

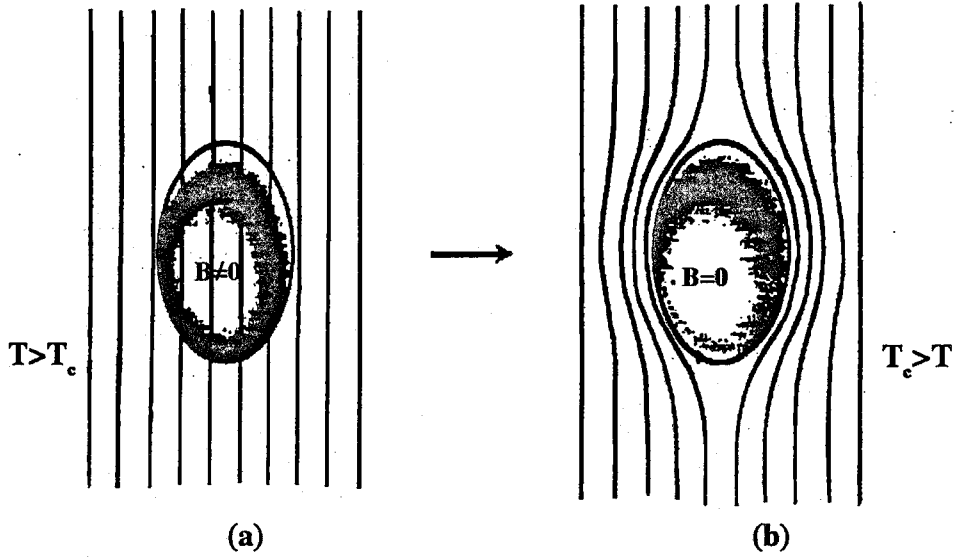
Süperiletkenliğin önemli bir özelliği kritik alandır. Süperiletken durumdaki her örnekte bir kritik manyetik alan vardır. Bu alana kadar örnek dışarıdan uygulanan manyetik alanı dışlar. Bu kritik değer geçildiğinde ise örnek tekrar normal durumuna döner. Kritik manyetik alan;

$$B_c(T) = B_c(0)[1-(T/T_c)^2] \quad (2.1)$$

şeklinde ifade edilir ve hem örneğin geçiş sıcaklığı T_c ' ye hem de ortamın sıcaklığına bağlıdır [10].

2.2. Meissner Etkisi

Bir süperiletken malzemenin süperiletkenlik yapısını bozmadan uygulanabilecek maksimum manyetik alan denklem 2.1 ile verilir. Normal durumda süperiletken malzeme manyetik bir materyal değildir. Bu nedenle, şekil 2.1.a' da görüldüğü gibi malzeme bir manyetik alana konulduğunda manyetik alan çizgileri numuneden herhangi bir dışlanma olmadan geçer. Eğer örnek kritik sıcaklık (T_c)' nin altına soğutulursa, örnek yüzeyinde manyetik alana zıt, girdap (vortex) şeklinde bir manyetik alan oluşur ve şekil 2.1.b' de görüldüğü gibi manyetik alan çizgileri dışlanır.



Şekil 2.1. (a) Normal durum, (b) süperiletken durum.

Bu gelişme ise seramik malzemenin metalik özellik göstermesinin en büyük kanıtıdır. Yüzeyde oluşan magnetik alan ($B_{yüz}$), dış magnetik alan ($B_{dış}$) ile orantılıdır.

$$B_{yüz} \propto B_{dış} = B_c(T) \quad (2.2)$$

Buradaki kritik alan değeri $B_{yüz}$ ' e bağlıdır ve $B_c(T)$ kritik değeri yüzeyde oluşan kritik değerdir. Eğer bu kritik değer geçilirse numune yine normal durumuna döner.

2.3.Süperiletkenliğe Geçişin Termodinamiği

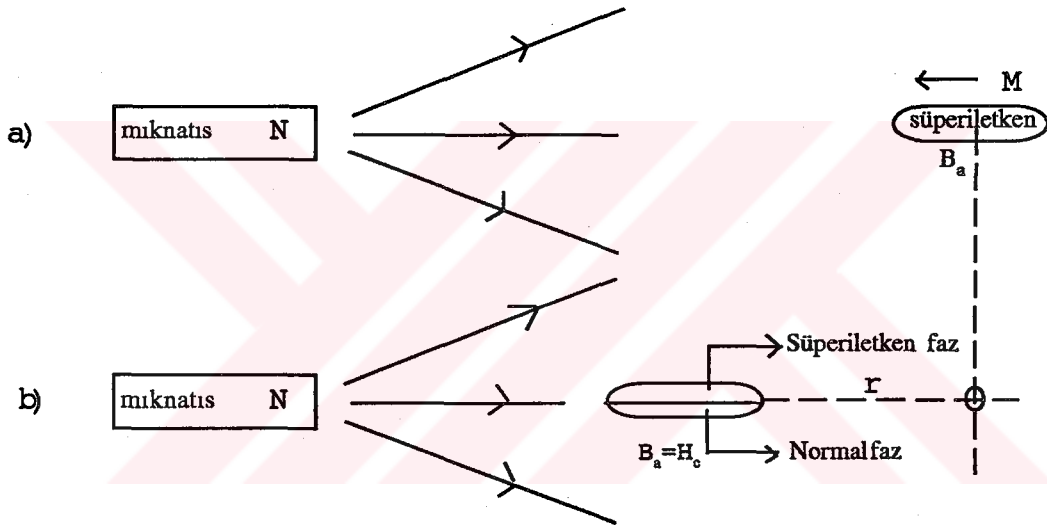
Normal ve süperiletken durumlar arasındaki geçiş tıpkı sıvı ve gaz fazlar arasındaki geçiş gibi tersinir bir olaydır ve tersinir olması bu geçişi termodinamik açıdan incelemeyi mümkün kılar.

Süperiletken durumun normal duruma göre serbest enerjisi kalorimetri veya magnetik yöntemlerle ölçülebilir. Kalorimetri yönteminde serbest ve normal durumlar arasındaki ısı sığası farkı bize süperiletken durumun dengedeki serbest enerjisini verir. Magnetik yöntemde, dengedeki serbest enerji sabit sıcaklıkta

süperiletken durumu yok eden dış mağnetik alandan bulunur. Şekil 2.2' de gösterildiği gibi bir süperiletkeni mıknatısın mağnetik alanında r kadar hareket ettirmek için yapılan iş;

$$W = - \int_0^B \vec{M} \cdot d\vec{B} \quad (2.3)$$

ile ifade edilir. Burada M mağnetizasyondur.



Şekil 2.2. (a) Meissner etkisinin tam olduğu an $M = -B_c/4\pi$, (b) Uygulanan alan B_c değerine ulaŐtıđında normal durum, süperiletken durumla beraber bulunur. Burada serbest enerji yoğunlukları eŐittir.

Bu denklemin termodinamik özdeŐliđi ise

$$d\vec{F} = \frac{1}{4\pi} \vec{B} \cdot d\vec{B} \quad (2.4)$$

ile verilir. Burada dF serbest enerji yoğunluğudur. M mağnetizasyonu B' ye bağılı olduğundan;

$$d\vec{F}_s = \frac{1}{4\pi} \vec{B} \cdot d\vec{B} \quad (\text{CGS}) \quad (2.5)$$

olur. Numune, mağnetik alanın sıfır olduğu yerden B_c olduğu yere getirildiğinde serbest enerji yoğunluğundaki artış

$$F_s(B_c) - F_s(0) = B_c^2 / 8\pi \quad (2.6)$$

dır. Mağnetik olmayan bir metalde normal durumdaki mağnetik alınganlığı ihmal edilirse $M=0$ ve metalin enerjisi uygulanan alandan bağımsız olur. Bu durumda kritik alan değerinde

$$F_N(B_c) = F_N(0) \quad (2.7)$$

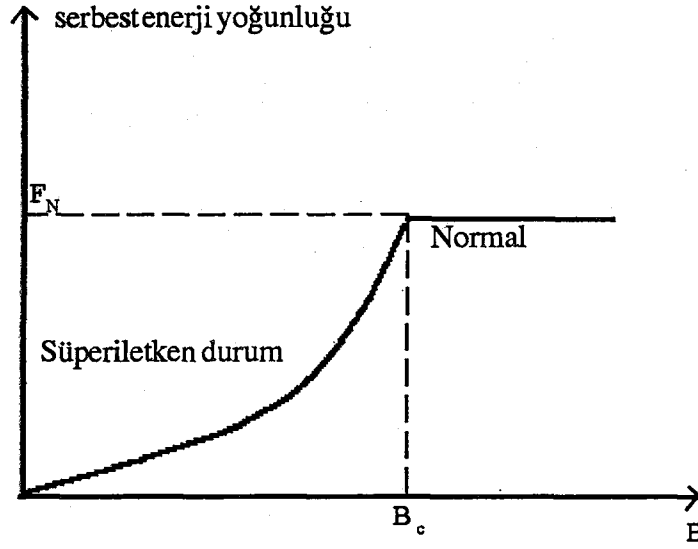
dır. B_c kritik değerinde normal ve süperiletken durumların enerjileri aynı olmalıdır:

$$F_N(B_c) = F_s(B_c) = F_0 + B_c^2 / 8\pi \quad (2.8)$$

Kritik alanda numune kararlıdır ve

$$\Delta F = F_N(0) - F_s(0) = B_c^2 / 8\pi \quad (2.9)$$

olarak dentedeki serbest enerji yoğunluğu bulunmuş olur. Şekil 2.3, normal metallere için serbest enerji yoğunluğunun uygulanan alana karşı grafiğini göstermektedir.

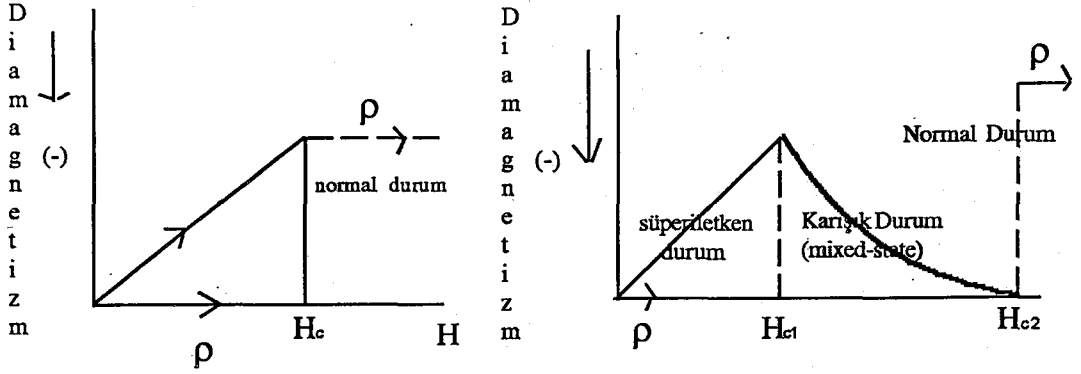


Şekil 2.3. Süperiletken ve normal fazlardaki serbest enerji yoğunluğu üzerine mağnetik alanın etkisi.

2.4. I. ve II. Tip Süperiletkenler

Genel olarak süperiletken malzemeler I. ve II. tip süperiletkenler olmak üzere ikiye ayrılırlar [28-29]. BCS modeline uyan, saf malzemeler I. tip süperiletkendir. Bu tipteki süperiletkenler kritik alan değeri (H_C)' ye kadar uygulanan mağnetik alanı dışarlar. Ancak H_C değeri geçildiğinde malzeme keskin bir şekilde normal hale geçer Şekil 2.4.a. Bu tip süperiletkenlerin T_c geçiş sıcaklıkları mutlak sıfır civarındadır.

II. tip süperiletkenler geçiş metalleri ve alaşımlardan oluşmuş komposit maddelerdir. II. tip süperiletkenlerde uygulanan alan H_{C1} değerine gelinceye kadar mağnetik alan çizgileri dışlanır. H_{C1} değerine geçildiğinde mağnetik alan çizgileri kısmen dışarı atılır ama numune hala süperiletkendir. H_{C2} değerine gelindiğinde mağnetik alan çizgileri tümü ile numuneye girer ve süperiletkenlik yok olur. H_{C1} ve H_{C2} arasındaki bölgede süperiletken içerisinde öbekler halinde mağnetik akı oluşur ve bu bölgeye karışık durum denir, Şekil 2.4.b.



Şekil 2.4. (a) I.tip süperiletkenlik ve (b) II.tip süperiletkenliğin uygulanan alana karşı diamağnetizm eğrisi.

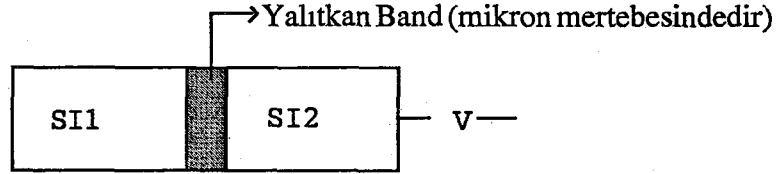
2.5. Josephson Etkisi (Tünelleme Olayı)

Şekil 2.5' de gösterildiği gibi, bir süperiletken malzeme ince bir yalıtkan ile ikiye ayrılmış olsun, malzemenin her iki yanında fiziksel olarak aynı özellikte bulunsun, süperiletken durum 1 (S_1) ve süperiletken durum 2 (S_2) olsun. Bu durumda cooper çiftleri birinci süperiletkenin fermi yüzeyinden ikinci süperiletkenin fermi yüzeyine geçemez [30]. Numuneye S_2 tarafında çok küçük bir gerilim uygulandığında başka bir deyişle elektron pompalandığında, S_2 ' deki elektron konsantrasyonu artacak ve yığılan elektronlar S_1 ' e doğru akma eğilimine girecektir. Bu taşınma işlemi ancak tünelleme ile olur. Yani iki süperiletken arasındaki yalıtkan ince bariyerden kuantum mekaniksel bir tünelleme olayı ile geçerler. Bu olay süperiletkenlikte Josephson etkisi olarak bilinir. Tünelleme olayı üç şekilde meydana gelebilir;

1- D.C. -Josephson etkisi; numuneye D.C. voltaj uygulandığında eklem boyunca bir D.C. akımının akmasıdır.

2- A.C. - Josephson etkisi; uygulanan A.C. voltaj ile eklem boyunca sinüzoidal akımın akışı ile ilişkilidir.

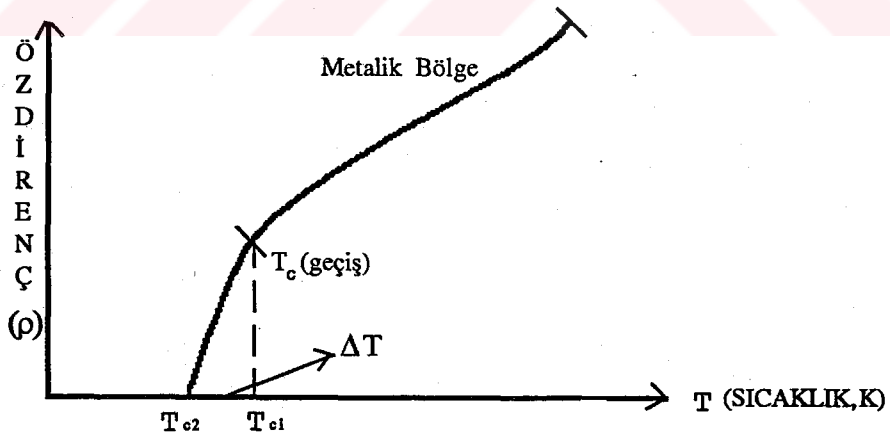
3- Örneğe mağnetik alan uygulayarak bir osilasyon yaratılması sonucu meydana getirilen Josephson etkisidir.



Şekil 2.5. Bir yalıtkanla ayrılmış süperiletken malzeme.

2.6. Geçiş Sıcaklığı , (T_c)

Malzemenin metalik özelliklerinin değişmeye başladığı sıcaklık geçiş sıcaklığı olarak isimlendirilir, şekil 2.6.



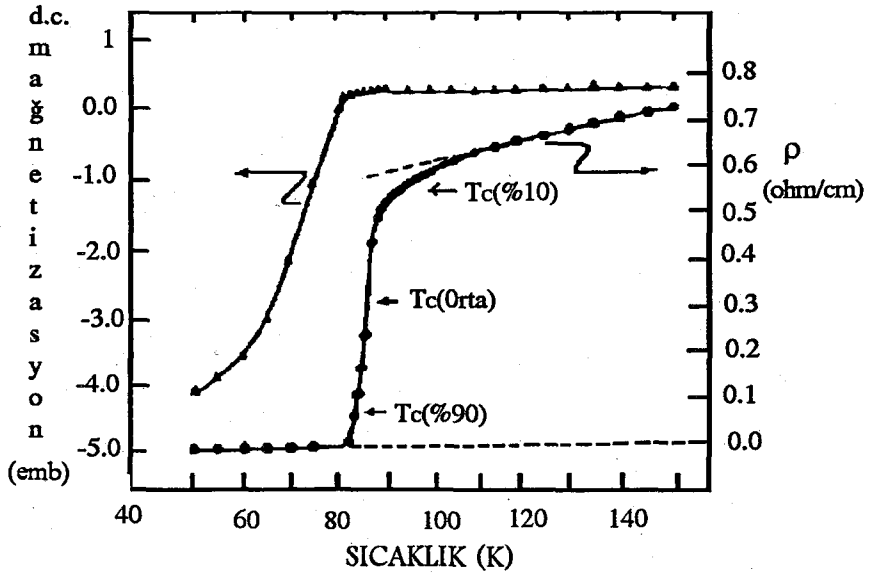
Şekil 2.6. Özdirencin sıcaklığa karşı değişimi, $\Delta T = T_{c1} - T_{c2}$.

Geçiş sıcaklığının başlangıç noktası ile son noktası arasında bir bölge vardır (ΔT). Bu bölge ne kadar dar olursa malzeme o kadar iyi elektriksel iletkenliğe sahiptir. Aksi durumda elektriksel iletkenlik II. tip süperiletkenliğe girer.

2.7. Özdirenç ve Mağnetik Alınganlık

Günümüzde süperiletkenlik iki temel unsura dayanır; sıfır direnç ve mükemmel diamağnetizim. İdeal bir süperiletkende direnç ve mağnetik ölçümler beraber yapılır. Bir çok durumda sıcaklığa karşı özdirenç eğrisi, mağnetik alınganlık eğrisinden daha keskindir ve özdirenç eğrisinin düşmeye başladığı sıcaklık, mağnetik alınganlık eğrisininkinden daha yüksektir. Çoğunlukla T_c geçiş sıcaklığı özdirenç eğrisinin değişmeye başladığı andan itibaren orta noktasından hesaplanır, şekil 2.7.

Alınganlık ölçümleri ise numunenin tamamının mağnetik durumunu belirler. Numunenin tamamının süperiletken duruma geçtiğinin iyi bir göstergesidir. Özdirenç ölçümleri daha ziyade sürekli süperiletken yollar meydana geldiğinde kendini gösterir. Mağnetik alınganlık ölçümleri süperiletken durumun iyi bir göstergesi iken özdirenç ölçümleride uygulamalı amaçlar için güzel bir pratik yoldur. Şekil 2.7, $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ için 50-150 K arasında elektriksel özdirenç ve mağnetizasyon eğrisini göstermektedir [31].



Şekil 2.7. $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ için mağnetizasyon ve özdirenç eğrisi.

2.8. Kritik Akım Yoğunluğu

Kritik mağnetik alan değerinde olduğu gibi, bir süperiletken malzemede akım kritik bir değerin üzerine çıkarıldığında da süperiletkenlik durumu bozular. İşte bu kritik akım değerine kritik akım yoğunluğu (J_c) denir. J_c değeri $T=T_c$ ' de artmaya başlar ve $T=0$ ' da maksimum değerine ulaşır. J_c değerini ölçmek için yarı teorik ve pratik metodlar geliştirilmiştir. Pratik olarak örneğe uygulanan voltajdan dolayı oluşan akımı ölçerek J_c bulunabilir.

Yarı teorik akım yoğunluğunun hesaplanabilmesi için üç yol vardır:

$$J_m = \frac{30(\Delta M)}{d} \text{Acm}^{-2} \quad (2.10)$$

$$J_m = \frac{20(\Delta M)}{a \left(1 - \frac{a}{3b}\right)} \text{Acm}^{-2} \quad (2.11)$$

$$J_c(B_a) = \frac{1}{1 + \left(\frac{B_a}{B_0}\right)^{1/3}} \text{Acm}^{-2} \quad (2.12)$$

bu formüllerin ilk ikisi Bean formülü, üçüncüsü Müller formülüdür [32]. Birinci ve ikinci formüllerdeki $\Delta M = M_+ - M_-$ (M_+ pozitif mağnetizasyon ve M_- negatif mağnetizasyonu gösterir), birinci formüldeki d ; tanecik büyüklüğü, ikinci formüldeki a ve b ; dikdörtgen olarak alınan numunenin boyutları, üçüncü formüldeki B_a ; uygulanan mağnetik alan, B_0 ; ilk mağnetik alandır.

2.9. Uyum Uzunluğu (ξ)

Süperiletken özelliklerin tespitinde kullanılan temel parametrelerden biriside uyum uzunluğu ξ ' dur. Uyum uzunluğu süperiletken içinde konuma bağlı mağnetik

alan olduğunda elektron yoğunluğunun yaklaşık olarak sabit kaldığı uzunluktur. Yani süperiletkenliğin oluşabileceği en küçük boyut veya elektron çiftlerinin birarada bulunabileceği mesafedir.

Uyum uzunluğu konuma bağlı magnetik alanda önemli ölçüde değişmeyen enerji band aralığının da bir ölçüsüdür. Yani normal ve süperiletken durum arasındaki orta tabakanın minimum genişliğidir. I. ve II. tip süperiletkenler için $\xi = (\xi_0 \rho)^{1/2}$ limitinde kullanılır [34]. ξ_0 öz uyum uzunluğu olarak tanımlanır. II. tür süperiletkenlerin öz uyum uzunluğu, Pippard denklemi ile verilen $\xi_0 = 0.39hV_f / \pi E_g$, I. tür süperiletkenlerin öz uyum uzunluğundan daha kısadır. Uyum uzunluğunun küçük olmasının esas sebebi elektron saçılmasıdır. Böylece uyum uzunluğu aşağıdaki bağıntıda verilen ortalama serbest yola bağlı olur [33].

$$\frac{1}{\xi} = \frac{1}{\xi_0} + \frac{1}{\rho} \quad (2.13)$$

Burada ρ ; ortalama serbest yoldur. $\rho \ll \xi_0$ limitinde $\xi \approx \rho$ olur.

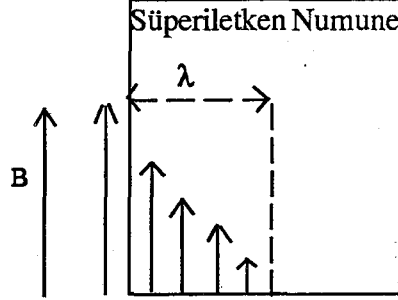
2.10. Sızma Derinliği (λ)

Dış bir magnetik alan süperiletken numune içinde bir anda sıfıra düşmez, bu düşüş tamamen üsteldir. Yani perdeleme akımı içinden aktığı tabakanın kalınlığına eşit bir uzaklığa kadar azalarak devam eder ve sonra sıfıra düşer. İşte bu uzaklığa sızma derinliği (λ) denir. Bu olay ilk olarak London kardeşler tarafından bulunmuştur [35]. Analizleri ise Gorter ve Cosimir'in çift sıvı modeli ile başlamıştır [36]. Bu modele göre $T > T_c$ sıcaklığında süperiletken içinde toplam iletim elektronlarının sadece $n_s(T)/n'$ lik kısmı süper akım taşıyabilir. $n_s(T)$ süperiletimi meydana getiren elektronların yoğunluğudur. Sıcaklık T_c ' nin çok altına düşürüldüğünde n_s , toplam yoğunluğu n' ye yaklaşır.

Süperiletkenlikteki magnetik alanların ve akımların sadece yüzeyin λ kalınlıklı bir tabakasinda meydana gelebileceği gözlenmiştir ve sızma derinliği λ olarak bilinir teorik olarak da ;

$$\lambda = \left(\frac{mc^2}{4\pi n_s e^2} \right)^{1/2} \text{ \AA} \quad (2.14)$$

ifadesi ile açıklanır. Burada n_s ; süperiletimi meydana getiren elektronların yoğunluğu, m ; elektronun kütlesidir.



Şekil 2.8. Uygulanan bir mağnetik alanın bir süperiletken içine girişi ve üstel azalması.

2.11. Ginzburg-Landau Parametresi

Ginzburg-Landau parametresi κ , sızma derinliği λ 'nın uyum uzunluğu ξ 'ye oranıdır. κ 'nın $1/\sqrt{2}$ 'den küçük olup olmamasına göre süperiletkenler I. tip ve II. tip süperiletken olarak sınıflandırılır. Eğer $\kappa < 1/\sqrt{2}$ ise I. tip, $\kappa > 1/\sqrt{2}$ ise II. tip süperiletkendir.

2.12. İzotop Etkisi

Fononun aracılık ettiği süperiletkenlik için geleneksel test izotop etkisidir. Bir element için geçiş sıcaklığı T_c , atomik kütle M ile de orantılıdır.

$$T_c M^\alpha = \text{sabit} \quad (2.15)$$

Burada α , süperiletkenlerde elektron-fonon çiftlenimi için $1/2$ ' dir. Çok atomlu bileşikler için, kompleks yapıda T_c ' nin izotopun kütesine nasıl bağlı olduğunu tahmin etmek zordur. Ama izotop etkisi bileşiklerde gözlenmiştir. Araştırmacılar, LaSrCuO' nun ^{18}O eklenmesi ile $0.1 < \alpha < 0.35$ arasında değişen pozitif izotop etkisi gösterdiğini bulmuşlardır [37-38]. $\text{YBa}_2\text{Ca}_3\text{O}_7$ ve LaBaCuO bileşiklerinde ^{18}O yerine ^{16}O koyulması ile $\alpha=0$ olduğu bulundu [38-39]. Zenginleştirilmiş ^{63}Cu , ^{65}Cu , ^{135}Ba ve ^{138}Ba ile hiç bir izotop etkisi gözlenmemiştir [40]. Bununla birlikte ^{18}O yerine ^{16}O ' nin koyulması ile T_c ' de %70-90' lık bir azalma görülmüştür [39].

α ' nın $1/2$ ' ye yakın pozitif değeri, fononun aracılık ettiği BCS mekanizmasının güçlü bir destekleyicisidir. İzotop etkisi katsayısı çiftlenme kuvveti ile artar [41]. Os ve Nb_3Sn gibi süperiletkenlerin çok fazla olmamakla birlikte izotopik kütleyle bağlılık gösterdikleri gözlenmiştir. [41-42]. Böylece bir fonon mekanizması için negatif sonuçlar ortaya çıkmaz. Excitonlar, rezonans valans band ve elektron-elektron çiftlenmesinin titreşim modeli gibi diğer modellerde çok az veya hiç izotop etkisi olmadığıda bildirilmektedir [43].

BÖLÜM 3

CAM-SERAMİKLER

3.1. Camların Oluşumu ve Yapısı

Camlar isotropik, homojen, şeffaf, kimyasallara dayanıklı fakat mekanik olarak kırılğan sert maddelerdir. Cam eriyiğın hızlı soğutulması sonucu elde edilir.

Camlar atomik düzeni 10 nm. den daha büyük olmayan uzun düzen parametresine sahip maddelerdir. Bugün camların sadece inorganik değil aynı zamanda organik te olabildikleri bilinmektedir. Amorf maddeler sadece eritme-soğutma tekniğı ile değil, vakum-buharlaştırma tekniğı ile de hazırlanabilir [45].

Camlar yarıkararlı maddelerdir ve bu nedenle camların serbest enerjisi, kristalleştiklerinde sahip olacakları serbest enerjiden büyüktür. Eriyiğın viskozitesi sıcaklığın düşmesi ile sürekli artar ve neticede viskozite, cam durumunda en yüksek değerine ulaşır. İşte bu yüksek viskozite ile cam durum sıvı durumdan ayrılır. Bu nedenle cama süpersoğutulmuş sıvı gibi bakılabilir.

Camlar atomik düzeni 10 nm.' den büyük olamayan ve rastgele yerleşmiş bir düzende olduklarından X-ışını difraktogramlarına bakıldığında sıvılarınkine benzer şekilde $2\theta=30^0$ civarında geniş bir pik verirler. Camın şeffaflığı ise tamamen tanecik sınırının olmamasından dolayıdır.

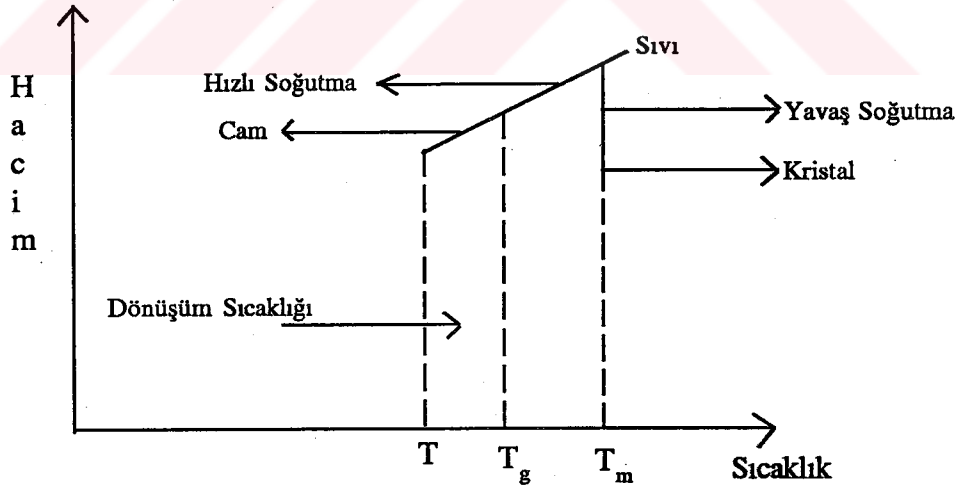
Eğer camlar kontrollü şartlar altında ısıtıl işlemlere tabi tutulursa önce çekirdeklenme başlar, sıcaklığın artırılması ile veya ısıtıl işlem süresinin uzatılması ile kristalleşme olur. Bu yeni oluşmuş materyale 'cam-seramik' denir. Cam-seramikler çok ince tanecikli yapıya sahiptirler. Cam-seramiklerde kristalin büyüklüğü çekirdeklenme yoğunluğuna bağlıdır. Eğer materyal büyük taneciklere sahip ise bu, spherulitic kristal büyümesine yol açar ve cam-seramiklerin mekaniksel kuvveti azalır.

Camlardaki atomlar da belirli pozisyonlar etrafında titreşirler. Camlar iyonokovalent bağlı üç boyutta ağ (network) formunda düzenlenirler. Fakat bu network periyodik değildir. Cam yapıda moleküllerin bant açılarında önemli bir bozulma söz konusudur.

Bazı oksitler eritilip soğutulduklarında üç boyutta sürekli, rastgele yapılar oluşturabilirler. Bu oksitlere cam-yapıcı (glass-forming) veya ağ-yapıcı (network-forming) oksitler denmektedir. En yaygın cam-yapıcı oksit SiO_2 ' dir. Bundan başka B_2O_3 , GeO_2 ve P_2O_5 oksitleride örnek olarak verilebilir [44]. Kalan diğer oksitler ağ-düzenleyici (network-modifier) ve ara tamamlayıcılar (intermediate) olarak sınıflandırılabilir [45].

Alüminyumoksit ara tamamlayıcı oksitlere iyi bir örnektir. Ara tamamlayıcı oksitler cam yapma kabiliyetine sahip olmamakla birlikte cam networkuna katılırlar. Bundan başka zirkonyumoksit ve titanyumoksit te ara tamamlayıcı oksitlere örnektir.

Cam oluşumunda kritik bir faktör de soğutma hızıdır. Bu, doğrudan materyalin kinetik karakteristikleri üzerine etki eder. Sıvıların eriyik durumundan olan soğutulması hızlı olursa cam meydana gelir yavaş olursa kristalleşme meydana gelir, Şekil 3.1 [46-47].



Şekil 3.1. Cam oluşumu için sıcaklık hacim ilişkisi. Burada T_g ; cam geçiş sıcaklığı ve T_m ; erime sıcaklığıdır.

3.2.Camların Kristalleşmesi

Camlar kristalleşmemiş katılardır ve serbest enerjileri de bir hayli büyüktür. Termodinamik olarak daha düşük enerji düzeyinde bulunmak isterler. Camlar kinetik olarak da çok yüksek viskoziteye sahip olduklarından yarıkararlı maddelerdir. Eğer şartlar uygun olursa kristalleşirler. Camların kristal faza dönüşümü atomlar arasındaki bağların kırılmasını gerektirir. Bu dışarıdan verilecek termal enerji ile olur. Camın kontrollü kristalleşmesi önemlidir. Çünkü camın, cam-seramiğe dönüşümü süresince boyutlarında ve hacminde değişim olur.

Kristalleşme, küçük mesafede iyi düzenlenmemiş sıvı yapıdan düzenli yapıya geçiş için yapılan işlemdir. Belli bir basınç altında sıvıdan katıya geçiş sabit sıcaklıkta olur ve bu sıcaklık donma noktası olarak bilinir. Kristalleşme işlemi sırasında yapılan bir gözlemede dönüşümün ana faz ile eşzamanlı olarak meydana gelmediği de bulunmuştur [34]. Yani dönüşüm farklı merkezlerden de ilerleyebilir. Kristal büyümesi (oluşumu) ilk olarak çekirdekler üzerinde ve küçük kristallerde meydana gelir. Bu nedenle kristalleşme işlemi; çekirdeklenme ve kristalleşme olarak ikiye ayrılır.

Çekirdeklenme sıvı fazda olduğunkinden daha uzun atomik düzeni olan bölgelerin oluşumunu kapsar. Bu kararsız ara durumlara 'embriyo' denir. Embriyolar bir kritik büyüklüğe sahiptirler. Embriyoların büyüklüğü bu kritik büyüklüğü geçtiğinde kararlı fazların olduğu çekirdekler oluşur. Çekirdeklenme ise iki türdür; Homojen Çekirdeklenme ve heterojen Çekirdeklenme.

3.2.1.Homojen Çekirdeklenme

Homojen çekirdeklenmede kristaller ilk küçük embriyolar üzerinde büyürler. Sıvı fazın yapısındaki lokal dalgalanmalardan dolayı doğan embriyolarda oluşan homojen çekirdeklenmeyi, yabancı parçacıkların dışarılanma probleminden dolayı gözlemlenmek zordur. Homojen çekirdeklenmede ana fazın bütün elemanları kimyasal, enerjik ve yapısal olarak özdeş olduklarında, yüksek derecede süperdoyma ve sıvı fazın süpersoğutulması sırasında meydana gelir. Camın her yerinde böyle çekirdeklenme olması ihtimali aynıdır. Homojen çekirdeklenme olasılığı süperdoyma derecesi ile orantılıdır.

Ana faz içinde yeni bir faz (çekirdek) oluşması için sistemin serbest enerjisinde artış olmalıdır [48].

Çekirdeklenme sırasında meydana gelecek serbest enerji değişimine iki farklı katkı vardır. İlki embriyo ve ana faz arasında bir sınır veya yüzeyin oluşması, yani ara yüzey enerjisinden dolayı serbest enerjideki kazancın sonucudur. İkincisi embriyo içindeki atomların düzenlenişi çevresindekilerden daha iyi olacağından serbest enerjide bir azalmanın olmasıdır. Bu nedenle birbirine zıt iki faktör vardır. r yarıçapında bir bölge için serbest enerji;

$$\Delta F = -4/3\pi r^3 \Delta f_v + 4\pi r^2 \Delta f_s \quad (3.1)$$

dir [48]. Burada Δf_v ; bir fazdan diğerine dönüşüm oluyorken birim hacim başına serbest enerjideki değişim ve Δf_s ; iki faz arasındaki yüzey alanı başına enerjidir.

3.2.2.Heterojen Çekirdeklenme

Heterojen çekirdeklenmede kristaller, çekirdeklerden kimyasal olarak oldukça farklıdır. Sisteme dışarıdan katılan belli katı cisimler kristalleşmeyi geliştirir. Bu etki heterojenlik ile açıklanmaktadır. Bir numunede boşluklar, safsızlıklar, dislokasyonlar ve tane sınırları gibi örgü kusurları bulunduğu heterojen çekirdeklenme görülür. Genelde kusur merkezlerinde, tercihli yerlerde ortaya çıkan ve homojen olmayan bu çekirdeklenmeye 'heterojen çekirdeklenme' denir. Bu tip çekirdeklenme daha çok camların dış yüzeyinde meydana gelmekle birlikte yüzey tabakasının içinde de meydana gelir [49-50].

3.3. Kristal Büyütme

Çekirdeklenme evresinden sonra gelen kristal büyütme işlemi üretilecek materyalin morfolojisini belirlemede oldukça önemlidir. Kristal büyümesi için zamana ve sıcaklığa ihtiyaç vardır. Isıtma hızı da cam-seramik üretiminde dikkat edilmesi gereken faktördür. Yüksek ısıtma hızında termal zorlanmalar sonucu çatlaklar oluşabilir, yavaş ısıtma hızında ise numunede artık cam kalması sonucu

oluşan ürünün mekanik ve kimyasal özellikleri azalır. Kristal büyümesi genel olarak iki faktöre bağlıdır;

a-) Belli bir hızda düzensiz cam yapı büyüyen kristalin periyodik örgüsü olarak yeniden düzenlenir.

b-) Belli bir hızda faz dönüşüm işleminde bir enerji açığa çıkar ve bu kristal-cam arayüzeyinden çıkan ısı akış hızıdır.

Kristal yapının serbest enerjisi cam yapınınkinden ΔG kadar küçüktür. Cam-kristal ara yüzeyindeki bir atom serbest aktivasyon enerjisi (ΔG^{\ddagger})'ne eşit bir enerji bariyerini aşmalıdır. Kristal büyüme hızı için genel ifade

$$U = a_0 v \exp[-\Delta G^{\ddagger}/RT]. [1 - \exp(\Delta G/RT)] \quad (3.2)$$

olarak bulunur [51]. Burada a_0 ; atomlar arası mesafe ve v ; kristal-cam arayüzeyindeki atomun titreşim frekansıdır. Bu bağıntı verilen bir atomun bir yerden çıkarılma veya bir yere eklenme olasılığının kristal-sıvı arayüzeyinin her yerinde aynı olduğu farzı üzerine kurulmuştur. Genellikle büyüme arayüzeyi kesen vida dislokasyonları ile yerleşim yerlerine eklenecek diğer atomlar için termal olarak elverişli olan mekanizma ile olur.

Sonuç olarak camların mikroyapısına etki eden faktörleri beş grupta toplayabiliriz; a-) zaman, b-) sıcaklık, c-) çekirdeklenme, d-) kristal büyümesi ve e-) iç yapıdır.

3.4. Cam-Seramik Yüksek-Sıcaklık Süperiletkenleri

Cam-seramik HT_c süperiletkenleri ilk olarak Komatsu ve arkadaşları tarafından Bi-Sr-Ca-Cu-O türü HT_c süperiletkenlerinin eritilip hızlı soğutulması sonucu elde edildi [21]. Böylece yüksek yoğunlukta, homojen ve 100 K civarında geçiş sıcaklığına sahip materyaller elde edilmeye başlandı. YBCO ve TBCCO türü sistemler içinde cam-seramik metodu denendi ama camlaşma özelliği olmayan oksitlerden meydana geldiği için başarısız olmuştur.

3.4.1. BSCCO-Türü Cam-Seramik Süperiletken Sistemler İle Yapılan Çalışmalar

İlk amorf süperiletken madde bizmuttur. Bizmut 6K civarında süperiletken hale geçmektedir [52]. BSCCO sisteminde Bi_2O_3 cam-yapıcı diğer kalan Sr, Ca ve Cu cam-düzenleyici olarak hareket ederler. Ama bu dört elementin yapıda hacimsel olarak belli bir kritik değerin üzerine çıkması veya çok altına düşmesi durumunda cam oluşma eğilimini azaltır.

Araştırma grupları BSCCO sisteminin cam oluşum bölgesini geliştirmek ve elektriksel özelliklerini artırmak için sisteme çeşitli katkılar yaptılar. Komatsu [53] ve Tohge [54], $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ ve $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{SrCaCu}_2\text{O}_{8+y}$ sistemlerini incelediler. İlk sistemde $0.2 \leq x \leq 0.6$ ve ikinci sistemde $0.1 \leq x \leq 0.3$ için cam oluşum bölgesi genişlediğini ve HT_c fazının hacim kesrinin arttığı sistemlerin kararlı hale geldiğini, ikinci sistemde $x > 0.3$ için cam oluşum kabiliyeti azaldığını ve örneklerin elektriksel özelliklerinin kötüleştiğini buldular.

Abe ve arkadaşları [55], Higashida ve arkadaşları [56], Mandair ve arkadaşları ve son olarak Komatsu ve arkadaşları sisteme alüminyum eklediler. Al^{3+} 'ün network-yapıcı iyon olarak hareket ettiğini ortaya çıkardılar. $0.1 \leq y \leq 0.5$ aralığında $\text{BiSrCaCuAl}_y\text{O}_x$ sisteminin süperiletken özelliklerinde bir değişiklik olmadığını, $0.7 \leq y \leq 2$ olduğunda camlaşma çok daha kolay olurken süperiletken özelliklerin kötüleştiğini buldular.

Blunt ve arkadaşları [57] ve Abmann ve arkadaşları [58], $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ sistemine %10 Ga_2O_3 eklediler. Ga bu sistemde cam-yapıcı iyon olarak hareket ettiğini buldular. Eriyiğin viskozitesinin arttığını ve çalışma aralığının genişlediğini bildirdiler. Isıl işlem sıcaklığı ve kristalleşme süresi önemli ölçüde azalırken, süperiletkenlik özelliğinde önemli bir değişim gözlenmediğini gördüler.

Yoshimura ve arkadaşları [59], $0.1 \leq x \leq 2$ olmak üzere $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{2-x}\text{Cd}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$ sistemini incelediler. Cd konsantrasyonunun düşük olması halinde cam elde edildiğini ama bu konsantrasyon yüksek olduğunda cam yapma kabiliyetinin düştüğünü, kristal yapının tetragonalden orthorombiğe dönüştüğünü bildirdiler.

Hongyo ve arkadaşları [60], $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.9}\text{Ca}_{2.2}\text{Cu}_4\text{Li}_{0.5}\text{O}_x$ sistemini incelediler ve cam oluşumu üzerine lityumun hiçbir etkisinin olmadığını buldular.

Daha sonra Nasu ve arkadaşları [61], BSCCO sistemine Nb eklediler. Nb ile HT_c fazının hacim kesrinin biraz arttığını ama cam oluşma kabiliyetinin şiddetli bir şekilde engellendiğini gördüler.

Tsuboi ve arkadaşları [62], $Bi_{1.6}Pb_{0.4}X_{0.1}Ca_2Cu_3O_y$ sistemini (X =Sb veya Sn) incelediler. Her iki eklemenin de cam oluşumu üzerine önemli bir etkide bulunduğunu gördüler. Sb' nin cam geçiş sıcaklığını azalttığını, Sn' nin ise artırdığı gözlemler. Sn' nin süperiletken faz oluşumunu ve J_c 'yi biraz artırdığını bildirdiler.

Sato ve arkadaşları[63], $0.05 \leq x \leq 0.4$ olmak üzere $Bi_{1.6-x}Pb_{0.4}Mo_xSr_2Ca_2Cu_3O_y$ sistemini incelediler. Mo'nun sisteme eklenmesinin cam oluşumu üzerine etki etmediğini ama çok küçük miktarda Mo eklenmesinin bile HT_c fazı üzerinde önemli etkiye sahip olduğunu buldular.

Daha sonra Komatsu ve arkadaşları [64], $0.1 \leq x \leq 0.4$ olmak üzere $Bi_{1.6}Pb_{0.4-x}Te_xSr_2Ca_2Cu_3O_y$ sisteminde Te eklenmesi ile sistemin cam yapma kabiliyetinin gelişmediğini ve Te oranının artırılması ile cam yapma kabiliyetinin oldukça düştüğünü ama ilginç bir şekilde kısmi erime sıcaklığının azaldığını böylece daha düşük tavlama sıcaklığı ve daha kısa işleme zamanı ile HT_c fazının ilerlediğini gözlemler.

M.E. Yakıncı ve arkadaşları [65], $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+y}$ sistemine % 15 vanadyum eklediler. Daha fazla vanadyum eklediklerinde cam oluşumunun bozulduğunu buldular. Vanadyum katkısının sistemin aktivasyon enerjisini yükselttiğini fakat sistemin elektiksel özelliklerinin bozulduğunu gördüler.

M.E. Yakıncı [66], nominal kompozisyonu $Bi_{1.2}Ga_{0.4}Pb_{0.4}Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+y}$ olan cam-seramik çubuk hazırladı ve sinterleme işlemini direk akım uygulayarak yaptı. Bu kompozisyonun geçiş sıcaklığını $T_c=107$ K ve sıfır direncini $T_0=101$ K olarak buldu.

Ancak BiSrCaCuO sistemi üzerine yapılan çalışmalar sadece cam-seramik hazırlama yöntemi ile sınırlı kalmamış, katıhal reaksiyon ve sol-jel hazırlama metotları kullanılarak ta BiSrCaCuO bazlı sistemler başarı ile elde edilmiş olup farklı katkı maddeleri de kullanılarak değişik fiziksel özellikler elde edilmiştir [67-90].

3.5. Yüksek Sıcaklık Süperiletkenlerinin Kristal Yapıları

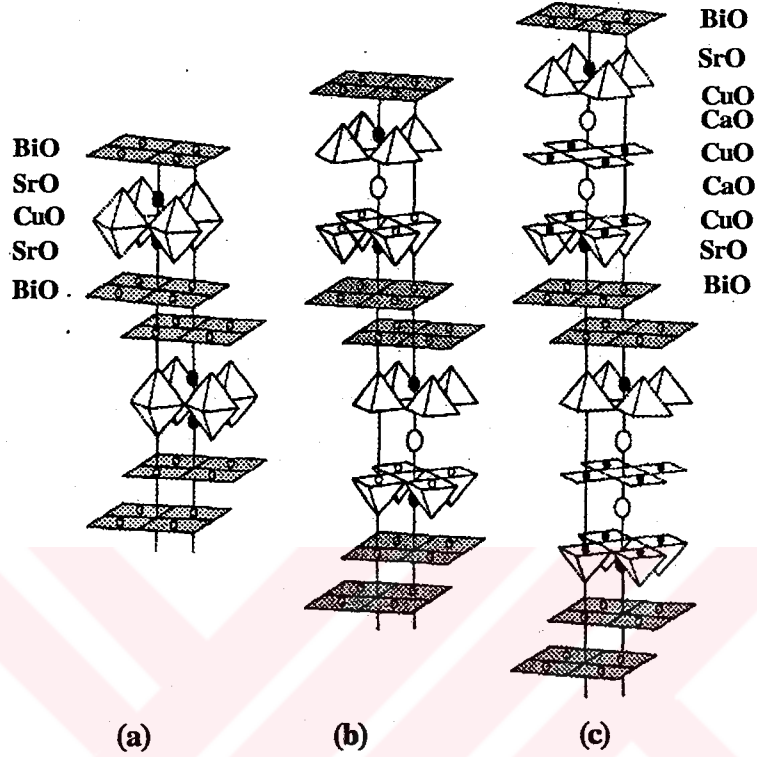
Süperiletkenlerin yapılarının anlaşılmasında kristalografik çalışmaların büyük önemi vardır. Kristalografik çalışmalardan faydalanarak birim hücre parametreleri hesaplanabilir, hücredeki atomların yerleri, atomik düzensizlikler gibi yapı ile ilgili bilinmeyenler ortaya çıkar. HT_c süperiletkenleri genelde tetragonal veya orthorombik yapıda olmaktadır ve yapıdaki oksijen miktarı yapının türünün belirlenmesinde oldukça önemli olmaktadır.

3.5.1. BiSrCaCuO Sisteminin Yapısı

1987'de Mitchell ve arkadaşlarının BiSrCuO ($T_c=10-20$ K) sistemini keşfetmesinden sonra Maeda ve arkadaşları sisteme Ca ekleyerek geçiş sıcaklığını sırasıyla önce 85 K' ne daha sonra 110 K' ne yükselttiler ve sistemin genel formülünü de $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+y}$ olarak tanımladılar, burada $n=1, 2$ ve 3 ' tür. Burada n ' yi belirleyen CuO düzlemlerinin sayısıdır. $n=1$ fazı (2201) düşük sıcaklık fazı, $n=2$ fazı (2212) ve $n=3$ fazı (2223) yüksek sıcaklık fazlarıdır. Şekil-3.3, BSCCO sisteminde ait üç kristal fazı ($n=1, 2$ ve 3) göstermektedir.

Düşük sıcaklık fazı olan $n=1$ fazı Ca ihtiva etmez. Burada iki BiO tabakası arasına sıkıştırılmış SrO ve CuO tabakaları mevcuttur. Bakır atomları altı oksijen ile çevrilidir. Stronsiyuma en yakın dokuz oksijen atomu vardır. Bu faz genelde hacim merkezli tetragonal yapıya sahiptir. Birim hücre parametreleri $a=b=3.79$ veya 5.4 \AA ve $c=24.4 \text{ \AA}$ ' dur [92-93].

$n=2$ fazının kristal yapısı $n=1$ fazına oldukça benzemektedir. Bu iki yapı arasındaki fark Sr / Cu / Sr sıralamasında ortaya çıkar. Öyleki iki CuO düzlemi arasına Ca atomu yerleşmiştir ve bu düzlemde oksijen bulunmamaktadır. Düzlemdeki bakır atomları ise kare piramitin köşelerine yerleşmiş beş oksijen atomu ile çevrilidir. Birim hücrede iki tane CuO düzlemi vardır. Bu faz için birim hücre orthorombik ve tetragonal olmak üzere iki türde oluşabilir. Birim hücre parametreleri ortorombik yapıda; $a=5.39 \text{ \AA}$, $b=5.4 \text{ \AA}$ ve $c=30.8 \text{ \AA}$ ve tetragonal yapıda $a=b=3.80$ veya 5.41 \AA ve $c=30.6 \text{ \AA}$ ' dur [92-94-95].



Şekil 3.2. BSCCO sistemine ait kristal yapılar a) n=1 fazı, b) n=2 fazı ve c) n=3 fazıdır [91].

n=3 fazında c-ekseni boyunca BiO tabakaları arasına üç tane CuO ve iki tane de CaO tabakası yerleşmiştir. Dış taraftaki bakır atomları kare piramit şeklinde dört oksijen atomu ile ve CaO tabakası arasında bulunan bakır atomu ise düz kare şeklinde düzenlenmiş oksijen atomları ile çevrilidir. Birim hücre tetragonaldır ve parametreleri $a=b= 5.4 \text{ \AA}$ ve $c=37.1 \text{ \AA}$ 'dur. c-ekseni boyunca CuO tabakalarının artması ile geçiş sıcaklığı da artmaktadır [95-96].

3.6. Yüksek Sıcaklık Süperiletkenleri İçin Numune Hazırlama Metotları

Bakır oksit bileşiklerinin süperiletken özellikleri hazırlama metoduna ve tavlama işlemine oldukça duyarlıdır. Çok fazlı örnekler daha kolay sentezlenebilir.

Ama tek fazlı örnekler sıcaklık kontrolü, ortamdaki gazın oksijen içermesi, tavlama işlemi, tanecik büyüklüğü ve peletleme işlemi gibi faktörlerden dolayı çok dikkatli olmayı gerektirmektedir. Örnekteki katyonların oranı da tek fazlılık için önemlidir.

Süperiletken numune hazırlamak için temelde kullanılan üç metod vardır; Katıhal reaksiyon tekniği, cam-seramik tekniği ve sol-jel tekniği.

3.6.1. Katıhal Reaksiyon Tekniği

Çok sık kullanılan bir metottur ve çok ince kimyasal işleme ihtiyaç duyulmadan ham maddelerin kullanılmasıyla ısıtma işleminden sonra doğrudan süperiletken numune hazırlanabilir. Bu işlemde, bileşikler arzu edilen atomik oranlarda tartılarak iyice karıştırılır. Karıştırılmış toz numune süperiletkenin cinsine bağlı olarak uzun zaman aralığında (10-20 saat), yüksek sıcaklıklarda ısıtılarak ilk kimyasal reaksiyona sokulur. Bu işlem, her adımda numunenin karıştırılması ve öğütülmesi şartı ile bir kaç kez tekrarlanır.

Daha sonra iyice öğütülmüş toz numune preslenerek tablet haline getirilir ve yine numunenin cinsine bağlı olarak bu tabletler bir kaç saat veya uzun bir zaman dilimi içinde (sistemin cinsine bağlı olarak) değişik atmosferler altında ısıtma işlemi tabi tutulur. Bu ısıtma işlemi sonunda numune yavaşça soğutulur. Çünkü tabletlerin ısıtılmasından sonra numune içinde iç zorlanmalar meydana gelebileceği göz önüne alınarak çatlama veya kırılmaların önlenmesi gerekir [97].

3.6.2. Sol-Jel Tekniği

Diğer metodlara göre daha az kullanılan bu metotta ilk olarak nitratlar ve asetatlar (bizmut nitrat, stronsium asetat ve kalsiyum asetat gibi) atomik oranlarda eklenerek, 2-10 saat arasında karıştırılır. Bu karışım $60-120^{\circ}\text{C}$ ' ye kadar ısıtılarak yapışkan bir sol elde edilir. Daha sonra bu sol $90-150^{\circ}\text{C}$ ' ye ısıtılır ve oda sıcaklığına yavaş yavaş soğutulularak nemli bir jel elde edilir.

Sistemde kalan nitrat veya asetat miktarını yok etmek için, numune 10 dakika ile 5 saat arasında $250-500^{\circ}\text{C}$ sıcaklığa tekrar ısıtılır. En son olarak yüksek sıcaklıklarda ısıtma işlemi tabi tutularak, süperiletken fazları elde edilir. Bu tekniğin avantajı homojen ve çok ince tanecikli yapı elde edilmesidir. Ayrıca istenilen şekilde

numune elde etmek de mümkündür. Tekniğin dezavantajı ise nitrat ve asetatlar ortamdan uzaklaştırıldığında istenilen kompozisyonun dışına çıkılabilir. Bu durumda da kompozisyonu takviye etmek zordur [98-99].

3.6.3. Cam-Seramik Tekniği

Cam seramik metodu ile süperiletken numune hazırlamak katıhal tekniği ile numune hazırlamak kadar kolaydır. Önce hazırlanmak istenilen numunenin bileşikleri yine stokiyometrik oranlarda tartılır ve 2-3 saat kadar iyice karıştırılır. Daha sonra bu karışım eritme potasına konularak fırında 30 dakika ile 3 saat arasında kompozisyonun cinsine bağlı olarak, 1000-1250⁰C sıcaklıkta eritilir.

Daha sonra eriyik soğuk bir metal plaka üzerine dökülür ve üzerine yine benzer bir plaka ile üzerine bastırılır. Sonuçta kalınlığı 0.05 mm-3 mm. arasında değişen amorf madde elde edilir. Elde edilen bu amorf madde istenilen sıcaklık ve zaman aralıklarında ısıtılarak süperiletken madde haline getirilir. Bu metotun avantajı; öncelikle numunenin oldukça yoğun ve homojen olmasıdır. Örnekleri değişik şekil ve büyüklükte elde etmek mümkündür [100].

BÖLÜM 4

DENEYSEL YÖNTEMLER

4.1. Örneklerin Eritilmesi

% 99 saflıktaki Bi_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 , CuO , Ga_2O_3 ve ZnO sırasıyla $\text{Bi}_{2-x}\text{Ga}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ ve $\text{Bi}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ ($x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ ve 1.0) kompozisyonlarını elde etmek için uygun stokiometrik oranlarda tartıldı ve memmer havanda iyice karıştırıldı. Daha sonra bu karışımlar $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (alümina) potaya konularak kül fırına yerleştirildi. Kül fırının sıcaklığı 1150°C ' ye ulaştıktan 1 saat sonra numune fırından çıkarıldı, soğuk bakır plaka üzerine döküldü ve hemen üzerine yine soğuk bakır plaka ile bastırıldı. Bu işlemden sonra 1-3 mm. kalınlığında siyah renkli parlak camlar elde edildi.

4.2. Isıl İşlem

BSCCO ve BSCCO temelli süperiletkenler ısıl işlemlere oldukça duyarlıdır. Isıl işlemler DTA sonuçlarına göre örnekteki faz oluşumunu tamamen karakterize etmek için farklı periyotlarda ve farklı sıcaklıklarda oksijen ortamında yapıldı. Numuneler alümina botlara sırayla dizildi ve 3 bölge ısıtmalı ± 1 kontrol hatasına sahip mikro işlemci, kontrollü Carbolit TZS 12/75 marka tüp fırında gerçekleştirilmiştir.

4.3. X-Işını Difraksiyonu Analizi

X-ışını toz difraksiyon analizi kristal yapıların aydınlatılmasında oldukça önemlibir metoddur. X-ışını difraktogram analizleri ısıl işleme tabi tutulan örneklerde oluşan kristal fazları belirlemede kullanıldığı gibi amorf materyallerin

belirlenmesinde de kullanıldı. Bu teknikte numune üzerine $2\theta = 3^\circ$ ile 60° arasındaki açılarda $5^\circ/\text{dk}$ ile ölçümler için $\text{CuK}\alpha$ x-ışını radyasyonu ($\lambda=1.5405 \text{ \AA}$) gönderildi. Veri toplama bilgisayar kontrollü Rigaku RadB x-ışını difraktometresi ile yapıldı. Örneklerin birim hücre parametreleri Ritvell metodu kullanılarak bilgisayar yardımı ile hesaplandı.

4.4. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

Diferansiyel termal analiz yapı içerisindeki endotermik ve ekzotermik gelişmeleri gözlemek ve buna bağlı olarak oluşan faz dönüşümlerini belirlemek için kullanılır.

Deneysel yöntem kısaca şöyledir: Materyal homojen ince toz haline getirildikten sonra küçük bir kaba yerleştirilir. Bu kab genellikle platin veya alüminadır. Bu kabın hemen yanında alüminyum oksit gibi düşük sıcaklıklarda ekzotermik veya endotermik pikler göstermeyen bir referans toz numune içeren aynı cins ikinci bir kab bulunur. Termoçiftler bu kablara tutturulmuş ve bir elektromotor güç kaynağına bağlanmıştır. Her iki kab sabit oranda ısıtılır.

Referans maddeye ve örnek maddeye ısı akışı farklı olacağından, örnek ile referans madde arasındaki sıcaklık farkı örnekte bir kimyasal reaksiyon, faz değişimi veya yapısal değişim gibi olaylar gerçekleştiği zaman gözlemlenir. Isı akışı (mJ/sn) bu sıcaklık farkının ölçülmesi ile elde edilir. Endotermik olaylar elde edilen eğri üzerindeki çukurlar olarak gösterilir. Eğer bu olaylarda ΔH (füzyon ısısı) pozitif ise (ekzotermik) örnek ısı alıyor, ΔH negatif ise (endotermik) örnek ısı veriyor demektir.

Bu çalışmada ağırlığı 20 mg. olan toz numuneler bilgisayar kontrollü Shimadzu model 50 DTA sistemi kullanılarak incelendi.

4.5. Taramalı Elektron Mikroskopu ile Yapılan Analizler (SEM)

Numunenin çekirdeklenmesi safhasında tanecikler çok küçüktür ve ısı işleme tabi tutulmuş cam seramiklerde bile kristallerin çoğu yaklaşık olarak $1\ \mu\text{m}$. kadardır. Bu sebepten dolayı yüksek çözüm gücüne sahip güçlü elektron mikroskopuna ihtiyaç vardır.

Elektron mikroskobu görüntüleri direkt yüzeyden ve parlatılmış yüzeylerden olmak üzere iki ayrı şekilde alındı. SEM analizleri Jeol 6400 model mikroskop ile yapıldı ve buna bağlı olarak faz analizleri ise enerji dağılımlı x-ışını (EDAX) analiz sistemi ve 0-20 kV enerji bandı kullanılarak tesbit edildi.

4.6. Direnç Ölçümleri

Numunelerin elektriksel ölçümleri sıcaklığın bir fonksiyonu olarak direnç ölçümleri ile yapıldı. Bunun için standart D.C. dörtbacak yöntemi kullanıldı. Kontaktlar gümüş boya kullanılarak yapıldı. Gümüş boyanın solventini buharlaştırmak için yaklaşık 100 W.'lık tungsten lamba altında numune ısıtıldı. Aletlerden gelen veriler direkt olarak bilgisayara transfer edildi ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak grafiğe aktarıldı. Bütün örnekler 300 K' den 30 K' ne kadar soğutuldu ve sonuçlar 10^{-6} ohmluk duyarlılık aralığında elde edildi.

BÖLÜM 5

DENEYSEL ÖLÇÜM SONUÇLARI

5.1. $\text{Bi}_{2-x}\text{Ga}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ ($x= 0.2 , 0.4 , 0.6 , 0.8 , 1.0$) Kompozisyonuna Ait Deneysel Ölçümler

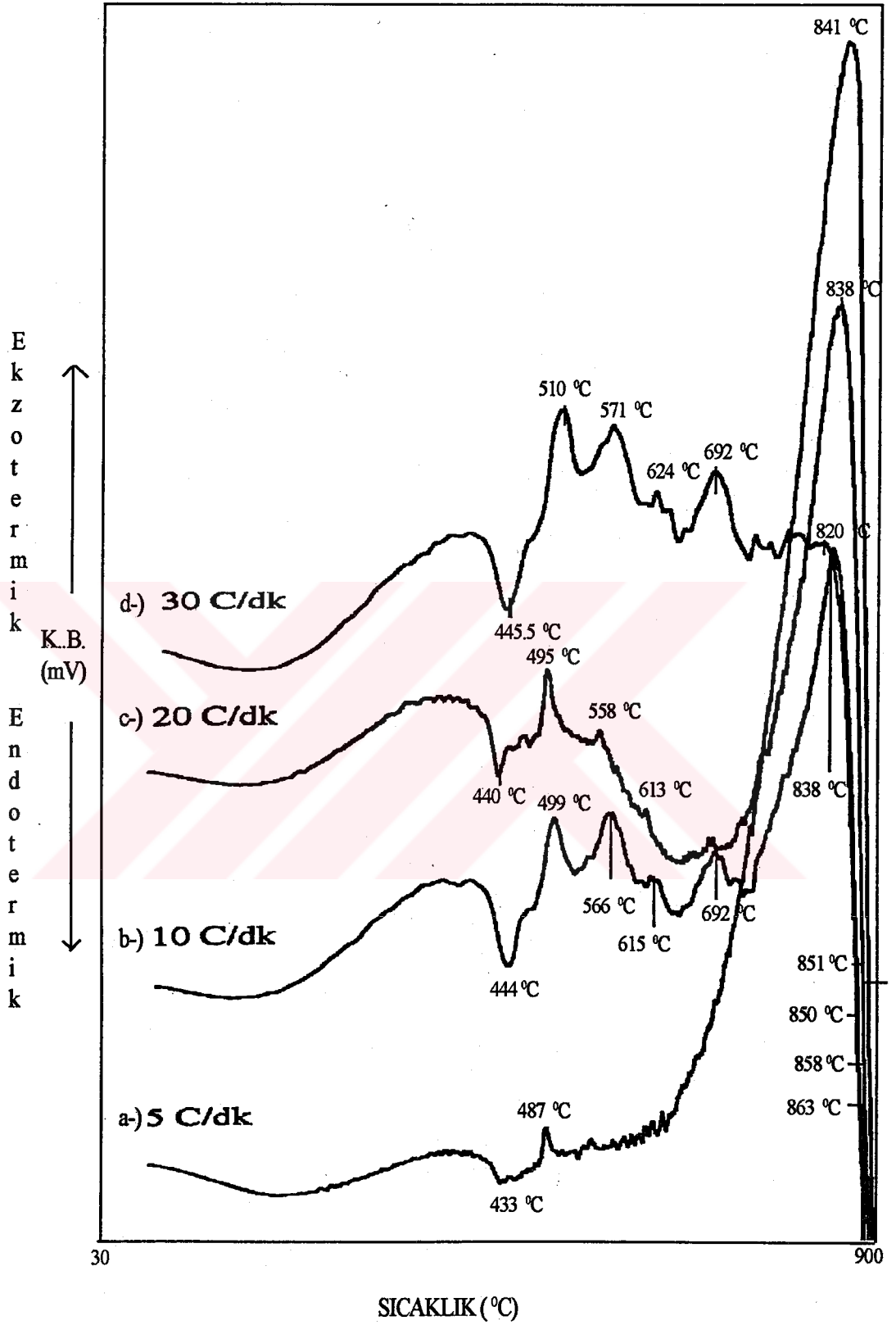
5.1.1. Termal Analiz Ölçümleri

Camlardaki kristalleşme kinetiklerinin incelenmesinde ve aktivasyon enerjilerinin hesaplanmasında termal analiz teknikleri büyük öneme sahiptir. Sistemdeki yapısal değişiklik ve kristal fazlarının oluşması sistemin ısı alışı veya verışı ile ilgilidir.

Bütün DTA verileri 20 miligramlık toz örnekler için 5, 10, 20 ve 30⁰C/dk. ısıtma hızlarında alındı. Şekil 5.1, 1.8:0.2:2:2:3 kompozisyonuna ait DTA eğrilerini göstermektedir. İlk kristalleşme 5⁰ C/dk.'lık ısıtma hızında 487⁰ C iken 30⁰ C/dk.'lık ısıtma hızında 510⁰ C'ye değişti. Kompozisyonun erime sıcaklığı, cam geçiş sıcaklığı, ve kristalleşme sıcaklıkları tablo 5.1' de verilmiştir.

Isıtma Hızı (⁰ C/dk)	Kristalleşme Sıcaklığı	Cam Geçiş Sıcaklığı (T_g)	Camlaşma Genişliği (ΔT)	Erime Sıcaklığı
5	487 ⁰ C	433 ⁰ C	15 ⁰ C	863 ⁰ C
10	499 ⁰ C	444 ⁰ C	30 ⁰ C	858 ⁰ C
20	495 ⁰ C	440 ⁰ C	30 ⁰ C	851 ⁰ C
30	510 ⁰ C	445.5 ⁰ C	50 ⁰ C	850 ⁰ C

Tablo 5.1. 1.8:0.2:2:2:3 kompozisyonu için 1. Kristalleşme, cam geçiş T_g , camlaşma genişliği (ΔT) ve erime sıcaklıkları.

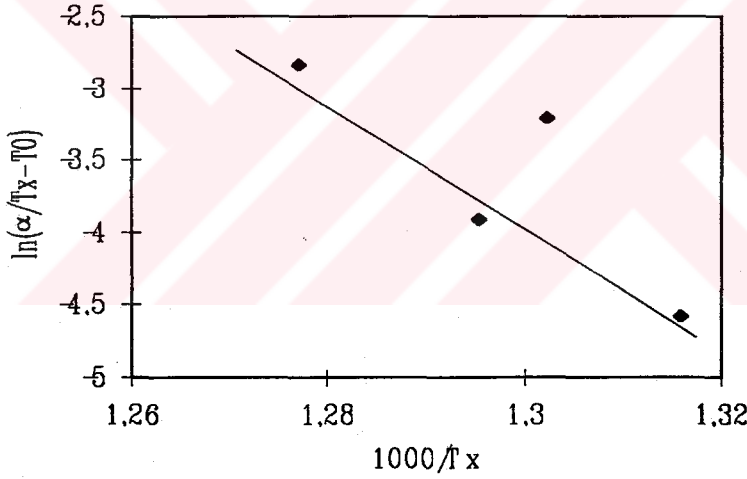


Şekil 5.1. 1.8:0.2:2:2:3 kompozisyonuna ait DTA eğrileri. Isıtma hızları a) 5°C/dk., b) 10°C/dk., c) 20°C/dk ve d) 30°C/dk.' dir.

DTA verileri kullanılarak iki farklı yöntem ile aktivasyon enerjileri hesaplandı. Bu yöntemlerden Augis-Bennet Modeli [101];

$$\ln\left(\frac{\alpha}{T_x - T_0}\right) = \frac{E_a}{RT_x} + \text{sabit} \quad (5.1)$$

denklemleri ile verilir. Burada T_x ; ilk kristalleşme pik sıcaklığı, α ; ısıtma hızı, T_0 ; mutlak sıfır sıcaklığı, E_a ; aktivasyon enerjisi ve R ' de gaz sabiti ($R=8.314$ J/mol K.). Eğer $\ln(\alpha/T_x - T_0)$ ' in $1/T_x$ ' e karşı grafiği çizilirse bir doğru elde edilecektir. Bu doğrunun eğimi E_a/R ' dir. Doğrunun eğiminin R gaz sabiti ile çarpılması sonucunda kristalleşme aktivasyon enerjisi hesaplanır. Şekil 5.2, $\ln(\alpha/T_x - T_0)$ ' in $1000/T_x$ ' e karşı grafiğini göstermektedir.

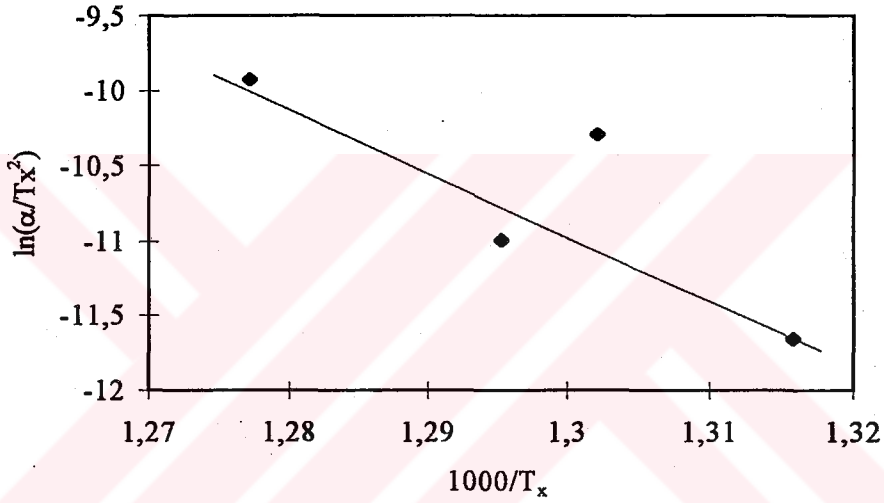


Şekil 5.2. Augis-Bennet modeline göre $\ln(\alpha/T_x - T_0)$ ' in $1000/T_x$ ' e karşı grafiği.

Bu modele göre aktivasyon enerjisi 375.01 kJ/mol. olarak hesaplanmıştır. Aktivasyon enerjisi hesaplamada bir başka metotta Kissenger tarafından geliştirilmiş metoddur [102]. Kissenger modelinde de benzer bir yol takip edilir. Bu metod;

$$\frac{d \ln \left(\frac{\alpha}{T_x^2} \right)}{d \left(\frac{1}{T_x} \right)} = - \frac{E_a}{R} \quad (5.2)$$

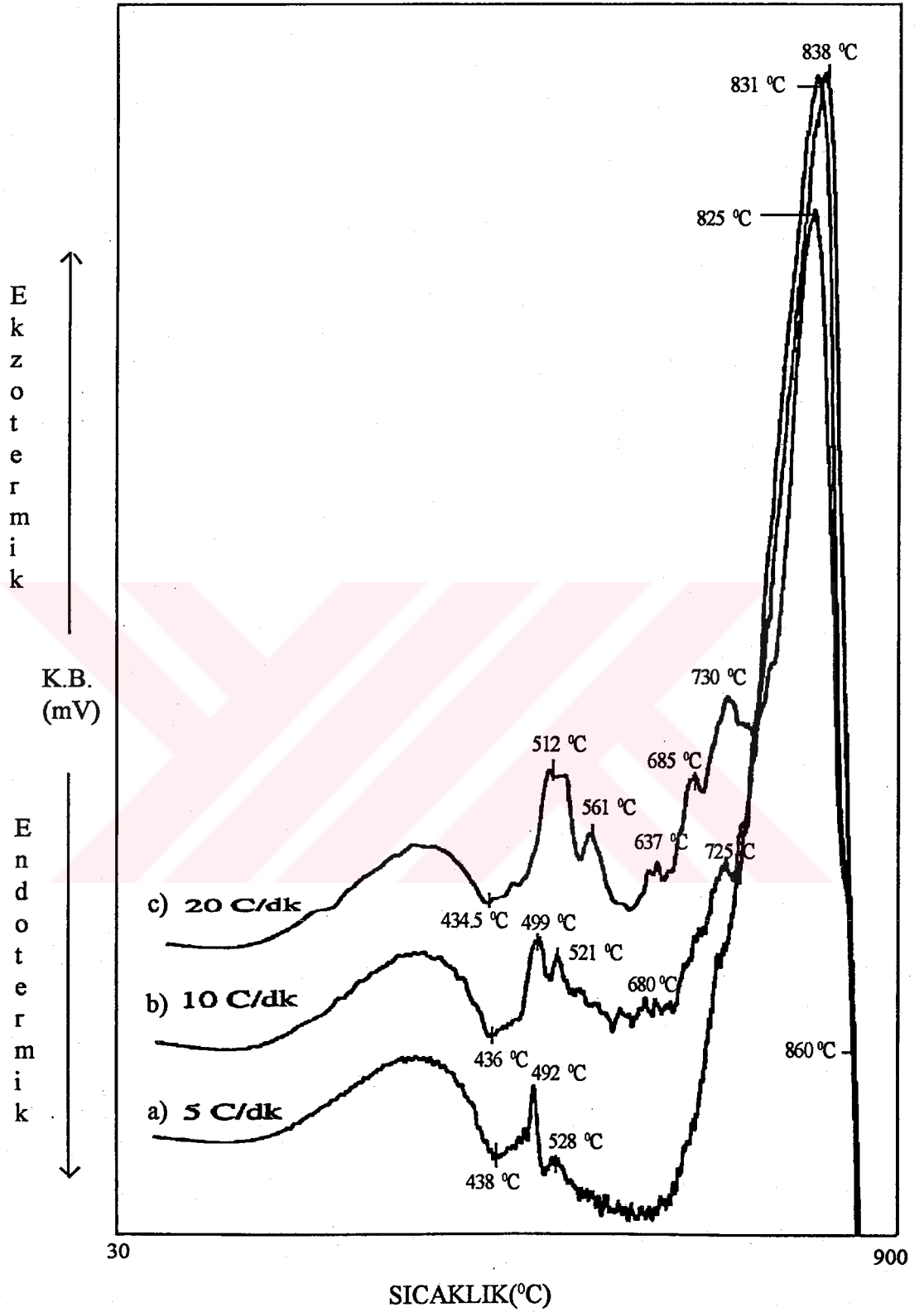
denklemleri ile ifade edilir. $1/T_x$ 'e karşı $\ln(\alpha/T_x^2)$ grafiğinden elde edilen bir doğrudur. Bu doğrunun eğiminin R gaz sabiti ile çarpılması sonucunda aktivasyon enerjisi rahatlıkla hesaplanabilir. Şekil 5.3, $1000/T_x$ 'e karşı $\ln(\alpha/T_x^2)$ grafiğini vermektedir.



Şekil 5.3. Kissenger modeline göre $\ln(\alpha/T_x^2)$ 'nin $1000/T_x$ 'e karşı grafiği.

Bu modele göre ise aktivasyon enerjisi 372.11 kJ/mol. olarak hesaplandı.

Şekil 5.4 1.6:0.4:2:2:3 örneğine ait DTA eğrilerini göstermektedir. Sistemde kristalleşme sıcaklıkları ısıtma hızı arttıkça daha yüksek sıcaklıklara doğru kaymıştır. I. kristalleşme sıcaklığı $5^\circ\text{C}/\text{dk.}$ 'lik ısıtma hızında 492°C ve $20^\circ\text{C}/\text{dk.}$ 'lik ısıtma hızında 512°C arasında değişti. Tablo 5.2 bu sistem için farklı ısıtma hızlarında elde edilen I. kristalleşme sıcaklığını, erime sıcaklığını, cam geçiş sıcaklığını ve camlaşma genişliğini göstermektedir.

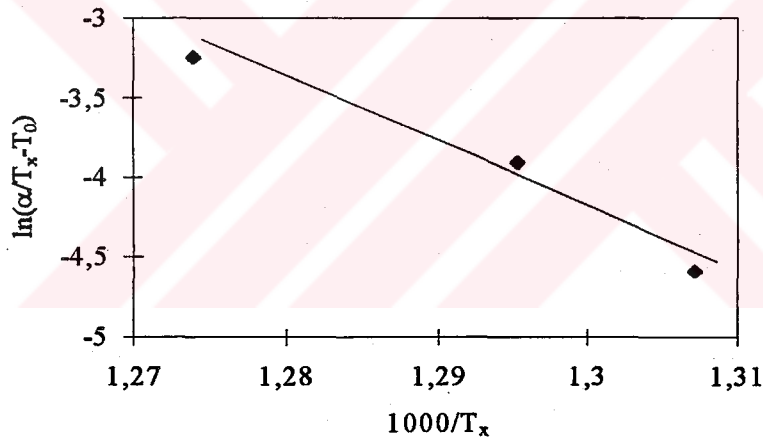


Şekil-5.4. 1.6:0.4:2:2:3 kompozisyonuna ait DTA eğrileri. Isıtma hızları a) 5°C/dk., b) 10°C/dk., c) 20°C/dk.' dir.

Isıtma Hızı ($^{\circ}\text{C}/\text{dk}$)	I. Kristalleşme Sıcaklığı	Cam Geçiş Sıcaklığı (T_g)	Camlaşma Genişliği (ΔT)	Erime Sıcaklığı
5	492 $^{\circ}\text{C}$	438 $^{\circ}\text{C}$	82 $^{\circ}\text{C}$	860 $^{\circ}\text{C}$
10	499 $^{\circ}\text{C}$	436 $^{\circ}\text{C}$	100 $^{\circ}\text{C}$	860 $^{\circ}\text{C}$
20	512 $^{\circ}\text{C}$	434 $^{\circ}\text{C}$	100 $^{\circ}\text{C}$	860 $^{\circ}\text{C}$

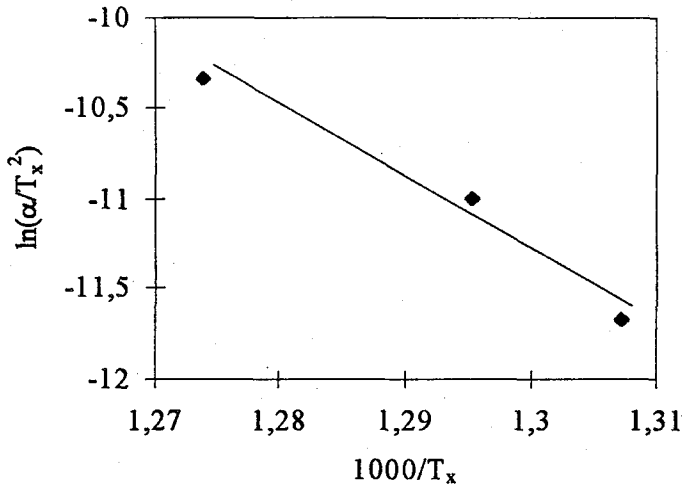
Tablo 5.2. 1.6:0.4:2:2:3 kompozisyonu için farklı ısıtma hızlarında elde edilen I. kristalleşme, cam geçiş (T_g), erime sıcaklıkları ve camlaşma genişliği (ΔT).

Şekil 5.5 Augiss-Bennet modeline göre $\ln(\alpha/T_x - T_0)$ ' in $1000/T_x$ ' e karşı grafiğini göstermektedir. Bu modele göre aktivasyon enerjisi 336.16 kJ/mol. olarak elde edildi.



Şekil 5.5. Augiss-Bennet modeline göre $\ln(\alpha/T_x - T_0)$ ' in $1000/T_x$ ' e karşı grafiği.

Şekil 5.6 ise Kissenger modeline göre $\ln(\alpha/T_x^2)$ ' nin $1000/T_x$ ' e karşı grafiğini göstermektedir. Yapılan hesaplamalar sonucunda aktivasyon enerjisi 333.23 kJ/mol. olarak elde edildi.

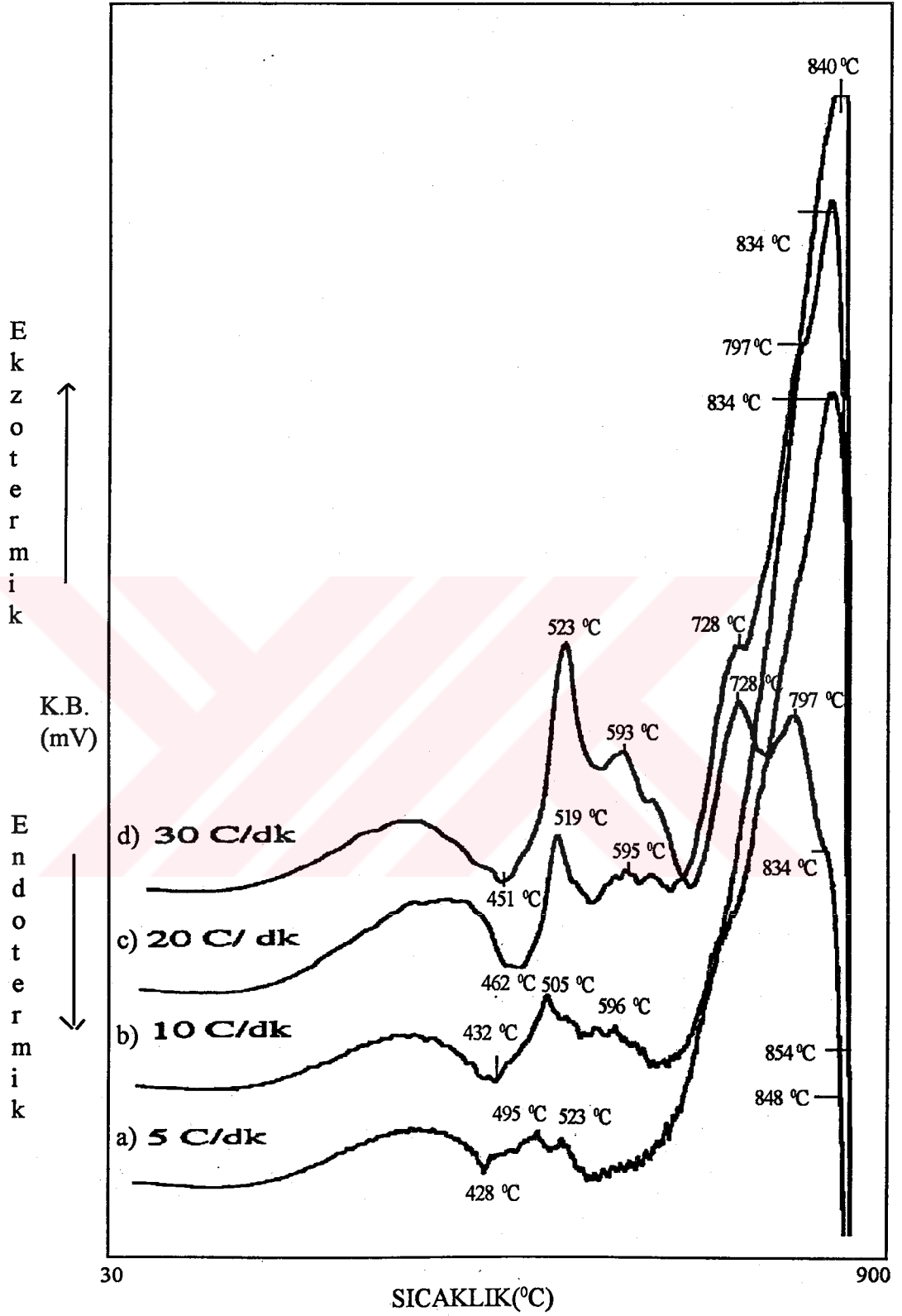


Şekil 5.6. Kissenger modeline göre $\ln(\alpha/T_x^2)$ 'nin $1000/T_x$ 'e karşı grafiği.

Şekil 5.7' de 1.4:0.6:2:2:3 sistemine ait DTA eğrileri verilmektedir. Birinci kristalleşme sıcaklığı ısıtma hızı arttıkça yüksek sıcaklıklara doğru değişti ve 5^oC/dk.'lık ısıtma hızında 495^oC ve 30^oC/dk.'lık ısıtma hızında 523^oC olarak birinci kristalleşme sıcaklığı elde edildi. Tablo 5.3 bu sisteme ait farklı ısıtma hızlarında elde edilen I. kristalleşme, cam-geçiş, erime sıcaklıkları ile camlaşma aralığını göstermektedir.

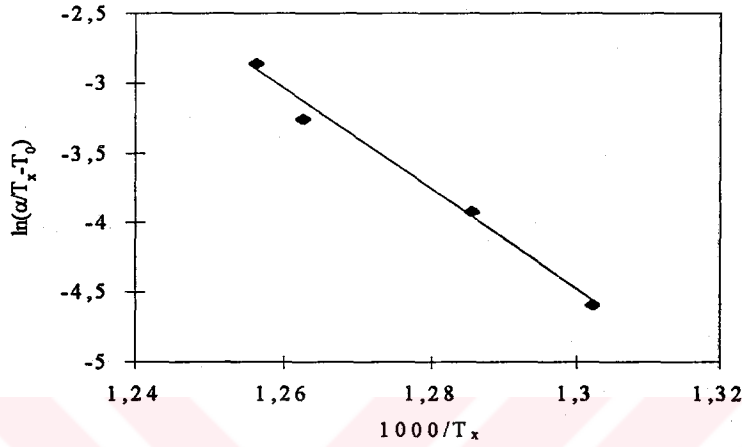
Isıtma Hızı (^o C/dk)	I. Kristalleşme Sıcaklığı	Cam Geçiş Sıcaklığı (T _g)	Camlaşma Genişliği (ΔT)	Erime Sıcaklığı
5	495 ^o C	428 ^o C	30 ^o C	848 ^o C
10	505 ^o C	432 ^o C	60 ^o C	848 ^o C
20	519 ^o C	462 ^o C	70 ^o C	848 ^o C
30	523 ^o C	451 ^o C	90 ^o C	848 ^o C

Tablo 5.3. 1.4:0.6:2:2:3 kompozisyonu için farklı ısıtma hızlarında elde edilen I. Kristalleşme, cam geçiş ve erime sıcaklığı ile camlaşma aralığı.



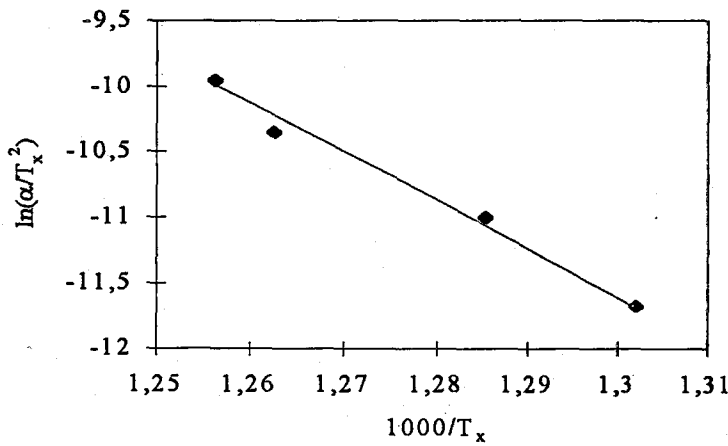
Şekil 5.7. 1.4:0.6:2:2:3 kompozisyonuna ait DTA eğrileri. Isıtma hızları a) 5°C/dk., b) 10°C/dk., c) 20°C/dk., ve d) 30°C/dk.' dir

Genel olarak $x=0.2$ ' den başlayarak $x=0.6$ ' da dahil olmak üzere galyum miktarının artması; kristalleşme sıcaklıklarının yükselmesine, erime sıcaklığının düşmesine, camlaşma aralığının azalmasına ve cam geçiş sıcaklığının yükselmesine neden olmaktadır. Şekil 5.8, Augiss-Bennet modeline göre $\ln(\alpha/T_x - T_0)$ ' ın $1000/T_x$ ' e karşı grafiğini göstermektedir.



Şekil 5.8. Augiss-Bennet modeline göre $\ln(\alpha/T_x - T_0)$ ' ın $1000/T_x$ ' e karşı grafiği.

Bu modele göre yapılan hesaplama sonucunda aktivasyon enerjisi 315.26 kJ/mol.' dür. Kissenger modeline göre $\ln(\alpha/T_x^2)$ ' nin $1000/T_x$ ' e karşı grafiği şekil 5.9' da verilmektedir. Bu modele göre ise aktivasyon enerjisi 312.25 kJ/mol. olarak hesaplandı.



Şekil 5.9. Kissenger modeline göre $\ln(\alpha/T_x^2)$ ' ın $1000/T_x$ ' e karşı grafiği.

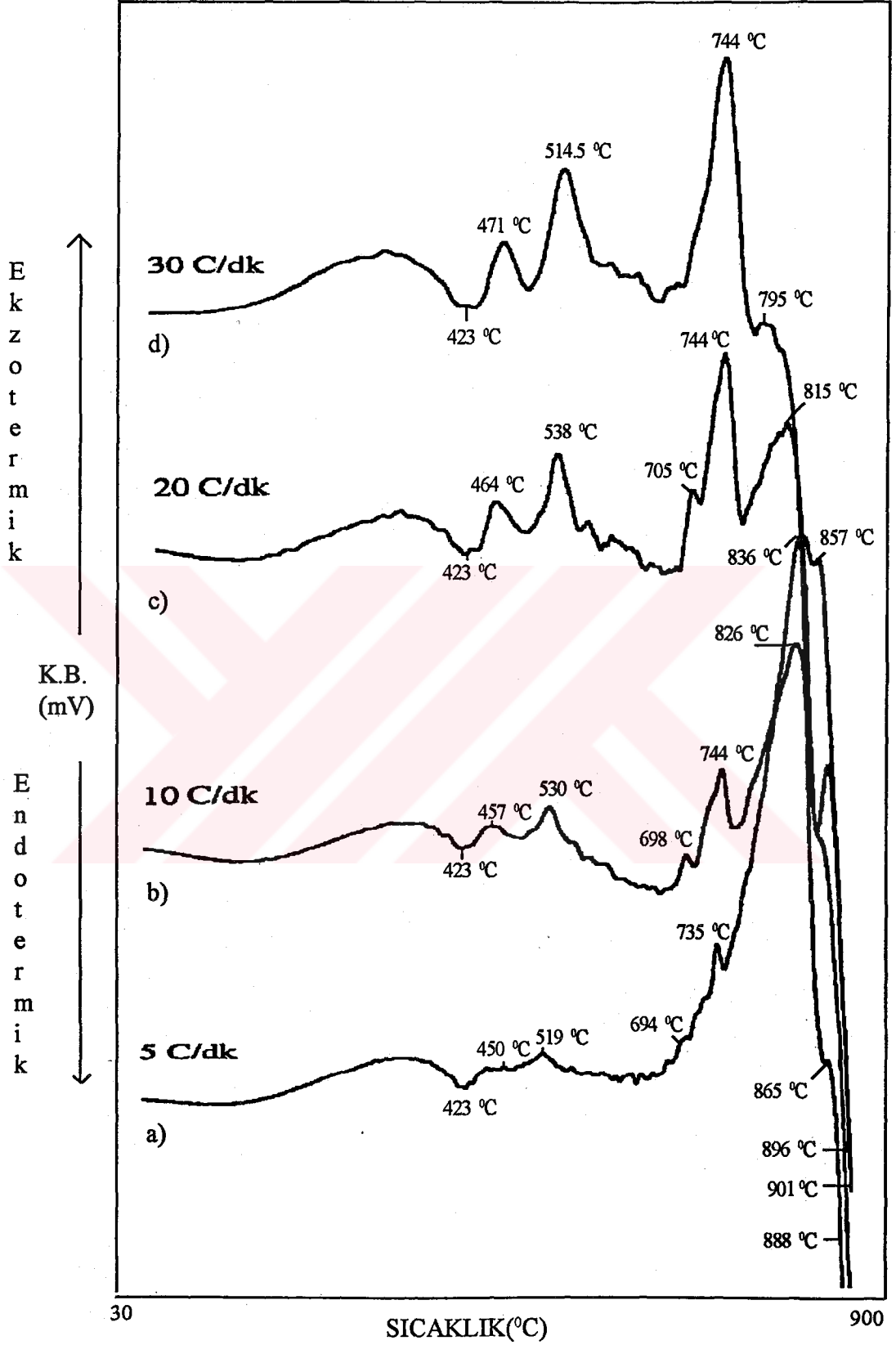
Şekil 5.10, 1.2:0.8:2:2:3 kompozisyonuna ait DTA eğrilerini göstermektedir. Kristalleşme sıcaklıkları ısıtma hızı ile yüksek sıcaklıklara doğru kaymaktadır. Birinci kristalleşme sıcaklığı 5^oC/dk.'lık ısıtma hızı için 450^oC ile 30^oC/dk.'lık ısıtma hızı için 471^oC arasında değişmektedir.

Kompozisyonun erime sıcaklığı 865 ile 901^oC'ler arasında oluşmuştur. Kompozisyonun cam geçiş sıcaklığı 423^oC ve camlaşma aralığı ise 70^oC' dir. Tablo 5.4, bu sistem için farklı ısıtma hızlarında elde edilen I. kristalleşme, cam-geçiş, erime sıcaklıkları ile camlaşma aralığını göstermektedir.

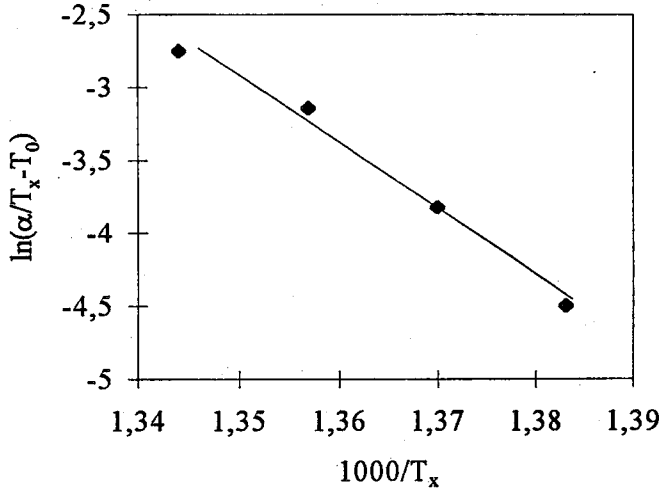
Isıtma Hızı (^o C/dk)	I. kristalleşme Sıcaklığı	Cam Geçiş Sıcaklığı (T _g)	Camlaşma Genişliği (ΔT)	Erime Sıcaklığı
5	450 ^o C	423 ^o C	50 ^o C	901 ^o C
10	457 ^o C	423 ^o C	57 ^o C	896 ^o C
20	464 ^o C	423 ^o C	64 ^o C	888 ^o C
30	471 ^o C	423 ^o C	74 ^o C	865 ^o C

Tablo 5.4. 1.2:0.8:2:2:3 kompozisyonu için farklı ısıtma hızlarında elde edilen I. kristalleşme, cam-geçiş, erime sıcaklıkları ile camlaşma aralığı.

Galyum konsantrasyonunun sistemde bizmut konsantrasyonuna yaklaşması sistemin kristalleşme sıcaklığını düşürmüş, erime sıcaklığını yükseltmiş ve bu zıt olarak cam geçiş sıcaklığını düşürerek, camlaşma aralığını oldukça genişletmiştir. Şekil 5.11, Augiss-Bennet modeline göre $\ln(\alpha/T_x - T_0)$ ' in $1000/T_x$ ' e karşı grafiğini göstermektedir. Bu modele göre aktivasyon enerjisi 372.23 kJ/mol. olarak hesaplanmıştır.

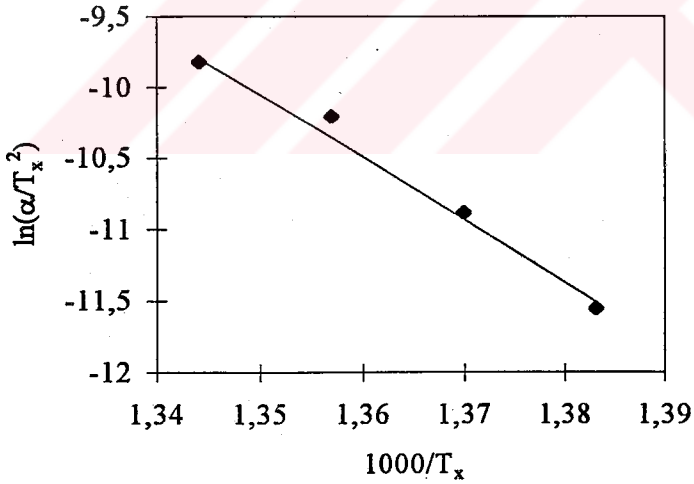


Şekil-5.10. 1.2:0.8:2:2:3 kompozisyonuna ait DTA eğrileri. Isıtma hızları a) 5°C/dk., b) 10°C/dk., c) 20°C/dk. ve d) 30°C/dk.' dir



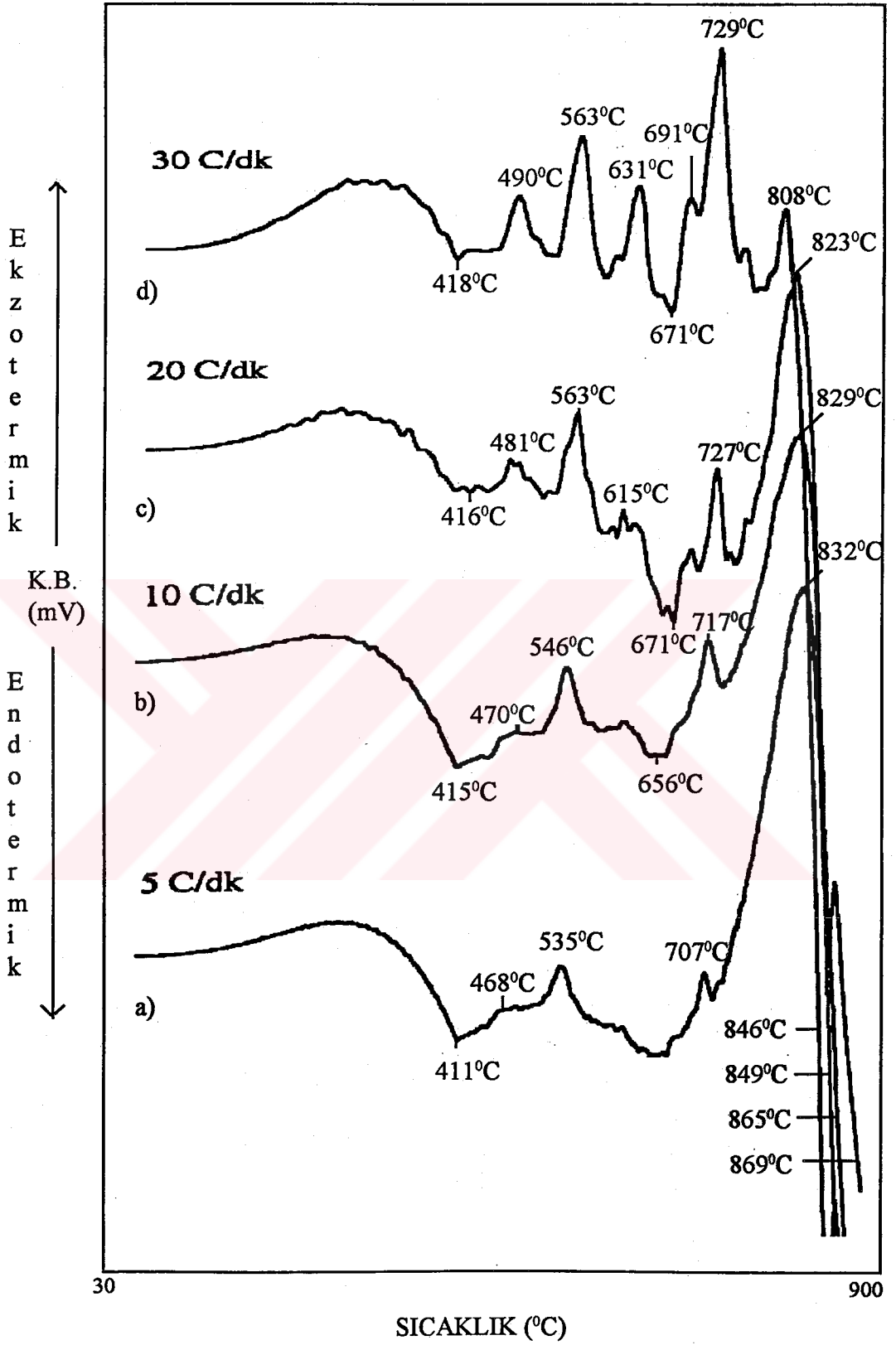
Şekil 5.11. Augiss-Bennet modeline göre $\ln(\alpha/T_x - T_0)$ ' ın $1000/T_x$ ' e karşı grafiği.

Şekil 5.12 ise Kissenger modeline göre $\ln(\alpha/T_x^2)$ ' nin $1000/T_x$ ' e karşı grafiğini vermektedir. Bu modele göre ise aktivasyon enerjisi 369.76 kJ/mol. olarak hesaplanmıştır.



Şekil-5.12. Kissenger modeline göre $\ln(\alpha/T_x^2)$ ' nin $1000/T_x$ ' e karşı grafiği.

1:1:2:2:3 sistemi için DTA eğrileri şekil 5.13' de verilmektedir. Birinci kristalleşme sıcaklığı 5°C/dk.' lık ısıtma hızında 468°C' den 30°C/dk.' lık ısıtma hızında 490°C' ye çıkmıştır. Sistemin erime sıcaklığı ise 846 ile 869°C arasında elde



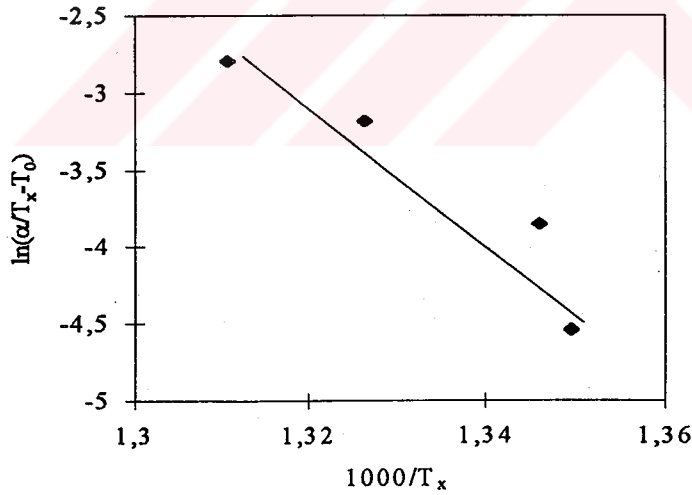
Şekil-5.13. 1:1:2:2:3 kompozisyonuna ait DTA eğrileri. Isıtma hızları a) 5°C/dk., b) 10°C/dk., c) 20°C/dk. ve d) 30°C/dk.' dir.

edildi. Tablo 5.5 farklı ısıtma hızlarında elde edilen I. kristalleşme, cam-geçiş, erime sıcaklıkları ile camlaşma aralığını göstermektedir.

Isıtma Hızı (°C/dk)	I. ristalleşme Sıcaklığı	Cam Geçiş Sıcaklığı (T_g)	Camlaşma Genişliği (ΔT)	Erime Sıcaklığı
5	468°C	411°C	5°C	869°C
10	470°C	415°C	10°C	865°C
20	481°C	416°C	15°C	849°C
30	490°C	418°C	20°C	846°C

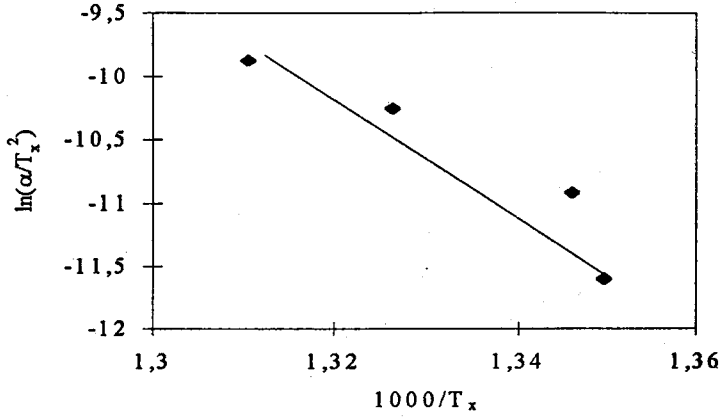
Tablo 5.5. 1:1:2:2:3 kompozisyonu için farklı ısıtma hızlarında elde edilen I. kristalleşme, cam-geçiş, erime sıcaklıkları ile camlaşma aralığı.

Şekil 5.14. Augiss-Bennet modeline göre $\ln(\alpha/T_x - T_0)$ ' in $1000/T_x$ ' e karşı grafiğini göstermektedir. Bu modele göre aktivasyon enerjisi 373.13 kJ/mol. olarak hesaplandı.



Şekil 5.14. Augiss-Bennet modeline göre $\ln(\alpha/T_x - T_0)$ ' in $1000/T_x$ ' e karşı grafiği.

Şekil 5.15 ise Kissenger modeline göre $\ln(\alpha/T_x^2)$ ' nin $1000/T_x$ ' e karşı grafiğini vermektedir. Bu modele göre ise aktivasyon enerjisi 370.45 kJ/mol. olarak hesaplanmıştır.

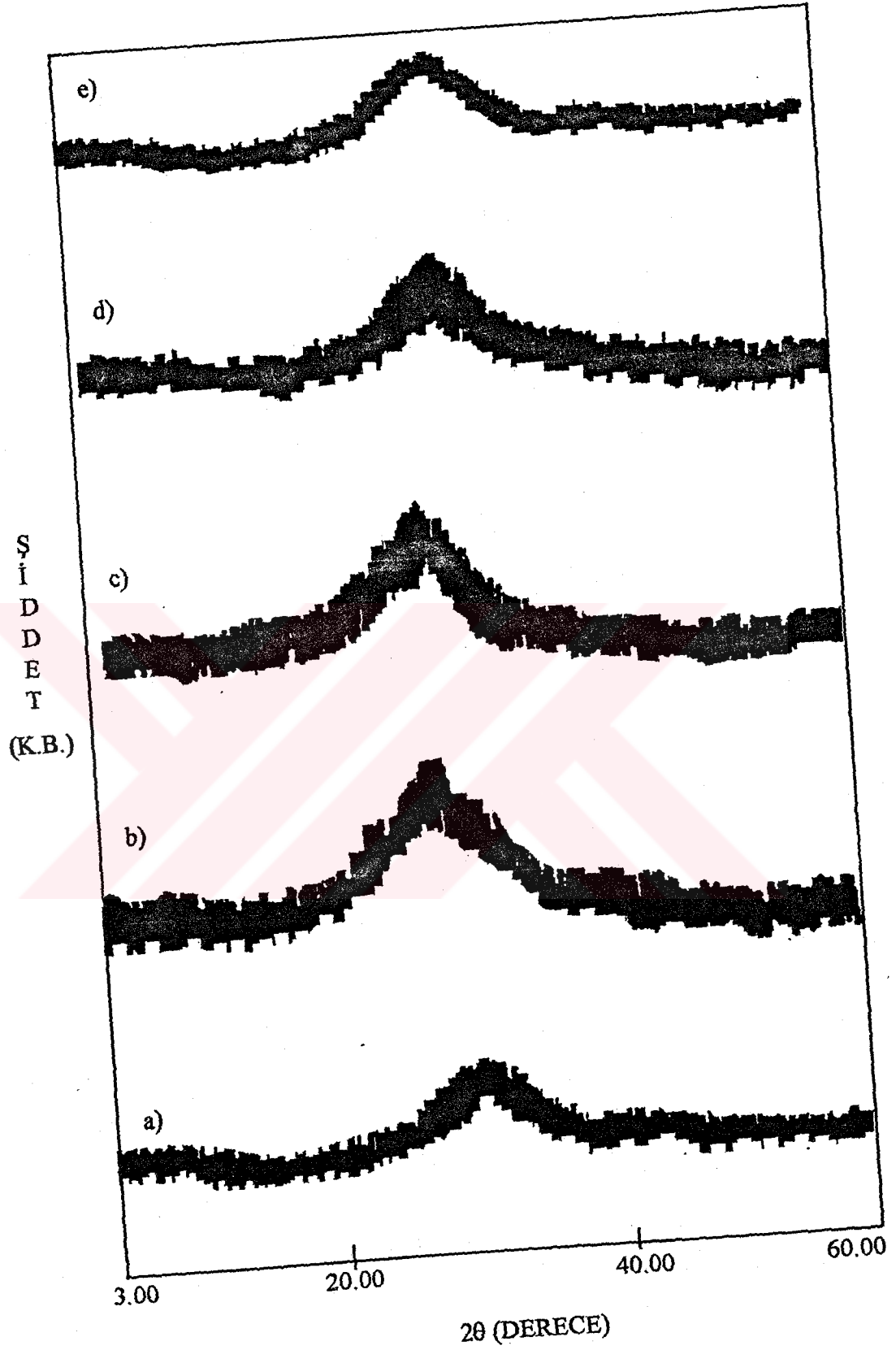


Şekil 5.15. Kissenger modeline göre $\ln(\alpha/T_x^2)$ ' nin $1000/T_x$ ' e karşı grafiği.

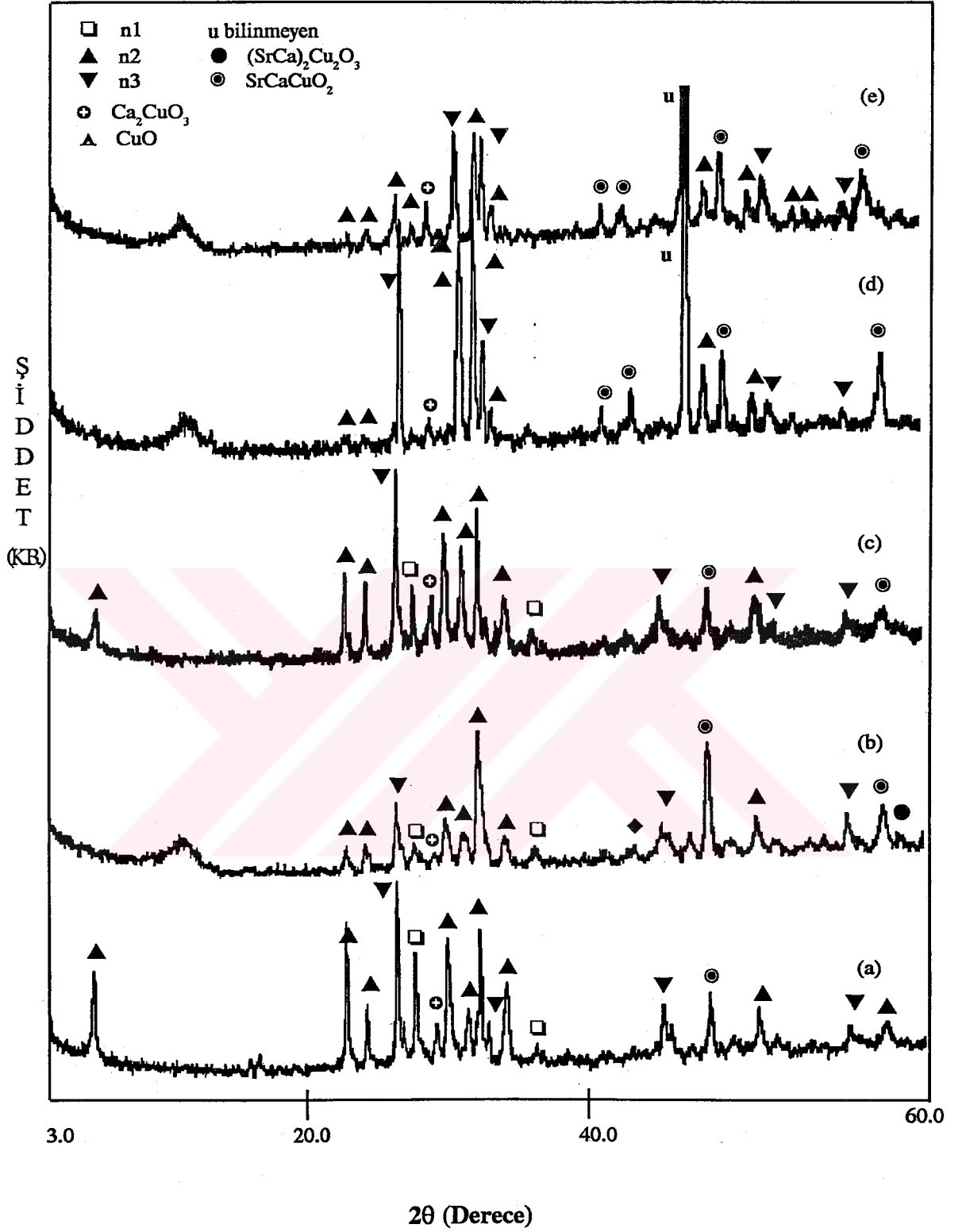
5.1.2. X-ışını Difraktogram Sonuçları

1150°C' de eritilip daha sonra hızlı soğutularak elde edilen amorf materyallere ait x-ışını difraktogram sonuçları Şekil 5.16' de verilmiştir. $2\theta = 30^\circ$ civarında geniş bir pikin olması ve başka hiçbir pikin bulunmaması elde edilen materyallerin tamamen amorf olduklarını göstermektedir. Daha sonra DTA verilerinden faydalanarak tüm örnekler 850°C' de 240 saat ısı işlem uygulanmıştır.

x=0.2 kompozisyonu (Şekil 5.17.a) için yapılan analizlerde görüldü ki sistemde n=2 ile n=3 fazı birlikte oluşmuştur. Safsızlık fazları olarak ta SrCaCuO₂, Ca₂CuO₃ fazları gözlenmiştir. x=0.4 kompozisyonunda (Şekil 5.17.b) sisteme n=2 fazı hakimdir bununla birlikte çok azda olsa n=3 fazı da gözlenmiştir. Ayrıca n=1 fazı, Ca₂CuO₃, SrCaCuO₂ ve (SrCa)₂Cu₂O₃ safsızlık fazları da bulunmuştur. x=0.6 kompozisyonunda (Şekil 5.17.c) yine n=2 fazı meydana gelmiştir. Bu, karakteristik pik olan $2\theta = 5.76^\circ$ deki pikten anlaşılmaktadır. Sistemde ayrıca n=3 fazı ile birlikte Ca₂CuO₃, SrCaCuO₂ safsızlık fazları da sistemde bulunmuştur. x=0.8 kompozisyonunda (Şekil 5.17.d) ise süperiletken faz oluşumuna rastlandı. Fakat galyumun artması ile pik sayısı ve şiddetleri düştü. Buda galyumun süperiletken fazlar üzerinde git gide olumsuz etkiye neden olduğunu göstermektedir. Ayrıca Ca₂CuO₃ ve SrCaCuO₂ safsızlık fazları da sistemde yine gözlenmiştir. x=1 kompozisyonu da Şekil 5.17.e x=0.8 kompozisyonu ile aynı karakterde bulunmuştur. Pik şiddetleri iyice düşmüştür. Ca₂CuO₃, SrCaCuO₂ fazları da sistemde mevcuttur.



Şekil 5.16. Hızlı eritilip soğutulmuş, amorf $\text{Bi}_{2-x}\text{Ga}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ ($x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ ve 1.0) sistemine ait XRD sonuçları.



Şekil 5.17. 850°C' de 240 saat ısıtılmış $\text{Bi}_{2-x}\text{Ga}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ kompozisyonuna ait XRD sonuçları. Sırasıyla a) $x=0.2$, b) $x=0.4$, c) $x=0.6$, d) $x=0.8$ and $x=1.0$ örneği için alınmış XRD' lerdir.

XRD sonuçlarından yararlanarak her bir örnek için birim hücre parametreleri Ritvell yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır. Çıkan sonuçlar tablo 5.6' da verilmektedir.

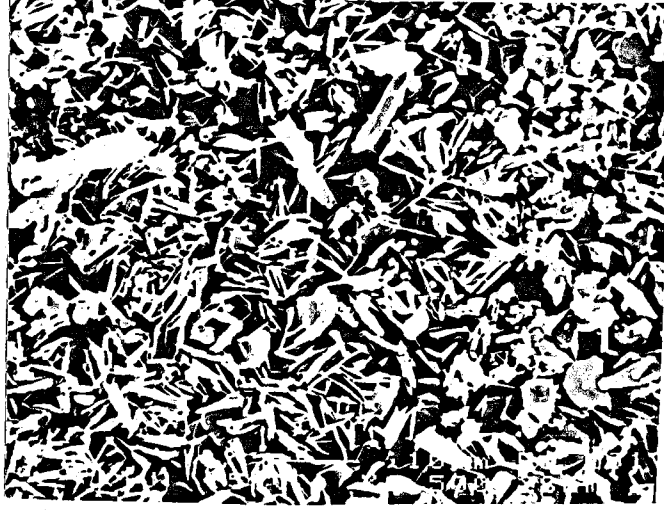
Galyum oranı	a-ekseni (Å)	c-ekseni (Å)
0.2	5.412	31.066
0.4	5.409	30.964
0.6	7.635	30.660
0.8	7.662	14.320
1.0	8.255	15.219

Tablo 5.6. Galyum oranına karşı birim hücre parametreleri a- ve c-ekseninin gösterilmesi.

5.1.3. Mikroyapısal Gelişme

5.1.3.1 Normal Yüzey Yapılanması

1.8:0.2:2:2:3 örneği için alınan SEM fotoğrafları şekil 5.18' de verilmektedir. Bu katkı oranında BSCCO bazlı sistemin karakteristik özelliği olan yapraksı mikroyapılanma gözlenmiştir. Yapraksı yapıların rastgele yönelmesi x-ışını sonuçlarını da desteklemektedir. Çünkü, yapıda herhangi bir tercihli eksen boyunca yönelimin olduğu x-ışınları difraktoğramından da görülememektedir. Bu tip yapılanma BSCCO nun genel yapısı olmakla beraber yüzeyler arasındaki bağlanma zayıf olduğu için süperiletken sistemlerin akım taşıma özelliğini azalttığından pek istenen bir yapılanma türü değildir.



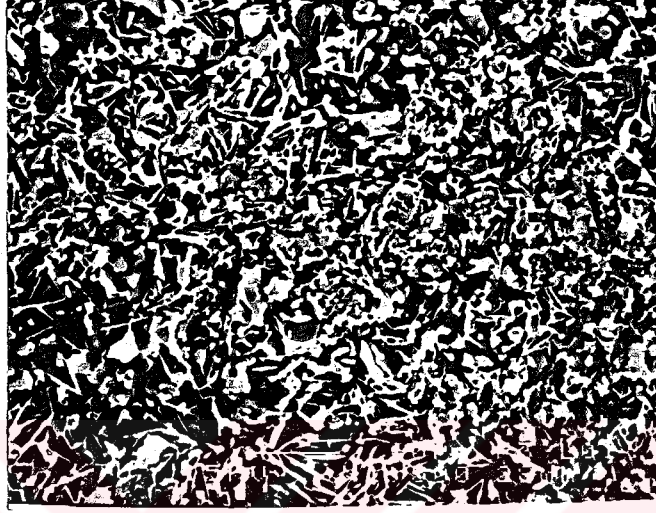
Şekil 5.18. 850⁰ C' de 240 saat ısıt işlem görmüş 1.8:0.2:2:2:3 örneği için SEM fotoğrafı.

Şekil 5.19, 1.6:0.4:2:2:3 örneği için alınmış yüzey fotoğraflarını göstermektedir. Sistemde yapraksı yapılanma daha yoğunlaşmış, iç içe geçmiştir. Rastgele yönelme ise devam etmektedir.



Şekil 5.19. 850⁰ C' de 240 saat ısıt işlem görmüş 1.6:0.4:2:2:3 örneği için SEM fotoğrafı.

Şekil 5.20' de görüldüğü gibi 1.4:0.6:2:2:3 örneğinde $Ga_{0.2}$ ve $Ga_{0.4}$ sistemlerinde görülen yapraksı yapı tanecik yapıya dönüşmeye başlamıştır. Hem yapraksı hem de tanecik yapı sistemde bir arada oluşmaktadır. Önceki sistemlere göre yapıdaki bu dönüşüm galyum konsantrasyonunun artmasından dolayı olmuştur.



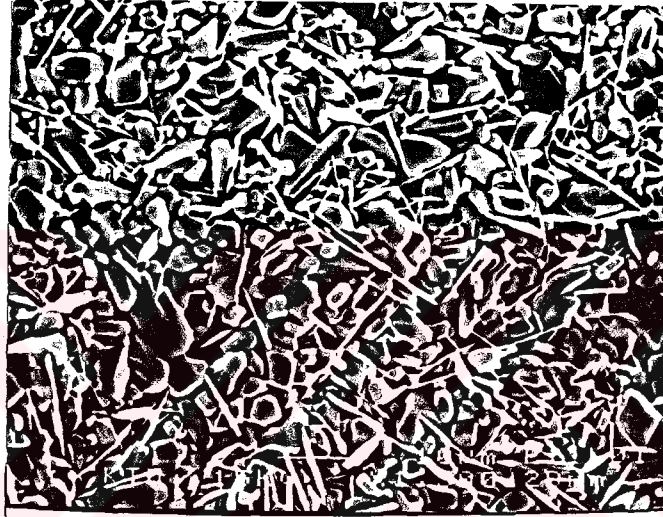
Şekil 5.20. $850^{\circ} C$ ' de 240 saat ısıtılmış 1.4:0.6:2:2:3 örneği için SEM fotoğrafı.



Şekil 5.21. $850^{\circ} C$ ' de 240 saat ısıtılmış 1.2:0.8:2:2:3 örneği için SEM fotoğrafı.

Şekil 5.21 ise 1.2:0.8:2:2:3 örneği için yüzey fotoğrafını göstermektedir. Bu fotoğrafta görüldüğü gibi $Ga_{0.6}$ örneğinde başlayan dönüşümün burada da devam ettiği ve yapının büyük bir çoğunlukla tanecikli mikroyapıya dönüştüğü gözlenmiştir.

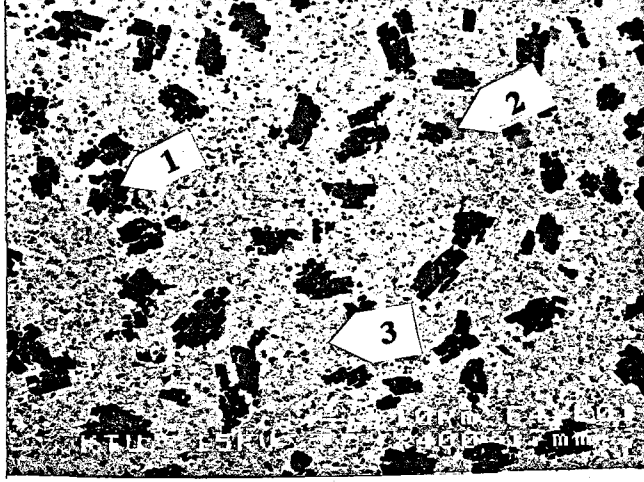
Şekil 5.22' de ise 1:1:2:2:3 örneği için alınmış SEM fotoğrafları görülmektedir. Yapı tanecikli iğneli yapıya dönüşmüş ve yapraksı yapılanma tamamen ortadan kalkmıştır.



Şekil 5.22. 850⁰ C' de 240 saat ısıtım görmüş 1:1:2:2:3 örneği için SEM fotoğrafı.

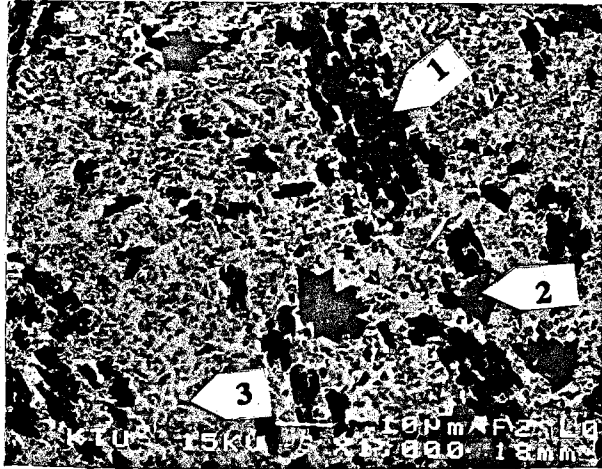
5.1.3.2. Parlatılmış Yüzey ve Faz Analizi

Bütün örneklerde parlatılmış yüzeylerin SEM fotoğrafları 400, 1000 ve 3300 büyütme yapılarak alınmıştır. Ancak görüş açısının ve fazların daha belirgin olması açısından 1000 kez büyütülmüş SEM fotoğrafı araştırmanın bu kısmında sıralanmaktadır. Şekil 5.23, 1.8:0.2:2:2:3 örneği için parlatılmış yüzeyi ve fazları göstermektedir. 1 ile gösterilen bölge bakırca zengin bölgelerdir ve yüzeyde rastgele dağılım göstermektedir. 2 ile gösterilen bölgenin $SrCaCuO_2$ ve 3 ile gösterilen bölgelerin ise ana faz olduğu yapılan EDAX analizleri sonucu belirlenmiştir.



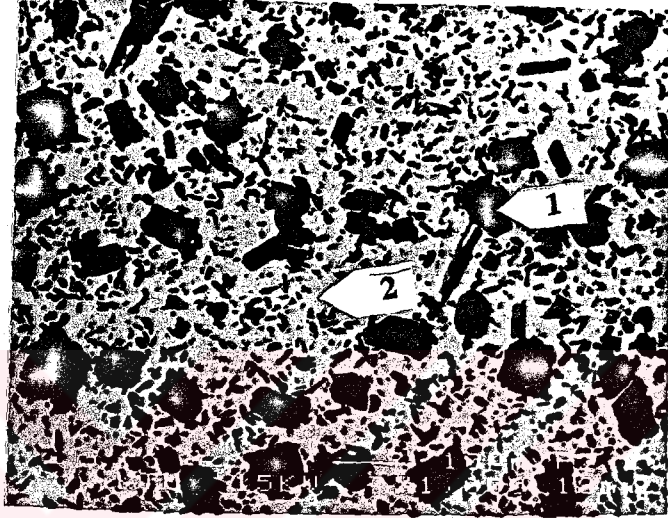
Şekil 5.23. 1.8:0.2:2:2:3 örneğinin parlatılmış yüzeyi için SEM fotoğrafı, 1- bakırca zengin bölge, 2- SrCaCuO₂ bölgeleri ve 3- ana faz.

Şekil 5.24' de ise 1.6:0.4:2:2:3 sistemine ait parlatılmış yüzeyin SEM fotoğrafı görülmektedir. 1 ile gösterilen bakır bölgeleri yavaş yavaş ayrışmaya başlamıştır. 2 ile gösterilen SrCaCuO₂ bölgeleri artık yüzeye dağılmıştır. 3 ile gösterilen ana matrisin ise iyonik diffüzyon sonucunda daha çok galyum içeren yapıya dönüştüğü gözlenmektedir.



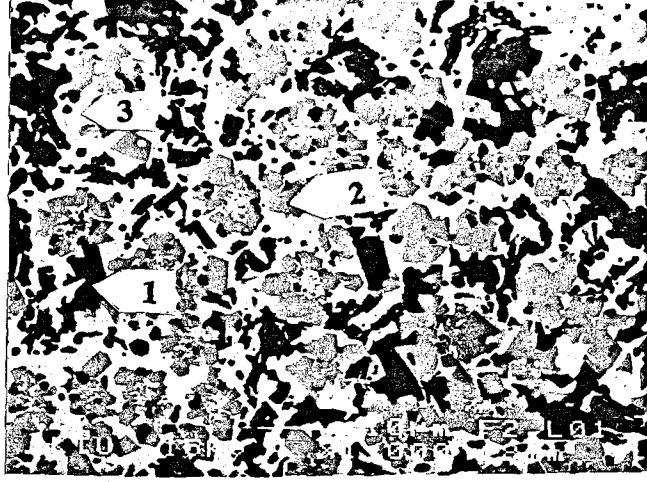
Şekil 5.24. 1.6:0.4:2:2:3 sistemine ait parlatılmış yüzeyin SEM fotoğrafı, 1- bakırca zengin bölgeler, 2- SrCaCuO₂ bölgeleri ve 3- ana matris.

Şekil 5.25 ise 1.4:0.6:2:2:3 sistemine ait parlatılmış yüzeyin SEM fotoğrafını göstermektedir. Şekil 5.24' deki bakır dağılımının, şekil 5.25' de bütün yapıya daha homojen dağılma trendine girdiği görülmektedir. SrCaCuO_2 bölgeleri sistemde artık seçilememektedir. Galyum oranının 0.6' ya çıkması, sistemde difüzyon ve faz dağılımını değiştirmeye başlamıştır.



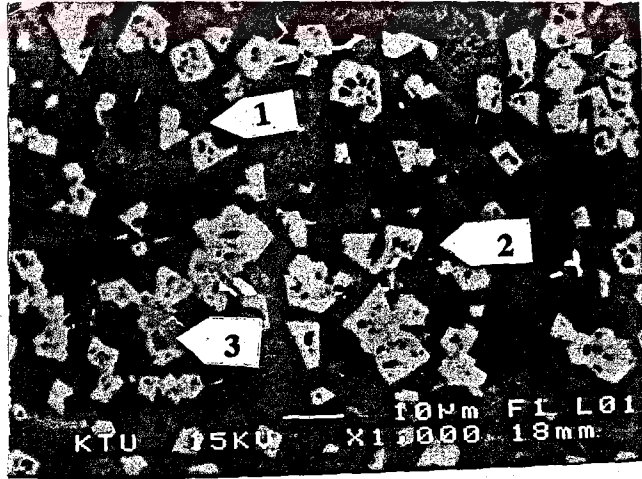
Şekil 5.25. 1.4:0.6:2:2:3 sistemine ait parlatılmış yüzeyin SEM fotoğrafı, 1- bakırca zengin bölgeler ve 2- ana matris.

Şekil 5.26 1.2:0.8:2:2:3 sistemine ait parlatılmış yüzeyin SEM fotoğrafını göstermektedir. Burada SrCaCuO_2 ' ce zengin bölgeler iyice büyümüştür. Bununla birlikte bizmut ve galyumca zengin bölgeler ana matristedir ve bakırca zengin bölgelerin ise SrCaCuO_2 ' e nispeten 2-3 kat daha küçük olduğu gözlenmiştir. Galyum oranının bu kadar artırılması yapıdaki fazların bütünleşmesine neden olmaktadır.



Şekil 5.26. 1.2:0.8:2:2:3 sistemine ait parlatılmış yüzeyin SEM fotoğrafı, 1- bakırca zengin bölgeler, 2- SrCaCuO_2 bölgeleri ve 3- ana matris.

1:1:2:2:3 sisteminde ana matris bölgelerinin yüzeye düzgün olarak dağılmış, SrCaCuO_2 bölgesinin ana matrise girmiş, bakır bölgelerinin ise çok küçülmüş ve yapıya iyice nüfuz etmiş olduğu görülmektedir, Şekil 5.27, 1:1:2:2:3 sisteminin parlatılmış yüzey fotoğrafını göstermektedir



Şekil 5.27. 1:1:2:2:3 sisteminin parlatılmış yüzey SEM fotoğrafı, 1- bakırca zengin bölge, 2- SrCaCuO_2 ' ca zengin ana matris ve 3- Bizmutca zengin bölgeler.

5.1.4. Direnç Ölçüm Sonuçları

Şekil 5.28.a, b, c, d ve e $\text{Bi}_{2-x}\text{Ga}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ ($x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ ve 1.0) sistemine ait (R, T) eğrilerini ve tablo 5.7' de galyum oranına göre T_c ve $T_c(0)$ sıcaklıklarını göstermektedir. Tablodan da görülebileceği gibi sistemde galyum yüzdesinin artması ile T_c ve $T_c(0)$ sürekli olarak düşmüştür.

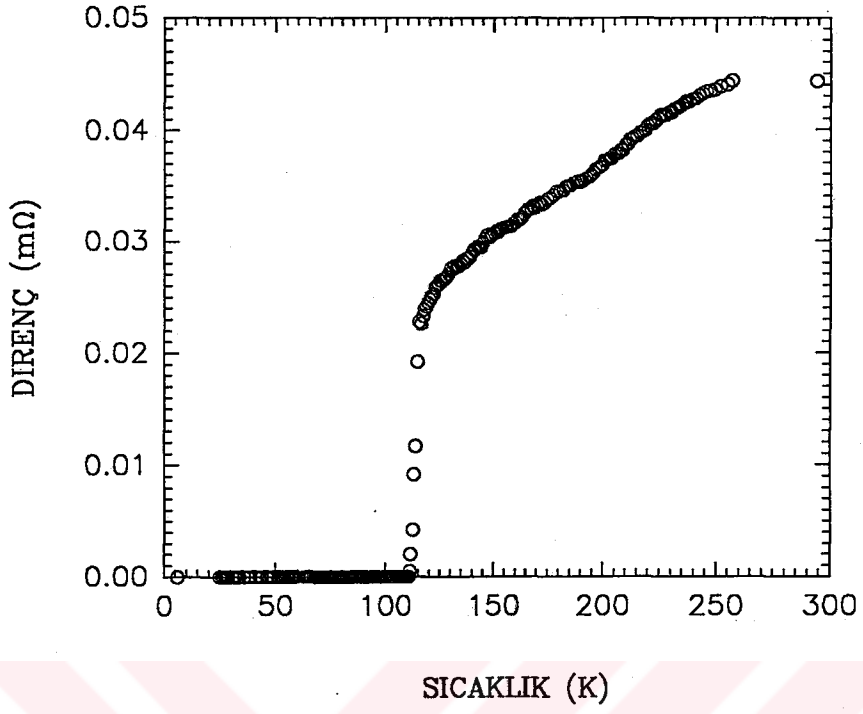
Bi^{+3} ün iyonik yarıçapı 0.96 \AA ve Ga^{+3} ün iyonik yarıçapı 0.62 \AA olduğundan bizmutun yerine galyumun geçtiği düşünülürse, kristal yapıda bir bozulma meydana gelmesi kaçınılmazdır. Buda sistemin elektronik yapısında bir bozulmaya neden olmuştur. İşte bu bozulmadan dolayı sistemin direncinde sürekli bir artış ve T_c sıcaklığında sürekli bir azalma meydana gelmiştir.

Kısaca galyum diffüzyonunun sonucu olarak süperiletken fazların izole olması yapıda T_c sıcaklığında azalmaya neden olmuştur. Galyum miktarının sürekli artması ile bu izolasyon daha da artmış, iletim yolları bloke edilmiş ve galyum yapıya tamamen kendi karakteristik özelliği olan yarıiletken özelliğini kazandırmıştır.

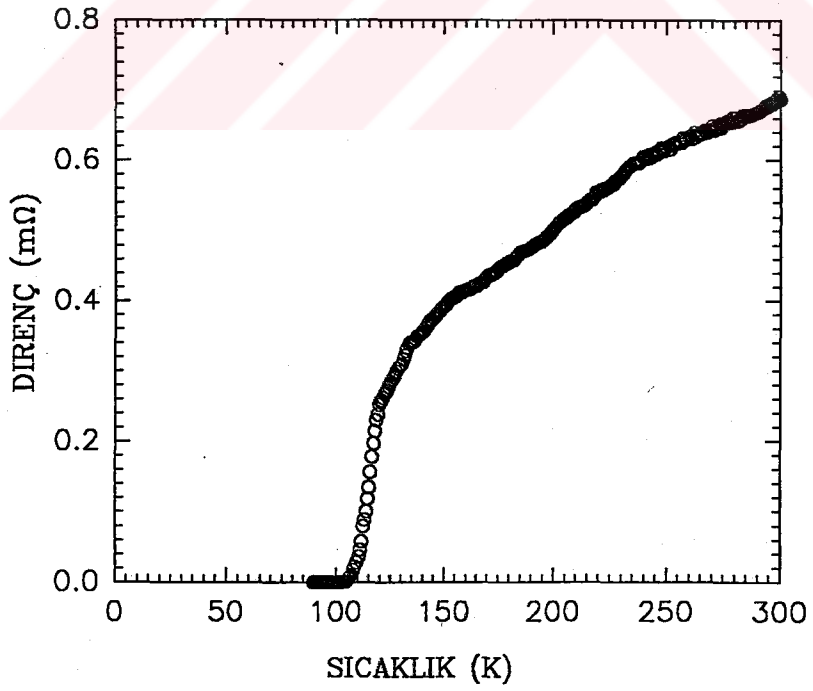
Bu sonuçlar daha önceki bölümlerde anlatılmış olan XRD ve SEM sonuçları ile de tamamen uyuşum içerisindedir.

Galyum oranı	T_c	$T_c(0)$
0.2	115 K.	110 K.
0.4	120 K.	102 K.
0.6	97 K.	95 K.
0.8	86 K.	75 K.
1.0	52 K.	39 K.

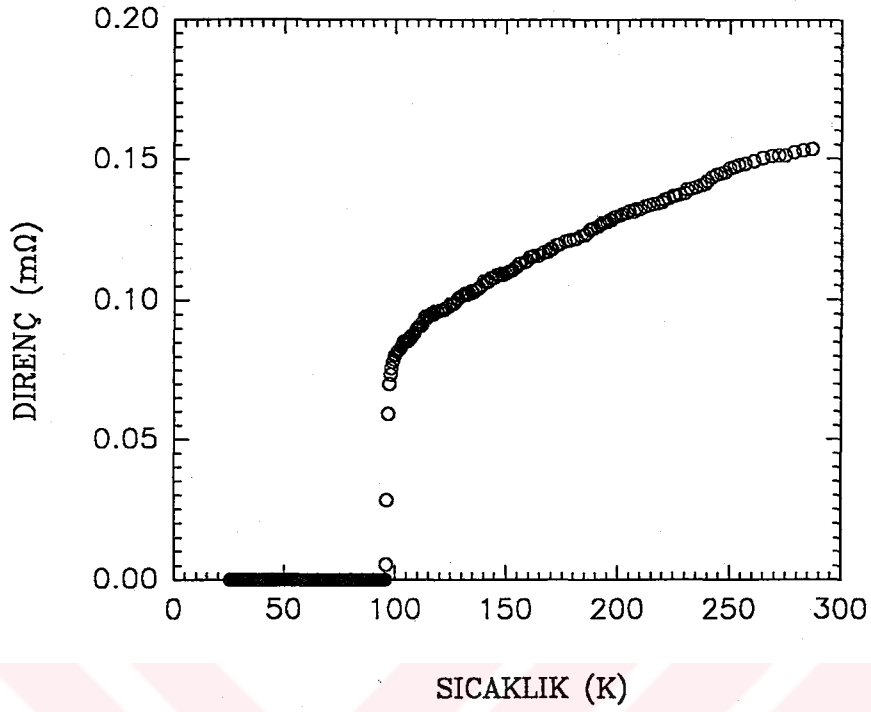
Tablo 5.7. Galyum oranına göre sistemlerin T_c ve $T_c(0)$ sıcaklıkları.



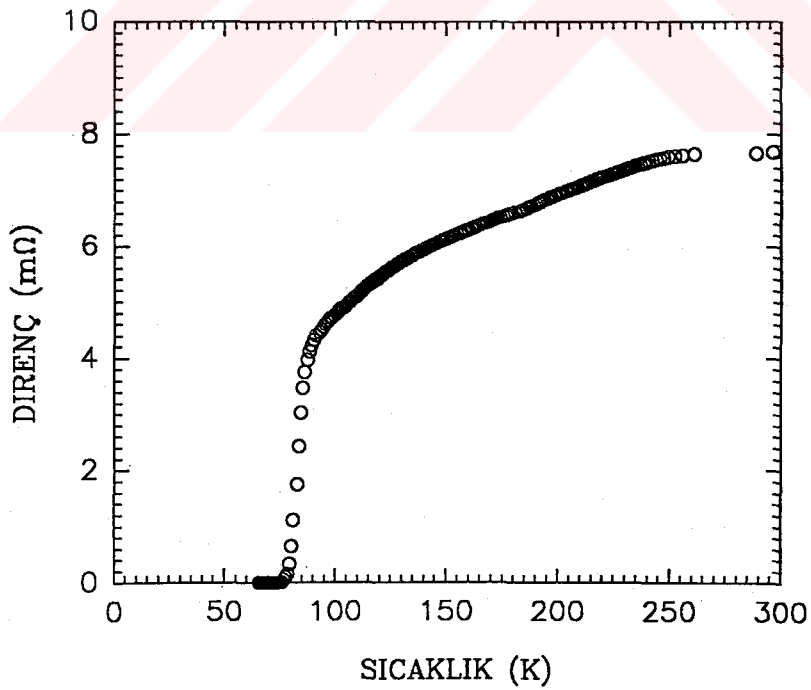
Şekil 5.28.a. 1.8:0.2:2:2:3 örneği için direnç sıcaklık eğrisi.



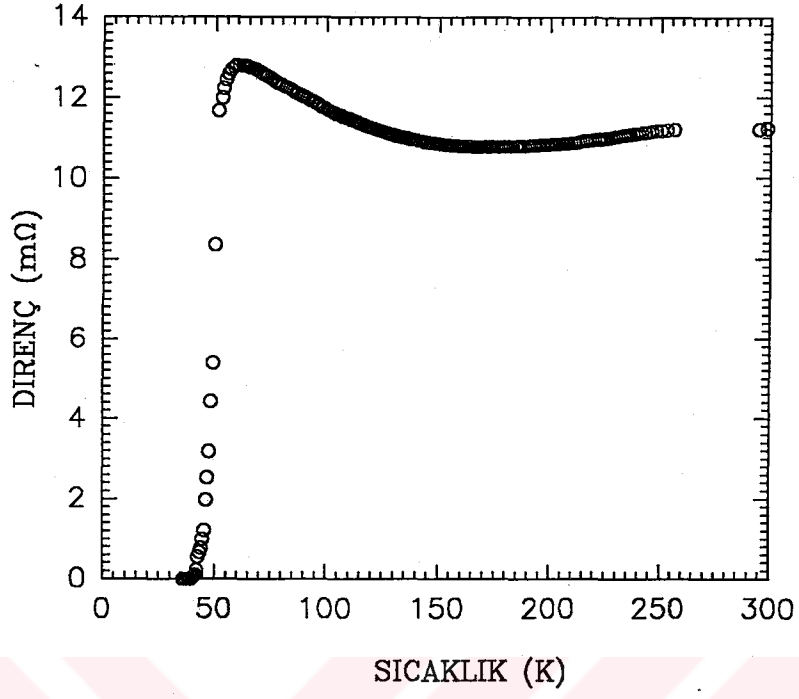
Şekil 5.28.b. 1.6:0.4:2:2:3 örneği için direnç sıcaklık eğrisi.



Şekil 5.28.c. 1.4:0.6:2:2:3 örneği için direnç sıcaklık eğrisi.



Şekil 5.28.d. 1.2:0.8:2:2:3 örneği için direnç sıcaklık eğrisi.



Şekil 5.28.e. 1:1:2:2:3 örneği için direnç sıcaklık eğrisi.

5.2. $\text{Bi}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ ($x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$) Kompozisyonuna Ait Deneysel Ölçümler

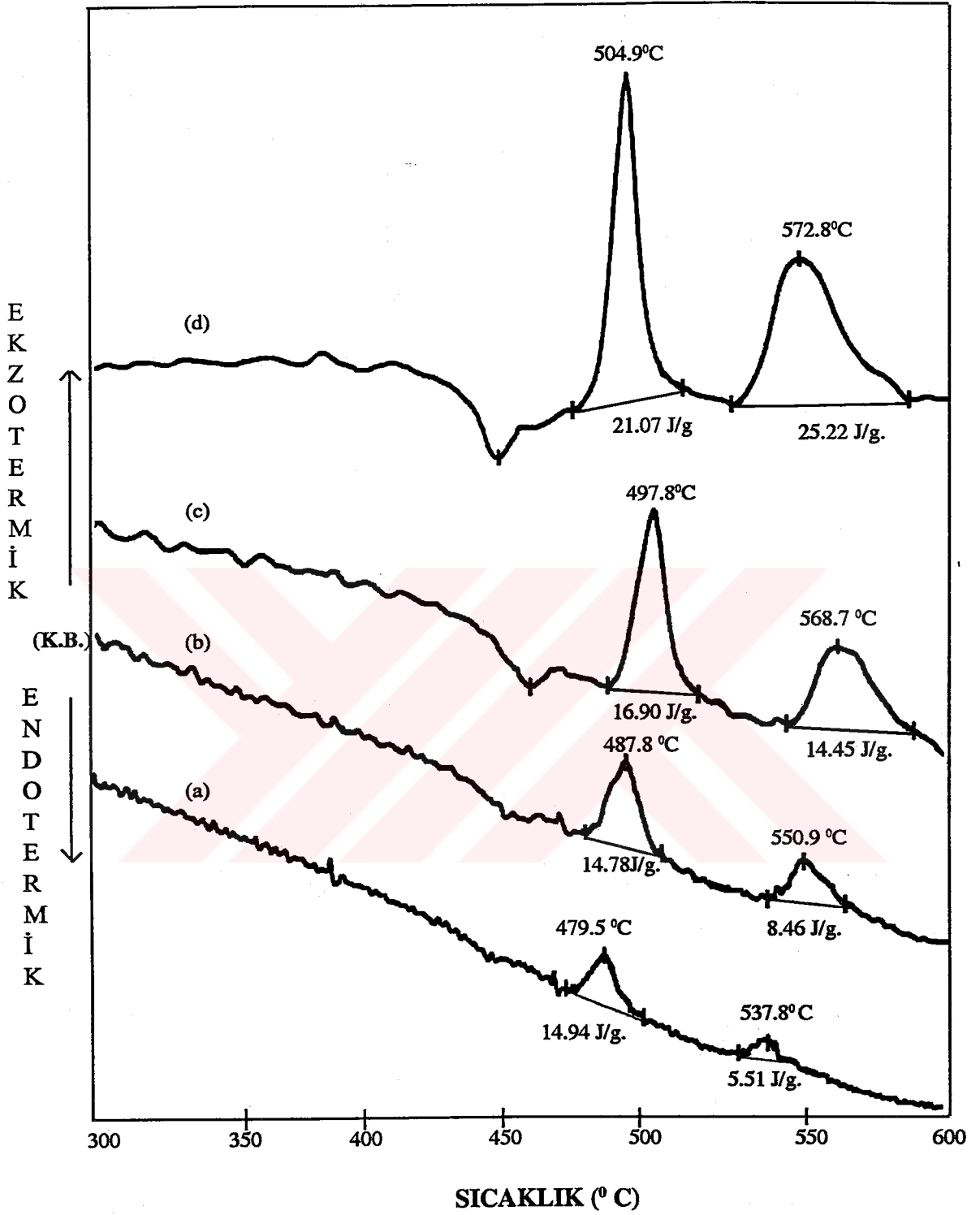
5.2.1. Termal Analiz Sonuçları

Bütün DTA verileri 20 miligramlık toz örnekler için 5, 10, 20 ve 30°C/dk. ısıtma hızlarında alındı. 1.8:0.2:2:2:3 sistemine ait DTA verileri şekil 5.29' da gösterilmektedir. Burada ilk kristalleşme sıcaklığı ısıtma oranı arttıkça yüksek sıcaklıklara doğru kaymıştır. İlk kristalleşme sıcaklığı 5°C/dk'lık ısıtma hızında 479.5°C' den 30°C/dk'lık ısıtma hızında 504.9°C arasında meydana gelmiştir. Bu sisteme ait cam geçiş sıcaklığı ise 455.1°C' dir. Camlaşabilirlik aralığı ise 50°C değerinde çıkmıştır.

Farklı ısıtma hızlarında elde edilen ilk kristalleşme sıcaklığına karşılık gelen kristalleşme entalpileri de 14.9-21.07 J/gr. olarak bulunmuştur. Tablo 5.8, 1.8:0.2:2:2:3 sistemi için farklı ısıtma hızlarında ilk kristalleşme sıcaklığı, cam geçiş sıcaklığı ve kristalleşme entalpilerini göstermektedir.

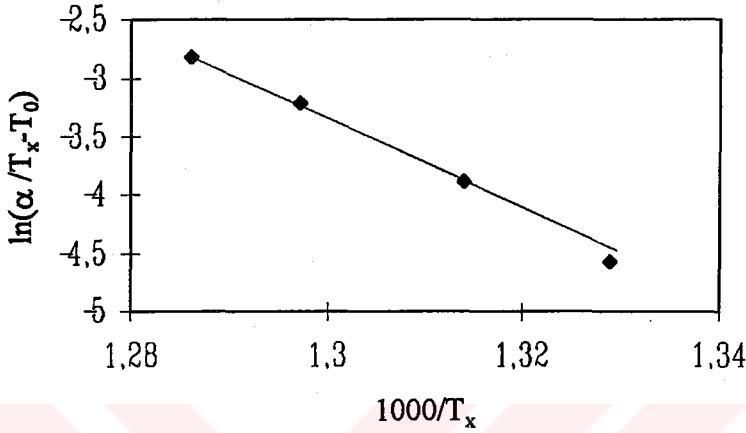
Isıtma hızı (°C/dk.)	İlk kristalleşme sıcaklığı	Cam Geçiş Sıcaklığı	Kristalleşme Entalpisi J/gr.)
5	479.5°C	445°C	14.94
10	487.8°C	448°C	14.78
20	497.8°C	453.7°C	16.90
30	504.9°C	455°C	21.07

Tablo 5.8. 1.8:0.2:2:2:3 kompozisyonu için ilk kristalleşme, cam geçiş sıcaklıkları ve kristalleşme entalpileri.



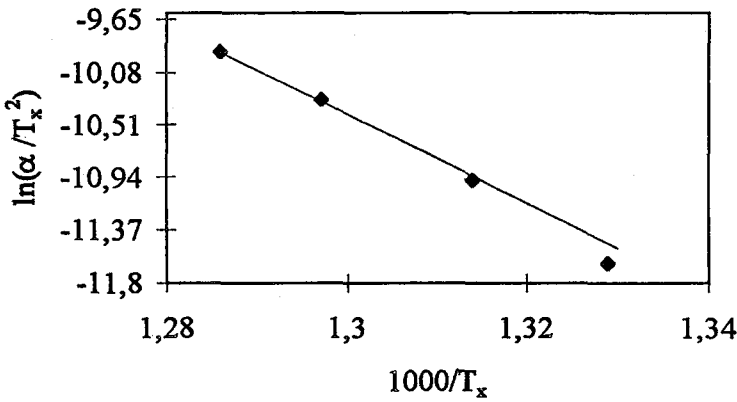
Şekil 5.29. 1.8:0.2:2:2:3 kompozisyonuna ait DTA eğrileri. Isıtma hızları a) 5° C/dk. , b) 10° C /dk. , c) 20° C /dk. ve d) 30° C/dk.

1.8:0.2:2:2:3 sistemi için DTA verileri kullanılarak iki farklı yöntem ile aktivasyon enerjileri hesaplandı. Şekil 5.30, Augis-Bennet modeline göre (Bölüm 5.1.1' de verilen denklem 5.1 kullanılarak) $\ln(\alpha/T_x - T_0)$ ' ın $1000/T_x$ ' e karşı grafiğini göstermektedir.



Şekil 5.30. Augis-Bennet modeline göre $\ln(\alpha/T_x - T_0)$ ' ın $1000/T_x$ ' e karşı grafiği.

Bu modele göre aktivasyon enerjisi 336.42 kJ/mol. olarak hesaplanmıştır. Şekil 5.31, Kissenger modeline göre (Bölüm 5.1.1' de verilen denklem 5.2 kullanılarak) $1000/T_x$ ' e karşı $\ln(\alpha/T_x^2)$ grafiğini vermektedir. Kissenger modeline göre hesaplanan aktivasyon enerjisi ise 333.524 kJ/mol. olarak bulunmuştur.



Şekil 5.31. Kissenger modeline göre $1000/T_x$ ' e karşı $\ln(\alpha/T_x^2)$ grafiği.

Şekil 5.32, 1.6:0.4:2:2:3 sistemine ait DTA eğrilerini göstermektedir. Burada yine ilk kristalleşme sıcaklığı ısıtma oranının artması ile yüksek sıcaklıklara doğru kaymıştır.

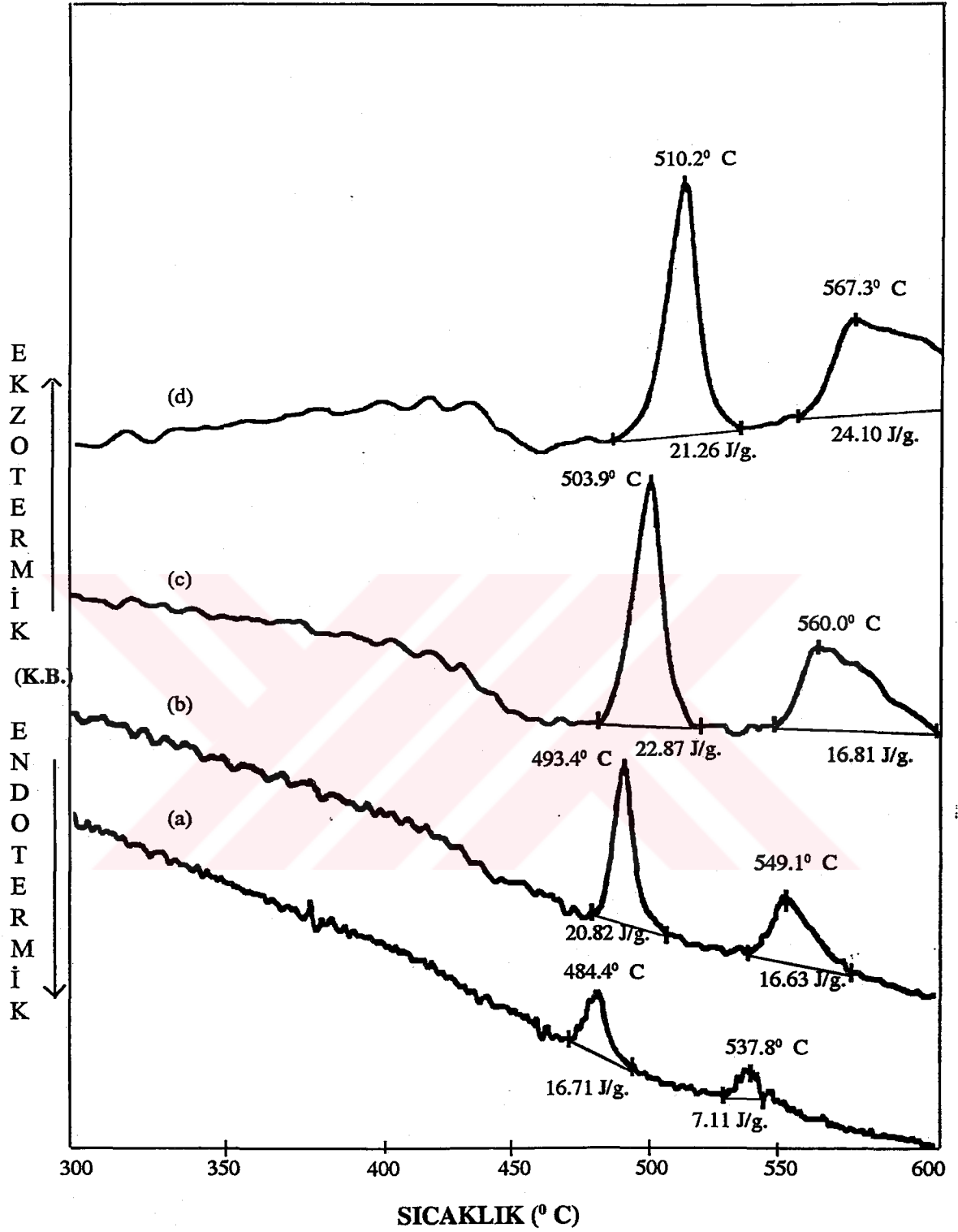
İlk kristalleşme sıcaklığı 5^oC/dak.'lık ısıtma hızında 484.4^oC olarak bulunmuş ve 30^oC/dak.'lık ısıtma hızında ise 510.2^oC çıkmıştır. Tablo 5.9, 1.6:0.4:2:2:3 sistemi için farklı ısıtma hızlarında ilk kristalleşme sıcaklığı, cam geçiş sıcaklığı ve kristalleşme entalpilerini göstermektedir.

Isıtma hızı (^o C/dk)	İlk kristalleşme sıcaklığı	Cam Geçiş Sıcaklığı	Kristalleşme Entalpisi (J/gr.)
5	484.4 ^o C	-	16.71
10	493.4 ^o C	450 ^o C	20.82
20	503.9 ^o C	460 ^o C	22.87
30	510.2 ^o C	465 ^o C	21.26

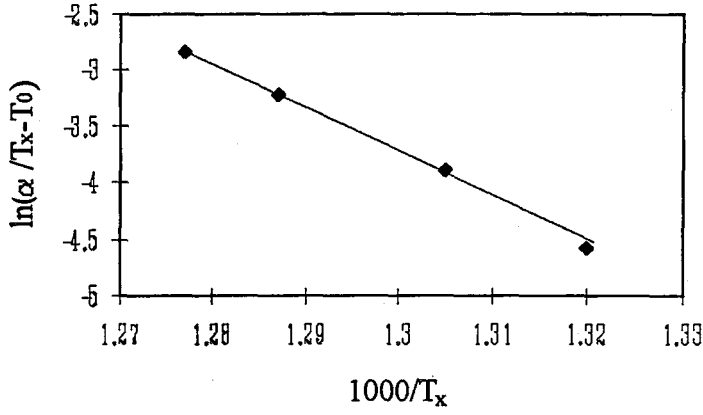
Tablo 5.9. 1.6:0.4:2:2:3 kompozisyonu için ilk kristalleşme, cam geçiş sıcaklıkları ve kristalleşme entalpileri.

Sisteme ait cam geçiş sıcaklığı 463^oC' dir. Camlaşabilirlik aralığı ise 47.5^oC çıkmıştır.

Şekil 5.33, sistemin Augis-Bennet Modeline göre $\ln(\alpha/T_x - T_0)$ ' ın $1000/T_x$ ' e karşı grafiğini vermektedir. Bu modele göre aktivasyon enerjisi 336.23 kJ/mol. olarak hesap edilmiştir.

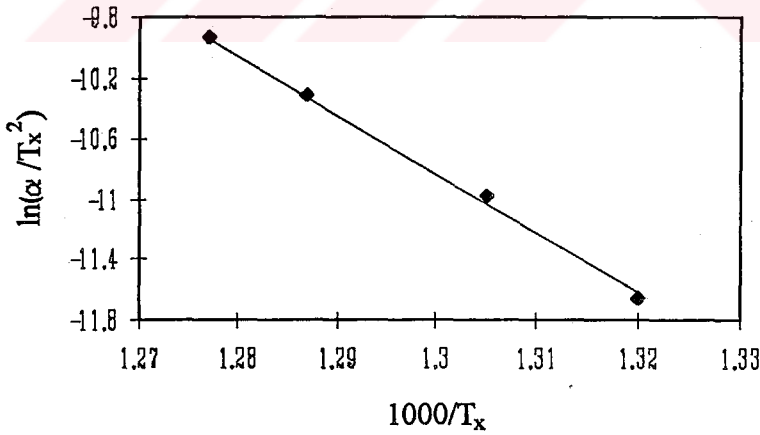


Şekil 5.32. 1.6:0.4:2:2:3 kompozisyonuna ait DTA eğrileri. Isıtma hızları a) 5° C/dk. , b) 10° C /dk. , c) 20° C /dk. ve d) 30° C/dk.



Şekil 5.33. Augis-Bennet Modeline göre $\ln(\alpha/T_x-T_0)$ ' in $1000/T_x$ ' e karşı grafiği.

Şekil 5.34, Kissenger modeline göre $1000/T_x$ ' e karşı $\ln(\alpha/T_x^2)$ grafiğini vermektedir. Bu modele göre ise aktivasyon enerjisi 333.33 kJ/mol. olarak hesaplanmıştır. Buradan da görüldüğü gibi sistemde çinko miktarının artması sistemin camlaşmasını olumlu yönde etkilemiş ama aktivasyon enerji değerini düşürmüştür.



Şekil 5.34. Kissenger modeline göre $1000/T_x$ ' e karşı $\ln(\alpha/T_x^2)$ grafiği.

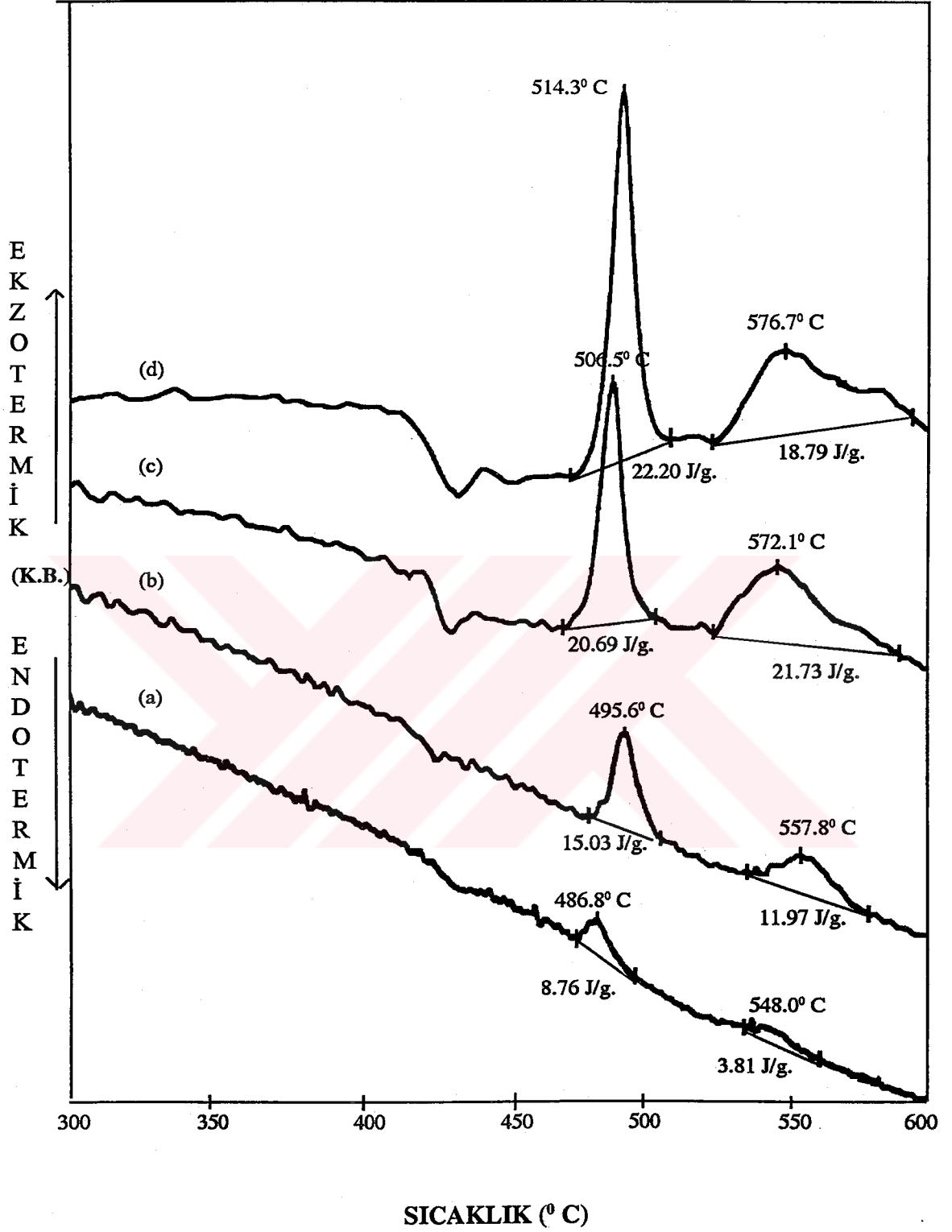
Şekil 5.35, 1.4:0.6:2:2:3 kompozisyonuna ait DTA eğrilerini göstermektedir. Diğer kompozisyonlarda olduğu gibi burada da ilk kristalleşme sıcaklığına ait pikler ısıtma hızının artması ile yüksek sıcaklıklara doğru kaymıştır.

1. Kristalleşme sıcaklığı 5 °C/dk.' lık ısıtma hızında 486.8 °C' den başlamış ve 30 °C/dk.' lık ısıtma hızında 514.3 °C olarak belirlenmiştir. Tablo 5.10, 1.4:0.6:2:2:3 sistemi için farklı ısıtma hızlarında ilk kristalleşme sıcaklığı, cam geçiş sıcaklığı ve kristalleşme entalpilerini göstermektedir.

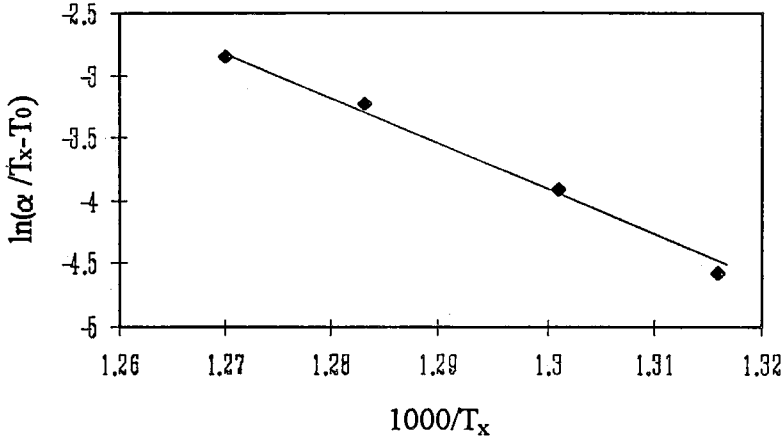
Isıtma Hızı °C/dk.	İlk Kristalleşme Sıcaklığı	Cam Geçiş Sıcaklığı	I. Kristalleşme Entalpisi (J/gr.)
5	486.8°C	430°C	8.76
10	495.6°C	440°C	15.03
20	506.9°C	445°C	20.69
30	514.3°C	450°C	22.20

Tablo 5.10. 1.4:0.6:2:2:3 kompozisyonu için ilk kristalleşme sıcaklığı, cam geçiş sıcaklığı ve kristalleşme entalpileri.

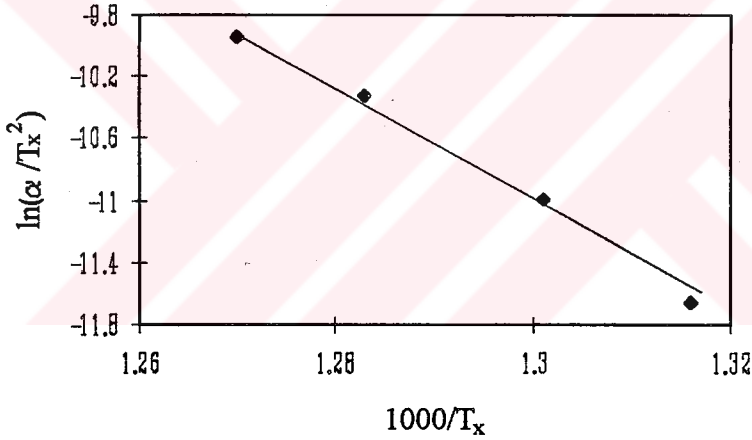
Sistemin cam geçiş sıcaklığı 450°C olarak belirlenmiştir. Camlaşabilirlik aralığı ise 64.3°C şeklinde büyük bir değer olarak belirlenmiştir. Şekil 5.36, Augis-Bennet modeline göre $\ln(\alpha/T_x - T_0)$ ' in $1000/T_x$ ' e karşı grafiğini vermektedir. Bu grafik yardımıyla bu kompozisyona ait aktivasyon enerjisi 313.94 kJ/mol. şeklinde hesaplanmıştır. Şekil-5.37, Kissenger modeline göre $1000/T_x$ ' e karşı $\ln(\alpha/T_x^2)$ grafiğini vermektedir.



Şekil 5.35. 1.4:0.6:2:2:3 kompozisyonuna ait DTA eğrileri. Isıtma hızları a) 5° C/dk. b) 10° C /dk. , c) 20° C /dk. ve d) 30° C/dk.



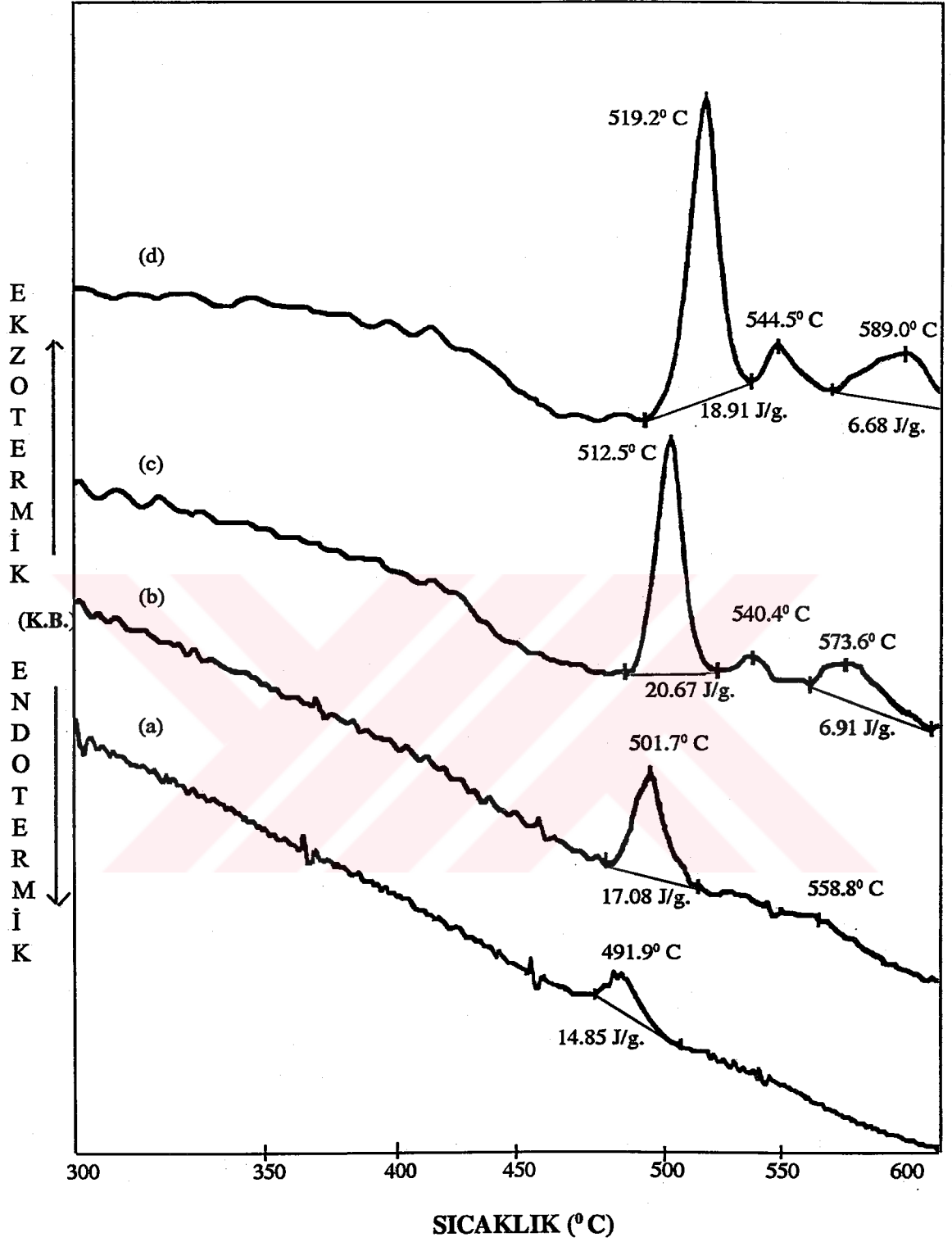
Şekil 5.36. Augis-Bennet modeline göre $\ln(\alpha/T_x-T_0)$ ' in $1000/T_x$ ' e karşı grafiği.



Şekil 5.37. Kissinger modeline göre $1000/T_x$ ' e karşı $\ln(\alpha/T_x^2)$ grafiği.

Bu modele göre ise aktivasyon enerjisi 311.052 kJ/mol. olarak hesap edilmiştir. Sistemde çinko oranının 0.6' ya yükselmesi sistemin camlaşmasını daha olumlu etkilemiş yani camlaşmasını kolaylaştırmış, kristalleşme sıcaklığını daha da aşağıya çekmiş ve aktivasyon enerjisini düşürmüştür.

Şekil 5.38, 1.2:0.8:2:2:3 kompozisyonuna ait DTA eğrilerini göstermektedir. Tablo 5.11 ise bu eğriler yardımı ile elde edilen termal verileri göstermektedir.

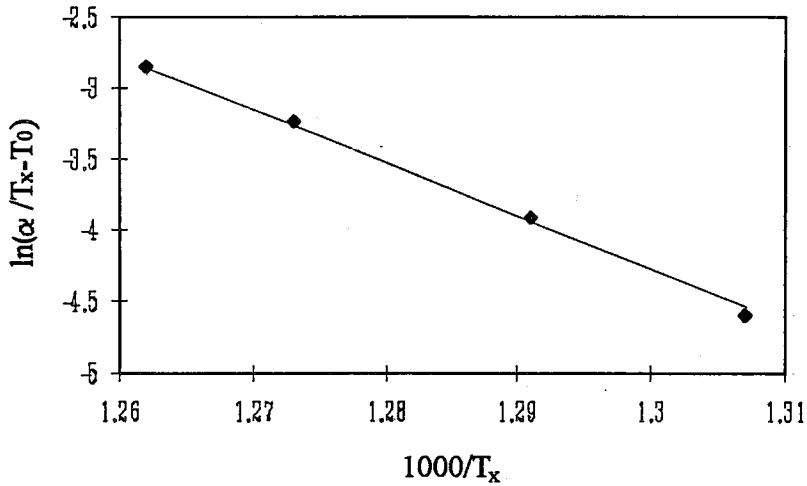


Şekil 5.38. 1.2:0.8:2:2:3 kompozisyonuna ait DTA eğrileri. Isıtma hızları a) 5° C/dk. b) 10° C /dk. , c) 20° C /dk. ve d) 30° C/dk.

Isıtma Hızı ($^{\circ}\text{C}/\text{dk.}$)	İlk Kristalleşme Sıcaklığı	Cam Geçiş Sıcaklığı	I. Kristalleşme Entalpisi (J/gr.)
5	491.9 $^{\circ}\text{C}$	-	14.85
10	501.7 $^{\circ}\text{C}$	450 $^{\circ}\text{C}$	17.08
20	512.5 $^{\circ}\text{C}$	455 $^{\circ}\text{C}$	20.67
30	519.2 $^{\circ}\text{C}$	470 $^{\circ}\text{C}$	18.91

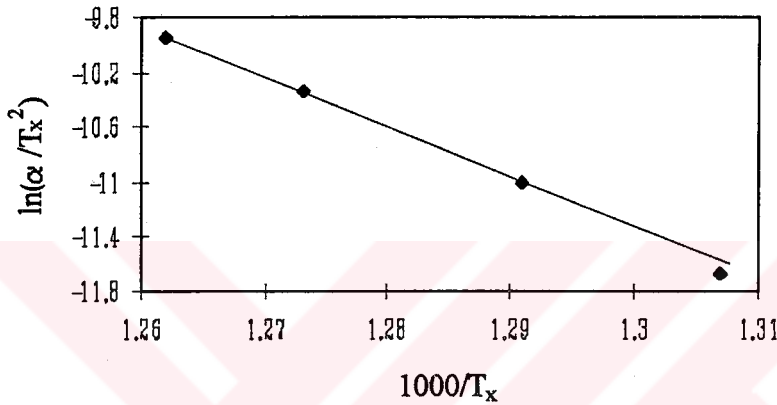
Tablo 5.11. 1.2:0.8:2:2:3 kompozisyonu için ilk kristalleşme sıcaklığı, cam geçiş sıcaklığı ve kristalleşme entalpilerini göstermektedir.

Bu sistemin karakteristik olgusu olarak diğer kompozisyonlarda olduğu gibi birinci kristalleşme sıcaklığı ısıtma oranı arttıkça yüksek sıcaklıklara doğru gitmektedir. Sistemin cam geçiş sıcaklığı 465 $^{\circ}\text{C}$ olarak bulunmuştur ve camlaşabilirlik aralığı ise 54.5 $^{\circ}\text{C}$ olarak hesaplanmıştır. Şekil 5.39, Augis-Bennet modeline göre $\ln(\alpha/T_x - T_0)$ ' in $1000/T_x$ ' e karşı grafiğini vermektedir. Bu grafik yardımıyla bu kompozisyona ait aktivasyon enerjisi 321.05 kJ/mol. olarak elde edilmiştir.



Şekil 5.39. Augis-Bennet modeline göre $\ln(\alpha/T_x - T_0)$ ' in $1000/T_x$ ' e karşı grafiği.

Şekil 5.40, ise Kissenger modeline göre $1000/T_x'$ e karşı $\ln(\alpha/T_x^2)$ grafiğini vermektedir. Bu modele göre ise aktivasyon enerjisi 318.151 kJ/mol. olarak bulunmuştur. Çinko miktarının kompozisyonda artması ile önceki sistemlerde aktivasyon enerjisi sürekli olarak düşmüştür. Ama bu sistem için aktivasyon enerjisinde yukarıda bahsedilen azalma gözlenmemiş, ani bir artış belirlenmiştir. Bu durum ise belli bir katkı limitinden sonra yapının bir değişim gösterebileceğini ortaya koymaktadır.

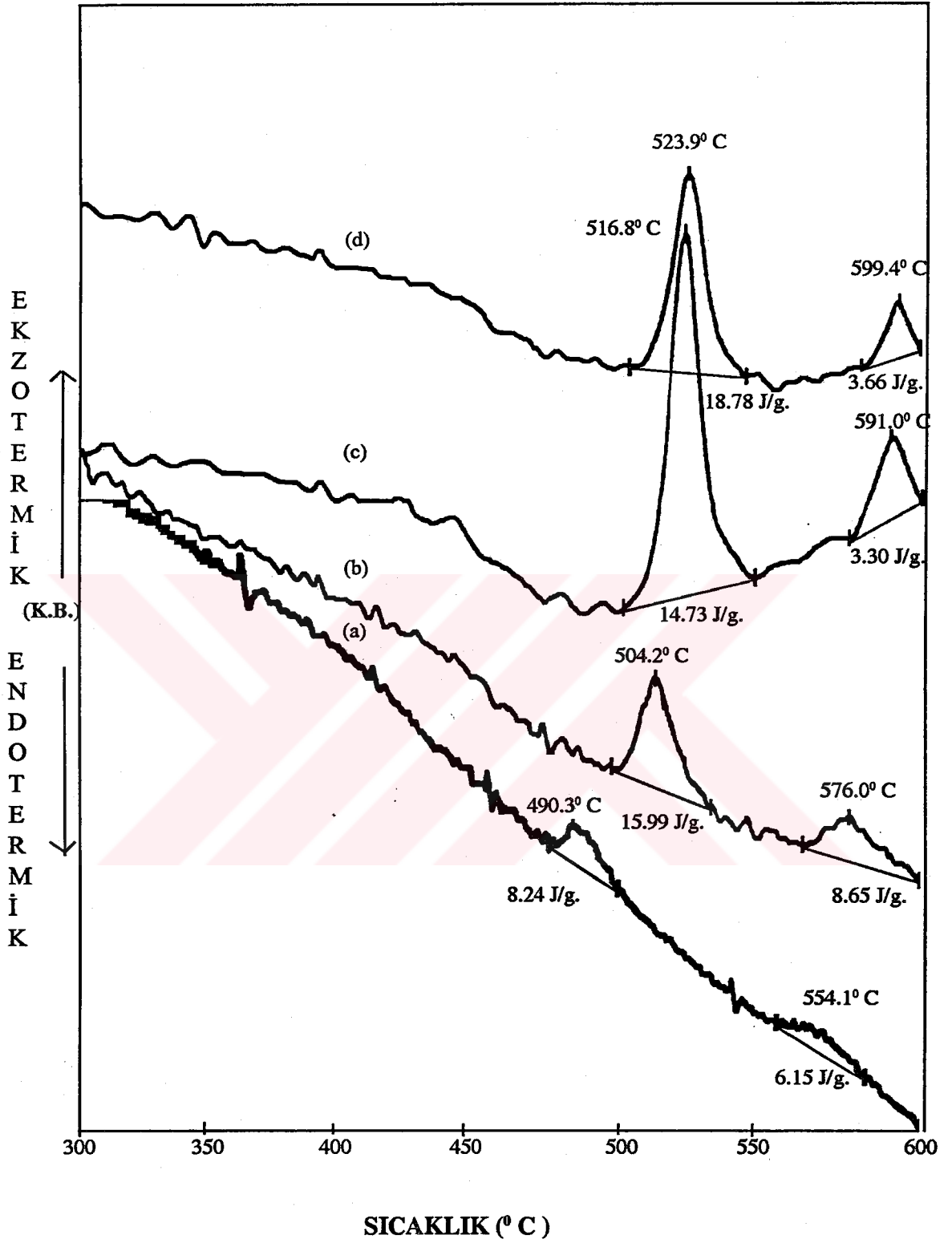


Şekil 5.40. Kissenger modeline göre $1000/T_x'$ e karşı $\ln(\alpha/T_x^2)$ grafiği.

Şekil 5.41, 1.0:1.0:2:2:3 kompozisyonuna ait DTA eğrilerini göstermektedir. Tablo 5.12 ise bu eğriler yardımı ile elde edilen verileri göstermektedir.

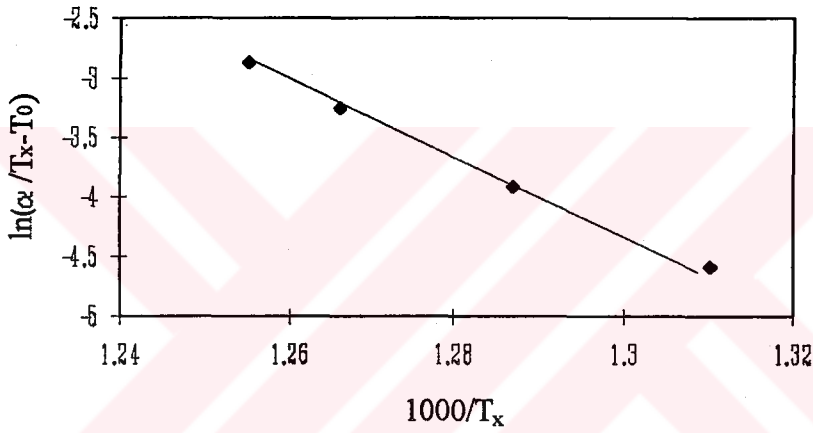
Isıtma Hızı ($^{\circ}\text{C}/\text{dk.}$)	İlk Kristalleşme sıcaklığı	Cam Geçiş Sıcaklığı	I. Kristalleşme Entalpisi (J/gr.)
5	490.3 $^{\circ}\text{C}$	455 $^{\circ}\text{C}$	8.24
10	504.2 $^{\circ}\text{C}$	460 $^{\circ}\text{C}$	15.99
20	516.8 $^{\circ}\text{C}$	470 $^{\circ}\text{C}$	14.73
30	523.9 $^{\circ}\text{C}$	470 $^{\circ}\text{C}$	18.78

Tablo 5.12. 1.0:1.0:2:2:3 kompozisyonu için ilk kristalleşme sıcaklığı, cam geçiş sıcaklığı ve kristalleşme entalpileri.

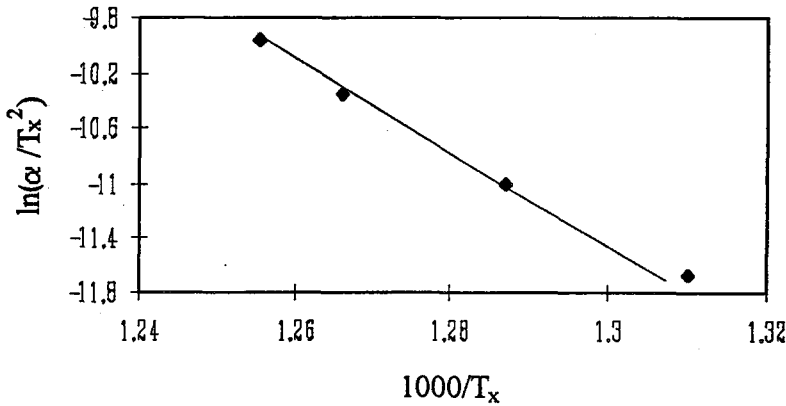


Şekil 5.41. 1:1:2:2:3 kompozisyonuna ait DTA eğrileri. Isıtma hızları a) 5° C/dk. , b) 10° C/dk. , c) 20° C/dk. ve d) 30° C/dk.

İlk kristalleşme sıcaklığı ısıtma hızının artması ile yine yüksek sıcaklıklara doğru kaymıştır. Sistemin cam geçiş sıcaklığı 485°C ve camlaşabilirlik aralığı ise 39°C olarak hesaplanmıştır. Şekil 5.42, Augis-Bennet modeline göre $\ln(\alpha/T_x - T_0)$ ' in $1000/T_x$ ' e karşı grafiğini vermektedir. Bu grafik yardımıyla bu kompozisyona ait aktivasyon enerjisi 260.91 kJ/mol . olarak elde edilmiştir. Şekil 5.43, ise Kissenger modeline göre $1000/T_x$ ' e karşı $\ln(\alpha/T_x^2)$ grafiğini vermektedir. Bu modele göre ise aktivasyon enerjisi 257.88 kJ/mol . olarak bulunmuştur. Çinko oranının bizmut oranına eşit olması ile aktivasyon enerjisi bir anda 260.91 kJ/mol ' e, camlaşma aralığı 39°C ' ye düşmüştür. Bu da yapıda ciddi değişiklikler olduğunu ortaya koymaktadır.



Şekil 5.42. Augis-Bennet modeline göre $\ln(\alpha/T_x - T_0)$ ' in $1000/T_x$ ' e karşı grafiği.



Şekil 5.43. Kissenger modeline göre $1000/T_x$ ' e karşı $\ln(\alpha/T_x^2)$ grafiği.

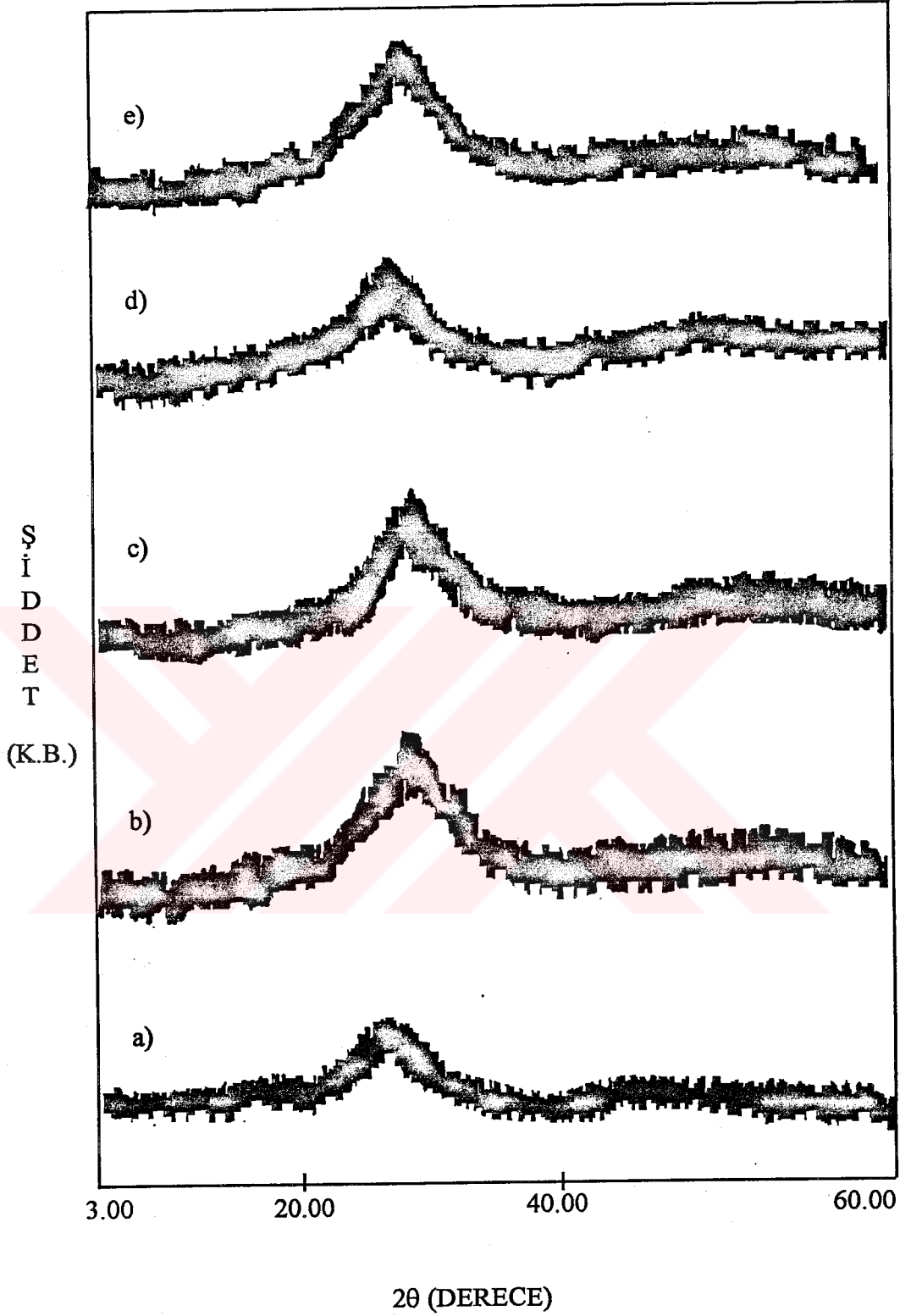
5.2.2. X-Işını Difraktogram Sonuçları

$\text{Bi}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ ($x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$) örneklerinin eritilip hızlı soğutulmasından sonra elde edilen amorf materyallere ait x-ışını difraktogram sonuçları şekil 5.44' de gösterilmektedir. $2\theta=30^\circ$ civarındaki geniş pikler bu materyallerin amorf olduklarının göstergesidir.

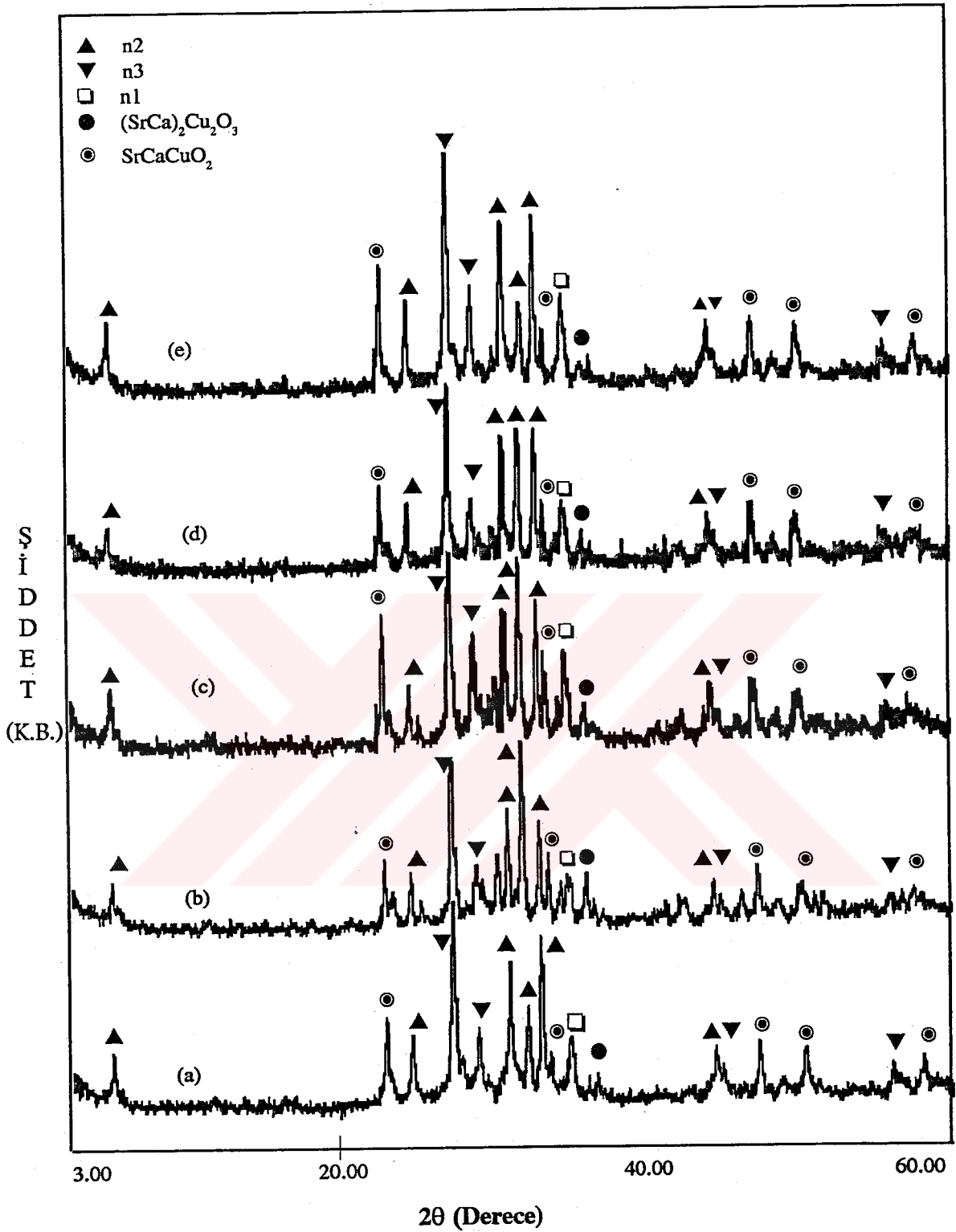
Örnekler daha sonra DTA verilerinden tespit edilen en uygun sıcaklık olan 850°C ' de 240 saat ısıtılma tabii tutulmuştur. Buna ait x-ışını difraktogram sonuçları şekil 5.45' de verilmiştir. Şekil 5.45.a' da 1.8:0.2:2:2:3 sistemi için XRD grafiği verilmiştir. Görüldüğü gibi sistemde $n=2$ fazı ilk etapta oluşmuştur, karakteristik $n=2$ piki $2\theta= 5.70^\circ$ deki pikten anlaşılmaktadır. Bununla birlikte yapıda $n=3$ fazı da gözlenmiştir. Sisteme çinkonun eklenmesi ile yapıda az sayıda da olsa safsızlık fazlarına rastlanmıştır.

Şekil 5.45.b' de ise 1.6:0.4:2:2:3 kompozisyonunun XRD sonuçları verilmektedir. Sistemde genel olarak $n=2$ fazının oluştuğu belirlenmiştir. Yine bir önceki kompozisyonda olduğu gibi $n=3$ fazının oluştuğu ve yine SrCaCuO_2 ve $(\text{SrCa})_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ safsızlık fazlarının meydana geldiği de belirlenmiştir. Şekil 5.45.c' de 1.4:0.6:2:2:3 kompozisyonuna ait XRD sonuçları görülmektedir. Yapılan analizlerde sistemde $n=2$ fazının oluştuğu, $n=3$ ve aynı safsızlık fazlarının da meydana geldiği bulunmuştur. Şekil 5.45.d' de ise 1.2:0.8:2:2:3 kompozisyonun XRD sonuçları görülmektedir. Bu kompozisyonda da $n=2$ fazı meydana gelmiştir. Ayrıca diğer örneklerde görülen $n=3$ fazı ve aynı tür safsızlıklar yine belirlenmiştir.

Şekil 5.45.e ise 1:1:2:2:3 kompozisyonu için XRD sonuçlarını vermektedir. Yapılan incelemelerde sistemde $n=2$ fazının meydana geldiği ve aynı zamanda $n=3$ fazının, SrCaCuO_2 ve $(\text{SrCa})_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ safsızlıklarının da oluştuğu görülmüştür. Genel olarak XRD' ler üzerinde yapılan faz analizlerinde çinko oranının sistem üzerinde hiçbir değişiklik yapmadığı gözlenmiştir. Kompozisyonların hepsinde $(\text{SrCa})_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ ve SrCaCuO_2 safsızlıkları belirlenmiştir. Kompozisyonlarda $n=3$ fazı da belirlenmesine rağmen sisteme hakim yapı $n=2$ fazıdır.



Şekil 5.44. Hızlı eritilip soğutulmuş, amorf $\text{Bi}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ ($x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ ve 1.0) sistemine ait XRD sonuçları.



Şekil 5.45. 850^o de 240 saat ısıt işlemler görmüş $\text{Bi}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ ($x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$) kompozisyonuna ait XRD sonuçları.

Ritvell yöntemi ile hesaplanan birim hücre parametreleri sonuçları ise tablo 5.13' de verilmektedir.

Çinko Oranı	a-ekseni (Å)	c-ekseni (Å)
0.2	3.8569	31.7624
0.4	3.8701	31.5357
0.6	3.8635	31.3122
0.8	4.1579	31.7624
1.0	3.8635	31.3122

Tablo 5.13. Çinko miktarına göre a- ve c-eksenleri.

5.2.3. Mikroyapısal Gelişme

5.2.3.1. Normal Yüzey Yapılanması

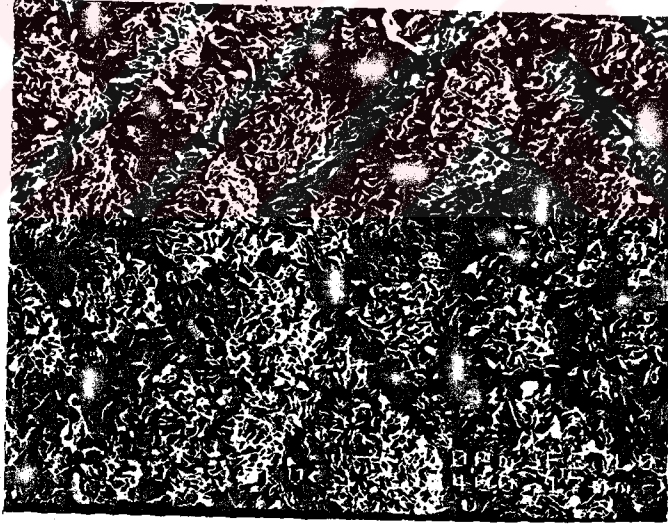
850⁰ C' de 240 saat ısıtım işlem görmüş örnekler için SEM fotoğrafları alındı ve yüzeydeki genel durum incelendi.

Genel bir şekil olarak 1.8:0.2:2:2:3 kompozisyonunun yüzeyinin 1500 kez büyütülmüş SEM fotoğrafı Şekil 5.46' da görülmektedir. Buna göre yapı tamamen yapraksı özellik göstermiş ve bu özelliği katkı oranının artmasıyla bile değişmeyip aynen kaldığı ve yaprakların yöneliminin rastgele olması durumunda da bir değişiklik olmadığı gözlenmiştir. Şekil 5.47' de ise yine bütün kompozisyonlar için yüzeylerin 400 kez büyütülmüş SEM fotoğrafları verilmiştir.

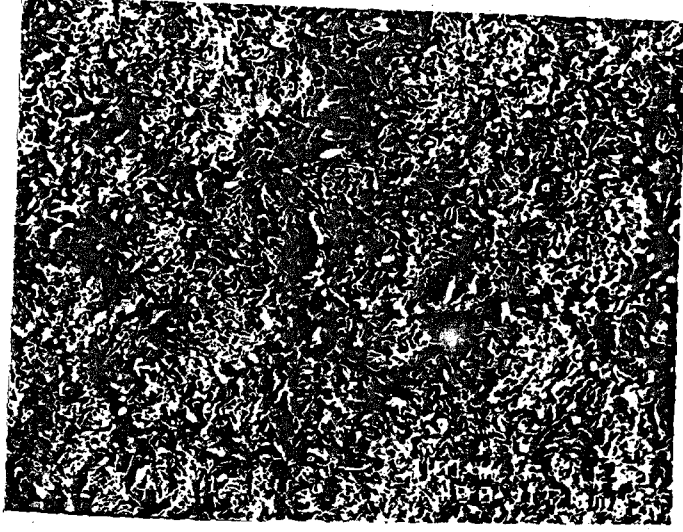
Yapıda çinko miktarı ne kadar artarsa artsın aynı tür bir öbikleşmenin olduğu gözlenmiştir. Bu da morfolojik açıdan çinko katkısının yapılanmaya önemli bir katkı sağlamadığını ortaya koymaktadır. Bu durum zaten x-ışınları kısmında da benzer şekilde elde edilmiştir.



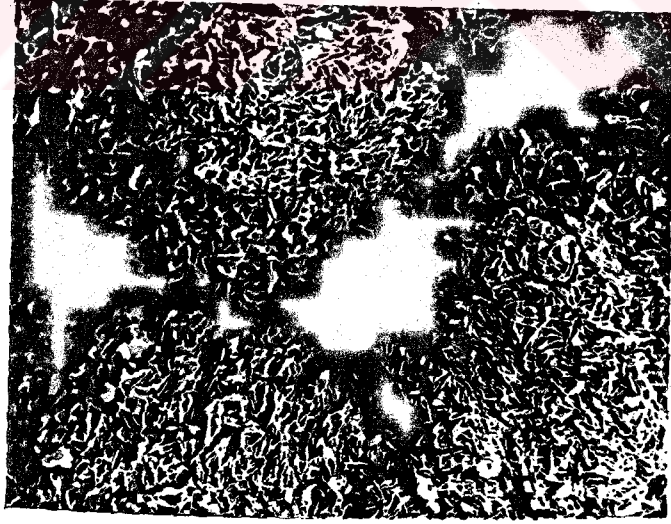
Şekil 5.46. 1.8:0.2:2:2:3 kompozisyonu için yüzeyin 1500 büyütme ile alınmış SEM fotoğrafı.



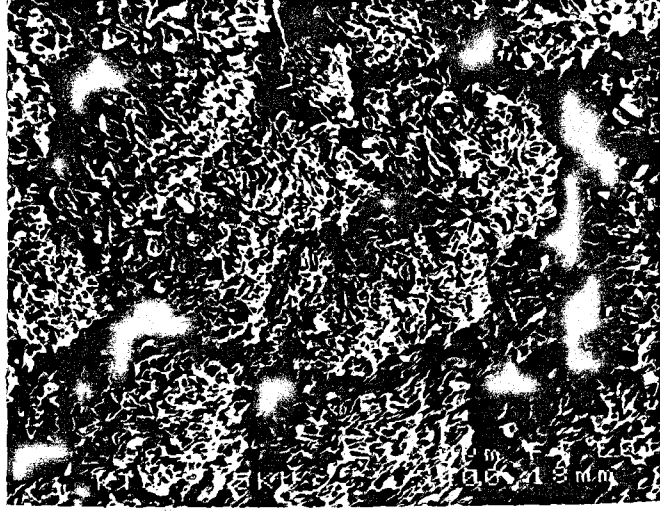
Şekil 5.47.a.1.8:0.2:2:2:3 kompozisyonunun yüzeyinin 400 kez büyütme ile alınmış SEM fotoğrafı.



Şekil 5.47.b.1.6:0.4:2:2:3 kompozisyonunun yüzeyinin 400 kez büyütme ile alınmış SEM fotoğrafı



Şekil 5.47.c.1.4:0.6:2:2:3 kompozisyonunun yüzeyinin 400 kez büyütme ile alınmış SEM fotoğrafı.



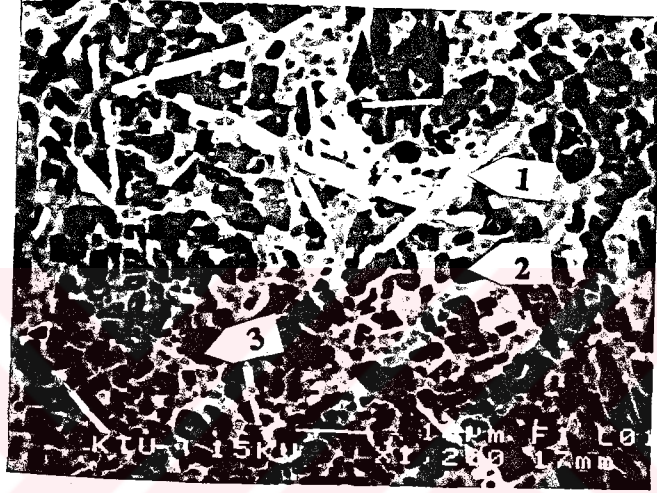
Şekil 5.47.d.1.8:0.2:2:2:3 kompozisyonunun yüzeyinin 400 kez büyütme ile alınmış SEM fotoğrafı.



Şekil 5.47.e.1:1:2:2:3 kompozisyonunun yüzeyinin 400 kez büyütme ile alınmış SEM fotoğrafı.

5.2.3.2. Parlatılmış Yüzey ve Faz Analizi

1.8:0.2:2:2:3 kompozisyonu için parlatılmış yüzeyin 1200 kez büyütülmüş SEM fotoğrafı Şekil 5.48' de verilmiştir. 1 ile gösterilen iğneli yapı bizmutça zengin bölge olarak bulunmuş ve yüzeye rastgele dağıldığı görülmüştür. 2 ile gösterilen bölgeler bakırca zengin bölgedir. 3 ile gösterilen bölgeler ise SrCaCuO_2 bölgeleridir.



Şekil 5.48. 1.8:0.2:2:2:3 kompozisyonuna ait parlatılmış yüzeyin SEM fotoğrafı, 1- bizmutca zengin bölge, 2- bakırca zengin bölge ve 3- SrCaCuO_2 bölge.

Şekil 5.49, 1.6:0.4:2:2:2:3 kompozisyonuna ait parlatılmış yüzeyin SEM fotoğrafını göstermektedir. 1 ile gösterilen bizmutca zengin iğnelerin sayısı artmış ve yapıya rasgele dağılmıştır. 2 ile gösterilen bakırca zengin bölgeler ise yapıya daha iyi yayılmaya başlamıştır. 3 ile gösterilen SrCaCuO_2 ' ca zengin bölgeler iyonik diffüzyon sonucu yavaş yavaş daralmaya başlamıştır.



Şekil 5.49. 1.6:0.4:2:2:2:3 kompozisyonuna ait parlatılmış yüzeyin SEM fotoğrafı, 1- bizmutca zengin bölge, 2- bakırca zengin bölge ve 3- SrCaCuO₂ bölge.

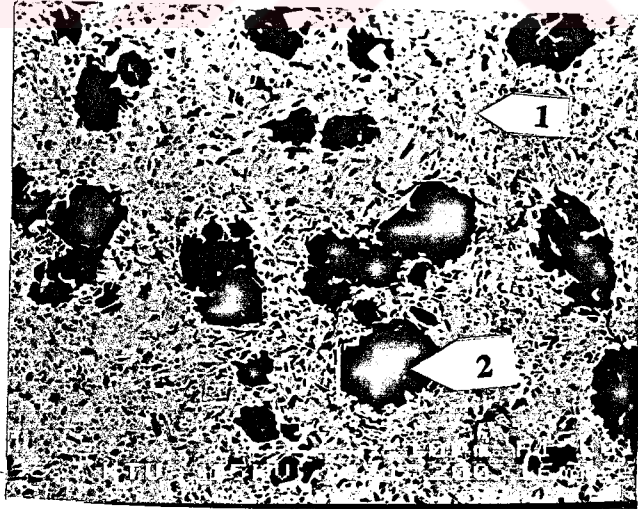


Şekil 5.50. 1.4:0.6:2:2:2:3 kompozisyonuna ait parlatılmış yüzeyin SEM fotoğrafı, 1- bizmutca zengin bölge, 2- bakırca zengin bölge ve 3- SrCaCuO₂ bölge.

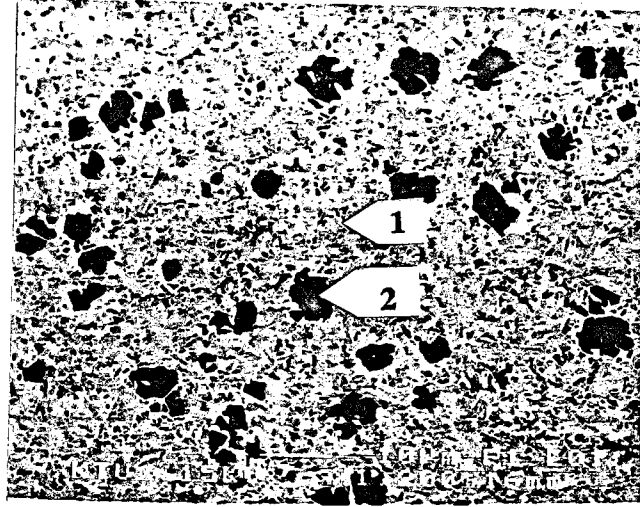
1.4:0.6:2:2:2:3 kompozisyonuna ait parlatılmış yüzeyin SEM fotoğrafından da görüldüğü gibi daha önceki yapılardan bir fark bulunmamaktadır, şekil 5.50. Bu durum x-ışınları ve yüzeyin SEM fotoğraflarından elde edilen sonuçlar açısından beklenen bir bulgudur.

Şekil 5.51, 1.2:0.8:2:2:3 kompozisyonuna ait parlatılmış yüzeyin SEM fotoğrafını göstermektedir. $x=0.8$ çinko katkılı örneklerden itibaren mikroyapıda bir değişiklik olmuştur. Bizmutca zengin iğneli bölgeler çok küçülmüştür. Bununla birlikte bakırca zengin olan koyu bölgeler ise yüzeye düzgün olarak dağılmış ve hacimce büyümüştür. Çinko oranının bizmut oranına yaklaşması bir önceki kompozisyona tezat olacak şekilde mikroyapıda bir dönüşüme neden olmuştur. İğneli yapı bir anda çok fazla küçülmüş ve neredeyse ana matriste yer alacak hale gelmiştir. Bir önceki kompozisyonda çok azda olsa görülen bakır bölgeleri biraz artmış ve $SrCaCuO_2$ safsızlık bölgeleri ise tamamen yapıya diffüz olmuştur.

Şekil 5.52, 1:1:2:2:3 kompozisyonuna ait parlatılmış yüzeyin SEM fotoğrafını göstermektedir. Burada da bir önceki örnekte gözlenen durum kendini muhafaza etmiştir. Ancak bizmutca zengin bölgeler artık yapıya diffüz olmuş ve ana matriste kendini göstermiştir. Bakırca zengin bölgeler ise daha küçülmüş ve yüzeye düzgün olarak dağılmıştır. Yine $SrCaCuO_2$ zengin bölgeler ise yapıya tam dağıldığı için seçilememektedir. Çinko oranının en yüksek olduğu bu kompozisyonda bir önceki sisteme benzer bir mikroyapı gözlenmiştir. 1.2:0.8:2:2:3 kompozisyonunda ana matrise diffüz olma trendine giren bizmutca zengin bölgeler bu kompozisyonda tamamen yapıya diffüz olmuş, bakırca zengin koyu bölgeler ise yine küçülmüş ama yapıda gözle görülür şekilde kalmıştır.



Şekil 5.51. 1.2:0.8:2:2:3 kompozisyonuna ait parlatılmış yüzeyin SEM fotoğrafı, 1- bizmutca zengin bölge, 2- bakırca zengin bölge.



Şekil 5.52. 1:1:2:2:3 kompozisyonuna ait parlatılmış yüzeyin SEM fotoğrafı, 1- bizmutca zengin ana matris, 2- bakırca zengin bölge.

5.2.4. Direnç Ölçüm Sonuçları

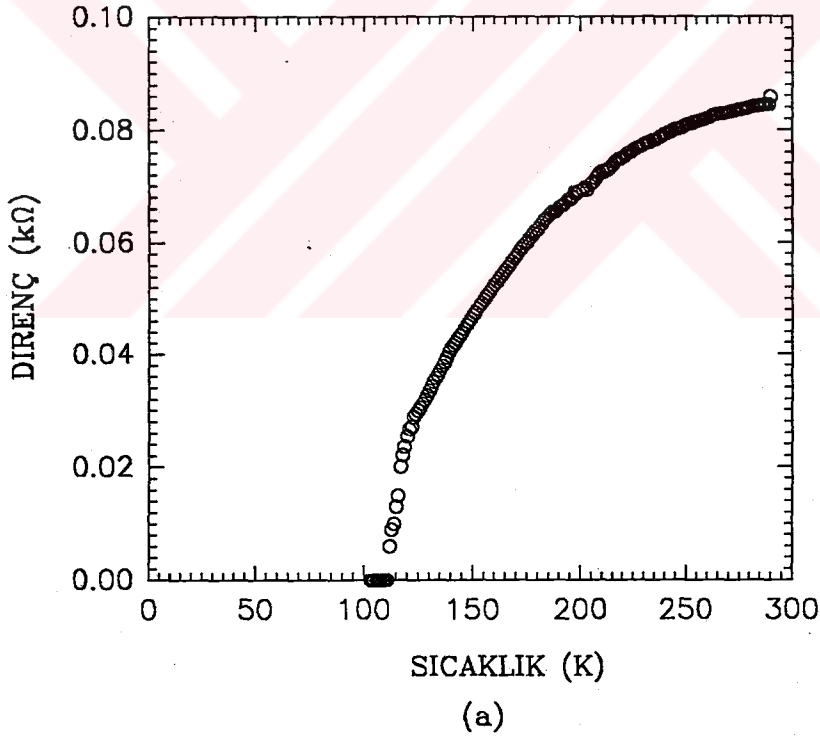
Yapılan ölçüm sonuçlarına göre $x=1.0$ örneği hariç diğer bütün örneklerde geçiş sıcaklıkları (T_c) birbirine yakın çıktı. $x=0.2$ çinko katkılı kompozisyon için direnç-sıcaklık eğrisinden de görülebileceği gibi (şekil 5.53.a) geçiş sıcaklığına kadar sistem metalik özellik, geçiş sıcaklığından sonra ise süperiletken özellik gösterdi. Geçiş sıcaklıkları ve sıfır direnç sıcaklığı sırasıyla $T_c=115$ K ve $T_c(0)=109$ K dir. Çinko miktarı $x=0.4$ e artırıldığında çift geçiş sıcaklığı olduğu belirlendi (şekil 5.53.b). Örnek geçiş sıcaklığına kadar direncinde çok az bir azalma gözlenmiş ve daha sonra süperiletken hale geçmiştir. Geçiş sıcaklıkları ve sıfır direnç sıcaklığı sırasıyla $T_{c1}=111$ K, $T_{c2}=97$ K ve $T_c(0)=93$ K dir.

Katkılama $x=0.6$ olduğunda yine çift geçiş sıcaklığı meydana geldi (şekil 5.53.c). Örnek $x=0.4$ te olduğu gibi geçiş sıcaklığına kadar az bir direnç düşüşü gösterip sonra ise süperiletken davranış göstermiştir. Bu sıcaklıklar sırasıyla $T_{c1}=105$ K, $T_{c2}=99$ K ve $T_c(0)=90$ K dir. Çinko miktarı $x=0.8$ olduğunda sistemde tek geçiş sıcaklığının olduğu belirlendi (şekil 5.53.d). Kompozisyon geçiş sıcaklığına kadar metalik davranış ve daha sonra süperiletken davranış gösterdi. Çinko miktarının

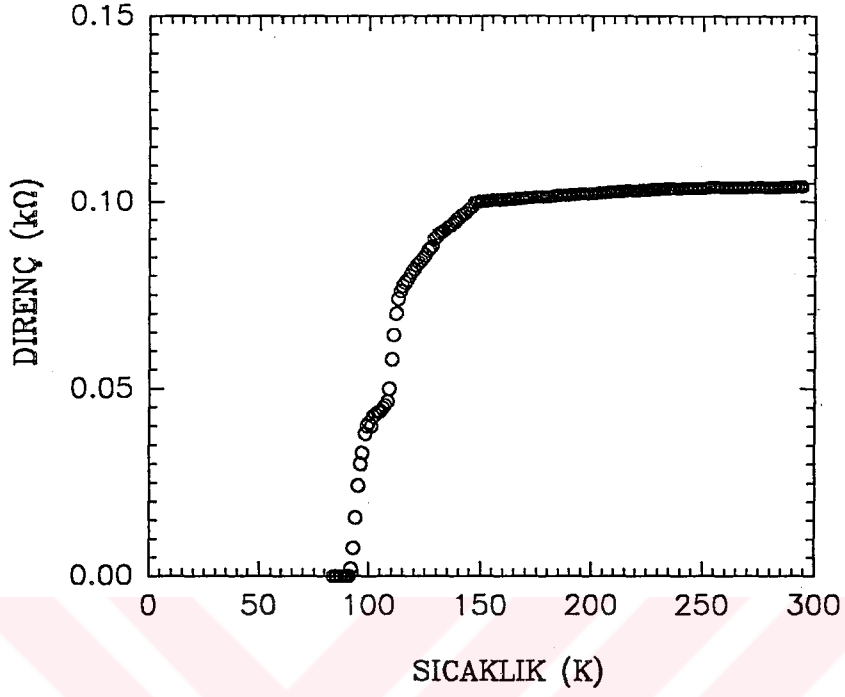
sistemde artması, geçiş sıcaklığında ve sıfır direnç sıcaklığında bir azalmaya neden olmuştur. Bu sıcaklıklar sırasıyla $T_c=99$ K ve $T_c(0)=81$ K dir. $x=1.0$ olduğunda sistemde ilk önce yarıiletken ve daha sonra aniden süperiletken özellik belirlendi (şekil 5.53.e). Geçiş ve sıfır direnç sıcaklığı sırasıyla $T_c=56$ K ve $T_c(0)=36$ K dir.

Sistemde çinko oranı bizmuta eşit olduğu için artık çinko yapıya tamamen kendi özelliğini kazandırmıştır. Bu durumda çinkonun yapıda bizmut ile yerleri %50 olarak paylaştıkları düşünülürse, elektronik konfigurasyonun Zn^{+1} veya Zn^{+2} olması halinde bile bozulacağından elektriksel iletkenliğin de bozulacağı beklenen bir sonuç olarak görülmelidir.

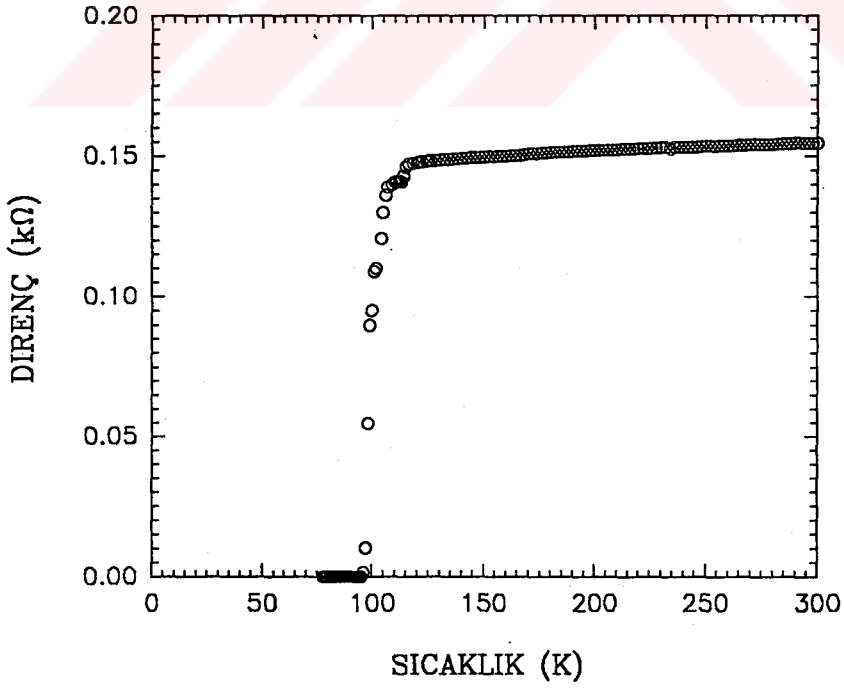
Şekil 5.53 $Bi_{2-x}Zn_xSr_2Ca_2Cu_3O_{10+y}$ ($x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ ve 1.0) sistemine ait direnç sıcaklık eğrilerini ve tablo 5.14 eklenen çinko konsantrasyonuna karşı T_c ve $T_c(0)$ sıcaklıklarını göstermektedir.



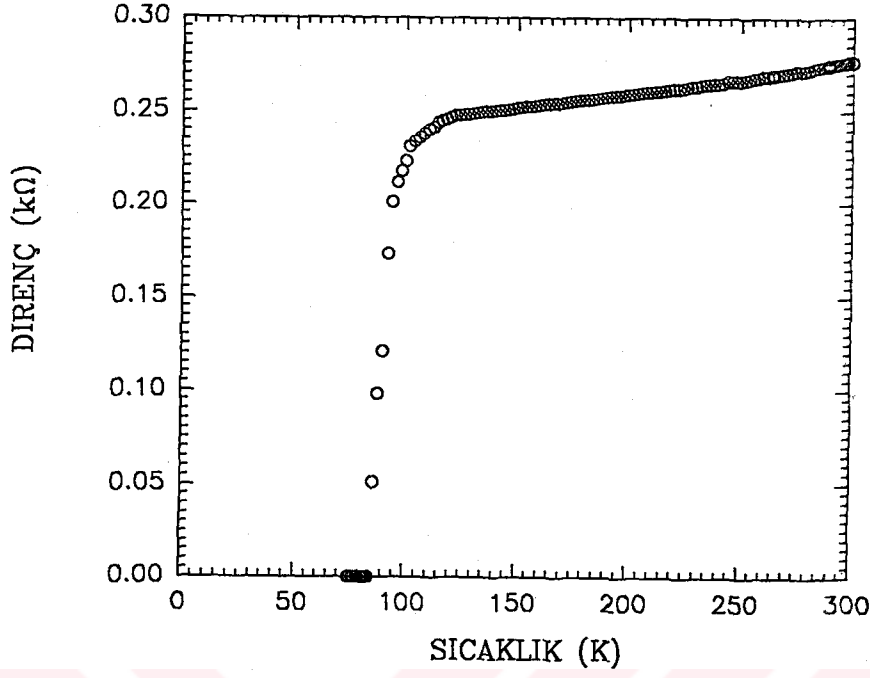
Şekil 5.53.a. 1.8:0.2:2:2:3 kompozisyonu için sıcaklık direnç eğrisi.



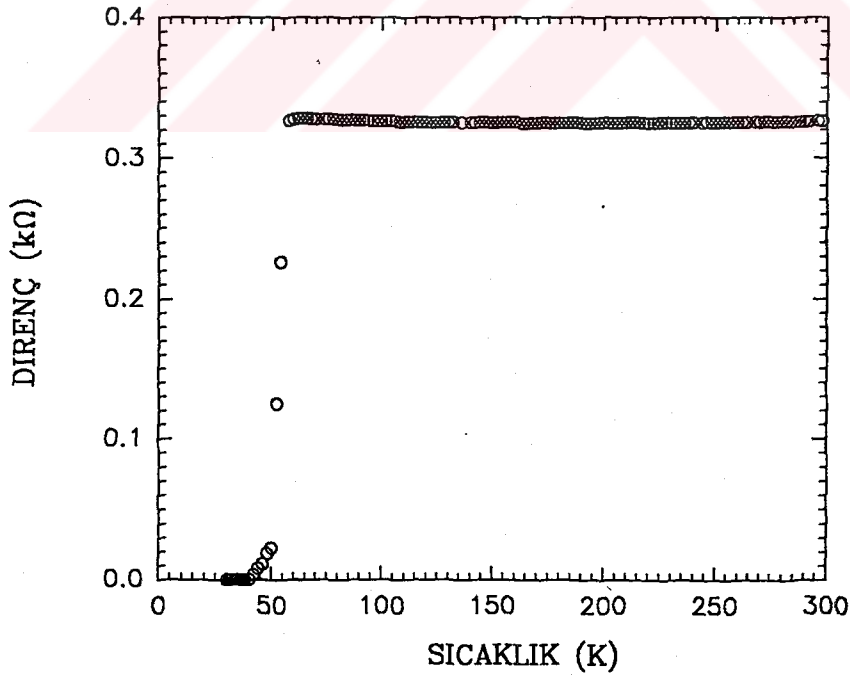
Şekil 5.53.b. 1.6:0.4:2:2:3 kompozisyonu için sıcaklık direnç eğrisi.



Şekil 5.53.c. 1.4:0.6:2:2:3 kompozisyonu için sıcaklık direnç eğrisi.



Şekil 5.53.d. 1.2:0.8:2:2:3 kompozisyonu için sıcaklık direnç eğrisi.



Şekil 5.53.e. 1:1:2:2:3 kompozisyonu için sıcaklık direnç eğrisi.

Çinko oranı	T_{c1}	T_{c2}	$T_c(0)$
0.2	115 K	-	109 K
0.4	111 K	97 K	93 K
0.6	105 K	99 K	90 K
0.8	99 K	-	81 K
1.0	56 K	-	36 K

Tablo 5.14. Çinko oranına karşı kompozisyonların T_c ve $T_c(0)$ sıcaklıkları.



BÖLÜM 6

SONUÇLARIN YORUMU VE TARTIŞMA

Tezin altıncı ve son bölümünü teşkil eden bu kesimde 5. Bölümde elde edilen sonuçların genel olarak değerlendirilmesi yapılacaktır.

6.1. $\text{Bi}_{2-x}\text{Ga}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ Sistemi İçin Elde Edilen Sonuçlar

6.1.1. Termal Analiz Sonuçları

$\text{Bi}_{2-x}\text{Ga}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ ($x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ ve 1.0) sistemi için alınan ölçümlerde iki önemli sonuç ortaya çıkmaktadır: Birincisi, ısıtma hızı düşükten ($5^\circ\text{C}/\text{dk.}$) yükseğe doğru artırıldıkça yapının cam geçiş, kristalleşme ve erime sıcaklıkları yüksek sıcaklık bölgesine doğru kaymaktadır. Bu olay diğer cam-seramik sistemlerde de sıkça karşılaşılan bir olaydır ve doğrudan sistemin çekirdeklenme oranı ile ilişkilidir. Çünkü ısıtma hızının yavaş olduğu durumlarda çekirdeklenme tesir kesitinin sayısı artar. Dolayısı ile kristalleşme için gerekli olan enerji daha düşük sıcaklıklarda sağlanmış olur. Buna karşılık hızlı ısıtma oranlarında (örneğin $30^\circ\text{C}/\text{dk.}$) çekirdeklenme için gerekli enerji aralığı çok hızlı geçileceğinden kristalleşme sıcaklığı da buna paralel olarak artacaktır.

İkinci önemli sonuç ise; sisteme yapılan katkı (x) oranı arttıkça cam geçiş, ilk kristalleşme ve kristalleşme aktivasyon enerjisi değerlerinin rastgele değişmesi problemidir. Bu problemin açıklanması ise doğrudan cam sistemlerinin belirli iyonlara karşı gösterdiği kararsızlıktır [103]. Özellikle katkı iyonları aktif olarak glass-modifier (camlaşmayı destekleyen) iyonlardansa bu durum daha belirgin olarak ortaya çıkar. Çünkü kararlı durumdaki cam ancak belli limitler arasında bu iyonları kabul eder ve çekirdeklenme, dolayısı ile kristalleşme oluşur. Eğer bu limitlerin altında veya üstündeki miktarlarda iyon katkılanması olacaksa sistemin

termodinamik olarak dengeye gelmesi kompozisyondan kompozisyona değişebilir ki bu da bizim elde ettiğimiz sonucuna karşılık gelmektedir. Bu durum camlaşma aralığında da beklendiği gibi ortaya çıkmaktadır. Tablo 6.1, galyum oranına göre geçiş sıcaklığı, birinci kristalleşme sıcaklığı ve camlaşma aralığının değişimini göstermektedir.

Galyum oranı	Geçiş Sıcaklığı T_g ($^{\circ}\text{C}$)	I. Kristalleşme Sıcaklığı T_x ($^{\circ}\text{C}$)	Camlaşma Aralığı ΔT ($^{\circ}\text{C}$)
0.2	445.5	510	50
0.4	434.5	512	100
0.6	451	523	90
0.8	423	471	74
1.0	418	490	20

Tablo 6.1. Galyum oranına göre geçiş sıcaklığı, birinci kristalleşme sıcaklığı ve camlaşma aralığının değişimi.

Yapılan hesaplamalarda sistemlerin aktivasyon enerjileri tablo 6.2' de verilmiştir.

Galyum Oranı	Augis-Bennet Modeline Göre Aktivasyon Enerjisi (kJ/mol)	Kissenger Modeline Göre Aktivasyon Enerjisi (kJ/mol)
0.2	375.01	372.11
0.4	336.16	333.23
0.6	315.26	312.25
0.8	372.23	369.76
1.0	373.13	369.60

Tablo 6.2. Sistemdeki galyum oranına göre aktivasyon enerjisinin değişimi.

6. 1. 2. X-ışınları Difraktogram Sonuçları

Cam-seramik sistemlerin analizinde termal ölçümler ve x-ışınları analizi en iyi koordinasyonu sağlayan, sürekli doğru sonuçlar veren, ileri çalışmalara yol gösteren bir iletişim mekanizması olarak bilinir.

Bu çalışmanın tümünde gerçekleştirilen ısı işlemler DTA sonuçları yorumlanarak tesbit edilmiş ve ısı işlem sonrası genel yapı analizi öncelikle x-ışınları tekniği ile gerçekleştirilmiştir. Analizler sonucunda ortaya çıkan sonuçların en önemleri:

- i-) çok fazlılık
- ii) buna rağmen kristal simetrisinin korunması
- iii-) yapı parametrelerinin x' in artan değeri için rastgele değişimi, tablo 6.3.

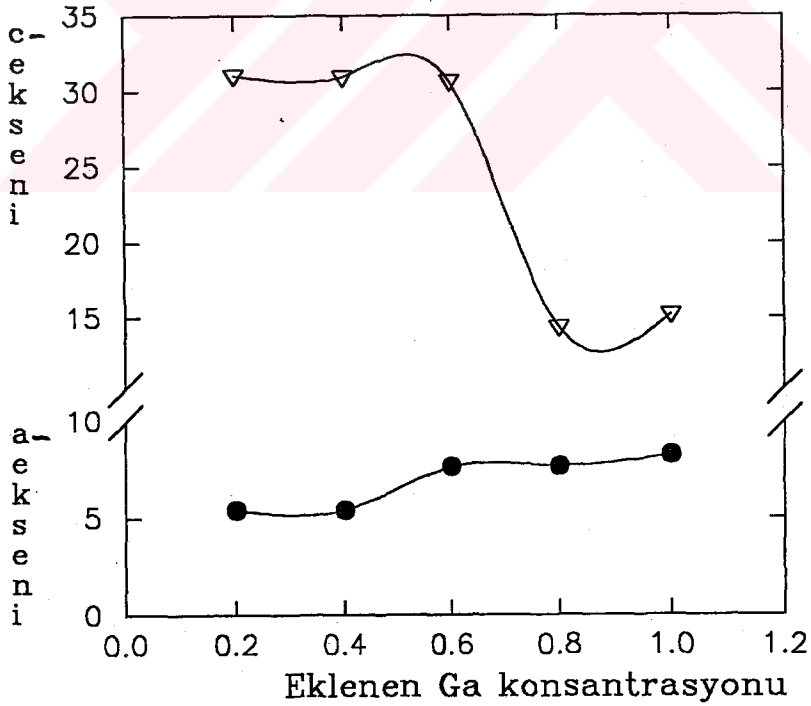
Galyum Oranı	a-ekseni (Å)	c-ekseni (Å)
0.2	5.412	31.066
0.4	5.409	30.964
0.6	7.635	30.660
0.8	7.662	14.320
1.0	8.255	15.219

Tablo 6.3. Galyum oranının göre hesaplanan a- ve c- birim hücre parametreleri.

İlk sonuç Bi-Sr-Ca-Cu-O sisteminin genel karakteristiğidir. Nitekim bütün hazırlama yöntemleri bu sonucu vermektedir. Sebebi ise yapı içerisindeki bütün iyonların tek başlarına oldukça aktif reaksiyona girme eğiliminden olmalarındandır. İlginçtir ki 110 K geçiş sıcaklığı gösteren bir sistemde n=1, 2 ve 3 fazları ile diğer karakteristik safsızlıklar olarak adlandırılan $(\text{SrCa})_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ yada SrCaCuO_3 fazları aynı anda bulunabilmektedir.

Sistemin bozulmaması fakat yapı parametrelerinin rastgele değişim göstermesi ise sonuç olarak elde edilen maddenin yarı kararlı bir yapıda olduğunu göstermektedir.

Galyum oranı attıkça a-eksenindeki genişlemenin ve c- eksenindeki daralmanın bir başka kaynağı da Bi^{+3} 'ün iyonik yarıçapının 0.96 \AA ve Ga^{+3} 'ün iyonik 0.62 \AA olmasıdır. Yani bizmutun iyonik yarıçapı galyumun iyonik yarıçapından daha büyüktür. Eğer Ga^{+3} aynen Bi^{+3} 'ün yerine geçebiliyor ise bağ koordinasyonunun değişebileceği ortaya çıkar. Sisteme galyum eklense bile sistem doping yapılmamış durumdaki gibi sürekliliğini devam ettirmek isteyecektir. Galyum konsantrasyonunun artması ile olaya ekstra oksijenler girer ve buda diğer elementler üzerinde indirgenen valans durumu meydana getirir. Bu durum bakır üzerinde etkili olacağından Cu-O band uzunluğunda ve böylece a-ekseninde bir uzamaya neden olacaktır. c-eksenindeki azalma da Bi-O tabakalarındaki oksijen artışı ile ilişkili olabilir. Şekil 6.1, galyum oranına göre birim hücre parametreleri değişimini göstermektedir.



Şekil 6.1. Galyum oranına göre birim hücre parametrelerinin değişimi.

6.1.3. SEM Sonuçları

Mikroyapı galyum oranının artması ile çok ilginç şekilde değişmiştir. Fotoğraflardan da görüldüğü gibi galyum 0.2' de yapı yapraksıdır ve bu yapraklar rastgele yönelmiştir. Galyum 0.4' de bu yapraksı yapı daha yoğunlaşmış ve iç içe girmiştir. Burada da yaprakların yönelmesi rasgeledir. Fakat galyum 0.6' dan sonra yapıda bir değişim başlamıştır. Galyum 0.6' da yapıda hem yapraksı hemde değişik büyüklükteki tanecikler bir arada bulunmaktadır.

Galyum 0.8' de, galyum 0.6' da başlayan dönüşüm devam etmiş yapı tamamen tanecikli yapıya dönüşmüştür. Galyum 1.0' da ise iğneli yapı görülmektedir. Buradan da anlaşılacağı gibi sistemin mikroyapısı galyum oranının artması ile sürekli değişim göstermektedir ve daha önceki bütün bulgularda bunu desteklemektedir.

Yüzeyi parlatılmış örneklerin SEM fotoğraflarından şu sonuçlar çıkmıştır : Fotoğraflarda XRD sonuçlarında da ortaya çıkan safsızlıklar çok açık olarak görülmektedir. İlk örnek olan galyum 0.2' de CuO fazı yüzeyde toplu halde yer almış ve galyum oranı arttıkça ayrılmış, küçülmüş ve en sonunda yapıya yapıya tamamen yayılmıştır. Bi_2O_3 önce ana matriste yer almış ama galyum 1.0' lı örnekte ana matristen ayrılarak yüzeye düzgün olarak dağılmıştır.

SrCaCuO_2 safsızlık fazı ise galyum 0.4' de iyice büyümüş, galyum 0.6' da bu bölgeler artık seçilememiş ama ilginç şekilde galyum 0.8' de yapıda tekrar ortaya çıkmış ve son olarak galyum 1.0' da ise yapıya dağılarak ana matriste yer almıştır.

Buradan da anlaşılacağı gibi galyum, Bi_2O_3 ' ü son örnekte ana matristen ayırıştırıp yapıda baskın faz olmasına neden olurken, CuO' nun yapıya diffüzyonuna ve SrCaCuO_2 safsızlığında dalgalanmalar meydana getirmiştir. Buna göre galyumun yukarıdaki bileşikleri izole ederek sistemde safsızlık ortaya çıkmasına neden olmaktadır.

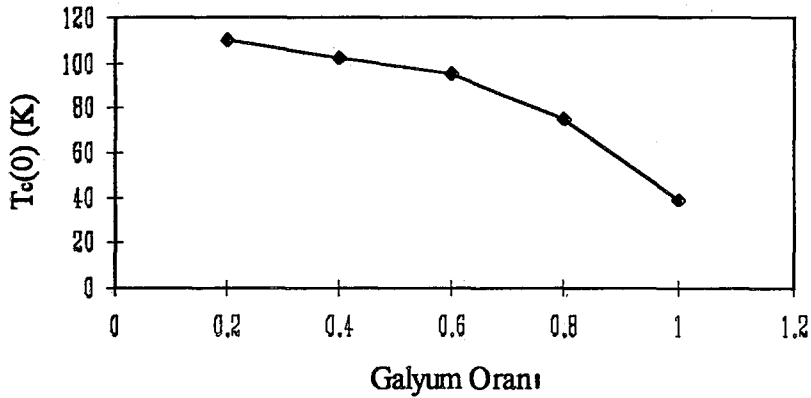
6.1.4. Direnç Ölçüm Sonuçları

Dört bacak yöntemi kullanılarak elde edilen direnç ölçüm sonuçlarından aşağıdaki sonuçlar çıkmıştır.

Galyum oranı	T_c	$T_c(0)$
0.2	115 K.	110 K.
0.4	120 K.	102 K.
0.6	97 K.	95 K.
0.8	86 K.	75 K.
1.0	52 K.	39 K.

Tablo 6.4. Galyum oranına göre sistemlerin T_c ve $T_c(0)$ sıcaklıkları.

Şekil 6.2 ve tablo 6.4 incelendiğinde galyum oranı arttıkça dirençte sürekli düşmenin meydana geldiği gözlenmiştir. Bizmutun yerine galyumun geçmesi kristal yapıda bir bozulma meydana getirmiştir. Buda sistemin elektronik koordinasyonunda bir bozulmaya neden olacağından T_c sıcaklığında sürekli bir azalma meydana gelmiştir. Ayrıca galyum iyonik olarak yarıiletken özelliği gösterir. Yapıya galyum eklenmesi ile galyum süperiletken fazları tamamen sarmış ve T_c sıcaklığında bir azalmaya neden olmuştur.



Şekil 6.2. Galyum oranına karşı $T_c(0)$ sıcaklığının değişimi.

6.2. $\text{Bi}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ Sistemi İçin Elde Edilen Sonuçlar

6.2.1. Termal Analiz Sonuçları

$\text{Bi}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ ($x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ ve 1.0) sistemi için elde edilen DTA verileri deneysel ölçümler bölümünde geniş bir şekilde verildi. Kesim 6.1.1' de galyum katkılı sistemde bulunan sonuçların özellikleri çinko katkılı sistem içinde geçerli olmaktadır. Örneğin tablo 6.5 ve tablo 6.6 incelendiğinde sonuçlarda gözlenen sürekli değişim artık Bi-Sr-Ca-Cu-O sisteminin bir genel karakteristiği olarak kabul edilmelidir.

Bu sav literatürde yer alan ve $\text{Bi}_4\text{Sr}_3\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_x$ sisteminde de doğrulanmaktadır. Ancak çinko katkılama işlemi sonucunda sistemin camlaşma aralığının galyumlu sisteme göre daha düşük olması bu sistemin seri üretimini zorlaştırabilir. Bir diğer ilginç sonuç ise kristalleşme aktivasyon enerjisinin sürekli düşme eğiliminde olmasıdır. Bu da sistemin kararlılığı üzerinde oldukça etkili olmaktadır.

Tablo 6.5, çinko oranına göre geçiş sıcaklığı, birinci kristalleşme sıcaklığı ve camlaşma aralığının değişimini göstermektedir.

Çinko oranı	Geçiş Sıcaklığı T_g ($^{\circ}\text{C}$)	Kristalleşme Sıcaklığı T_x ($^{\circ}\text{C}$)	Camlaşma Aralığı ΔT ($^{\circ}\text{C}$)
0.2	455	504.9	35
0.4	465	510.2	35
0.6	450	514.3	35
0.8	470	519.2	40
1.0	470	523.9	40

Tablo 6.5. Çinko oranına göre geçiş sıcaklığı, birinci kristalleşme sıcaklığı ve camlaşma aralığının değişimi.

Yapılan hesaplamalarda sistemlerin aktivasyon enerjileri tablo 6.6' da verilmiştir.

Çinko Oranı	Augis-Bennet Modeline Göre Aktivasyon Enerjisi (kJ/mol)	Kissenger Modeline Göre Aktivasyon Enerjisi (kJ/mol)
0.2	336.42	333.52
0.4	336.23	333.33
0.6	313.94	311.05
0.8	321.05	318.15
1.0	260.91	257.88

Tablo 6.6. Sistemdeki çinko oranına göre aktivasyon enerjisinin değişimi.

6.2.2. XRD Sonuçları

Öncelikle çinko katarak elde edilen beş sisteminde amorf oldukları bulunmuştur.

Ama asıl ilginç olan durum sisteme katılan çinko miktarının artması ile yapının simetrisinde ve parametrelerinde büyük değişiklik olmadığı gözlenmesidir, tablo 6.7. Bundaki en büyük etken Bi^{+3} ve Zn^{+1} in iyonik yarıçaplarının ($\text{Bi}^{+3}=0.96 \text{ \AA}$ ve $\text{Zn}^{+1}=0.88 \text{ \AA}$) birbirlerine oldukça yakın olmasının düşünülmesidir.

Ayrıca çinko miktarının artması ile yapıda hemen hemen hiç değişikliğin olmaması sistemde bizmut yerine eklenen çinkonun, bizmutun yerine rahatlıkla diffüz olduğunda bir göstergesidir. Bu durumda bağ koordinasyonu bozulmamaktadır ve sistem sürekliliğini korumaktadır.

Çinko Oranı	a-ekseni (Å)	c-ekseni (Å)
0.2	3.8569	31.7624
0.4	3.8701	31.5357
0.6	3.8635	31.3122
0.8	4.1579	31.7624
1.0	3.8635	31.3122

Tablo 6.7. Çinko miktarına göre a- ve c-eksenleri.

6.2.3. SEM Sonuçları

SEM sonuçlarının en ilginç olanı elde edilen tüm numunelerin yüzeylerinin öbekler halinde büyümesidir. Cam-seramik sistemler için oldukça ender rastlanan bu durumun aslında çekirdeklenme noktalarından kaynaklandığı ve her bir çekirdeğin R yarıçaplı küresel bir yapı gösterip büyümenin de buna göre küresel olması şeklinde açıklanabileceği düşünülmektedir. Ancak bu düşünce daha detaylı ara kesit çalışmalarını gerektirmektedir.

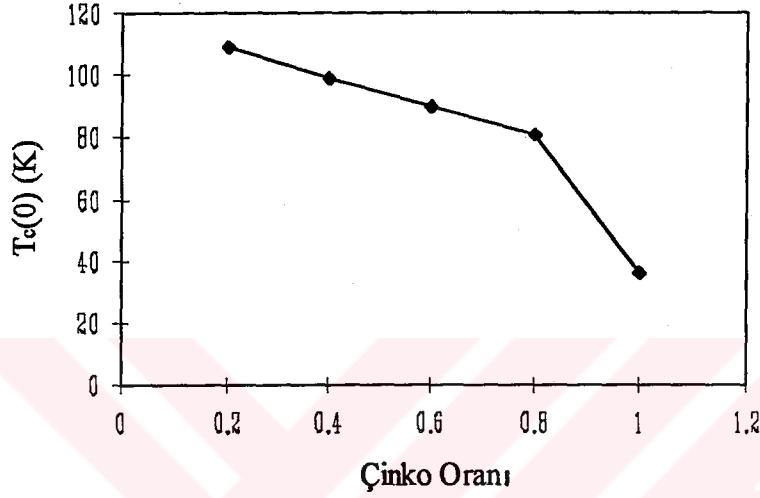
6.2.4. Direnç Ölçüm Sonuçları

Direnç ölçüm sonuçları aslında yapıdaki elektrik koordinasyon eksikliğini doğrudan ortaya koymaktadır. Tablo 6.8 ve şekil 6.3 çinko oranına karşılık T_c ve $T_c(0)$ sıcaklıklarını göstermektedir.

Çinko oranı	T_{c1}	T_{c2}	$T_c(0)$
0.2	115 K	-	109 K
0.4	111 K	97 K	93 K
0.6	105 K	99 K	90 K
0.8	99 K	-	81 K
1.0	56 K	-	36 K

Tablo-6.8. Çinko oranına karşı kompozisyonların T_c ve $T_c(0)$ sıcaklıkları.

Yapıda bizmut çinko yerdeğişimi, kristal yapı olarak pek önemli bir değişim göstermemesi fakat elektriksel özelliğın çinko oranının artırılması ile bozulması çinko ($Zn^{+1}=0.88 \text{ \AA}$) iyonunun yapıda bulunma olasılığın arttırdığının düşünülmesi bakımından önemlidir. Çünkü eksik (+) iyonun bu koordinasyon bozulmasına yol açabileceğı aşıkardır.



Şekil-6.3. Çinko oranına karşı $T_c(0)$ sıcaklığının değişimi.

KAYNAKLAR

- 1- Poole C.P., Datta T. ve Farach H., Copper Oxide Superconductors, Wiley, New York (1989)
- 2- Kamerling O., Lieden Commun. 124C (1911)
- 3- Kamerling O., Lieden Commun. 140b, c (1913)
- 4- Chapnik I.M., J. of Matt. Science Lett. 4,370 (1985)
- 5- Meissner W. ve Ochsenfeld R., Naturwissenschaften 21,787 (1933)
- 6- London F. ve London H., Prog. Roy. Soc. A149,71 (1935)
- 7- Ginsburg V. L. ve Landau L.K., Sov. Phys. J. E. T. P. 20,1064 (1950)
- 8- Bardeen J., Copper L. N. ve Schrieffer J.R., Phys. Rev. 108, 1175 (1957)
- 9- Jagger H., Superconductivity-Then and Now, Adv. Matter, 2,1 16-22 (1990)
- 10- Kittel C., Inroduction to Solid State Physic, Willey, New York (1976)
- 11- Bednorz J. G. ve Muller K. A., Z. Phys. B64,189 (1986)
- 12- Mitchel C. W., Hervieu M., Borel M. M., Grandin A., Deslandes F., Provost J. ve Raveau B., Z. Phys., B68,421 (1987)
- 13- Whu 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., Phys. Rev. Lett. 58,908-1002 (1987)
- 14- Maeda H., Tanaka Y., Fukutumi M. ve Asono T., Jpn. J. Appl. Phys. 27, L209 (1988)
- 15- Strobel P., Kelleher K., Holtzberg F. ve Worthington T., Physica C 343 (1988)
- 16- Hazen M. R., Finger L. W., Angel R. J., Prewith T. C., Ross R. L. ve Hermann A. M., Phys. Rev. Lett. 60,657 (1988)
- 17- Subramanian M. A., Parise J. B., Calabrese J. C., Torordi C. C., Gapalakrishnan J. ve Selight A. W., J. Solid State Chem. 77, 192 (1988)
- 18- Murphy D. ve Williams J. M., Science 27, 4 (1991)
- 19- Williams J. M., Ferraro J. R., Thom R., Charlson K. D., Geiser U. ve Wang H. H., Organic Superconductors, Syntesis and Theory, Prentice Hall,

- New York (1992)
- 20- Gao L., Xue Y. Y., Chen F., Xiong Q., Meng R. L., Ramisen D. ve Chu C. W., Phys. Rev. B 50, 6, 4260 (1994)
 - 21- Komatsu T., Sato R., Imai K., Matsusita K. ve Yamashita T., Jpn. J. of Appl. Phys. 27, 4, 550 (1988)
 - 22- Anderson P. W., Science 235, 1196 (1987)
 - 23- Varma C. M., J. of Modern Phys. B 3, 12 (1989)
 - 24- Yakıncı M. E., Thick Film Glass-Ceramic Superconductor Fabrication, PhD Thesis, Warwick (1992)
 - 25- Kittel C., Katıhal Fiziğine Giriş (Türkçe Tercüme), Bilgitek Yayıncılık, İstanbul (1996)
 - 26- Anderson P. W., Matter Res. Bull., 8, 153 (1974)
 - 27- Fazekas P. ve Anderson P. W., Phill. Mag. 30, 432 (1974)
 - 28- Forgan T., Nature 329, 483 (1987)
 - 29- Grant P. M., Beyers R. B., Engler E. M., İim G., Parkin S. S., Ramirez M. L., Lee V. Y., Nazzal A., Vazquez J. E. ve Savay R. J., Phys. Rev. B, 35, 7242 (1987)
 - 30- Martinov N. ve Vitanov V. K., Balkan Physics Letter, volume 3 sayı 14 (1995)
 - 31- Ku H. C., Yang H. D., McCallum R. W., Noack a., Kavins P., Shelton R. N. ve Moodenbaugh A. R., MRS Anahcim Symp., 177 (1987)
 - 32- Kumakura H., Ueahara M. ve Tagano K., Appl. Phys. Lett. 51, 1557 (1987)
 - 33- Tinkham M., Introduction to superconductivity, Kriger, Florida (1985)
 - 34- Rose Innes A. C. ve Rhoderik E. H., Introduction to superconductivity, Pergaman, Oxford (1978)
 - 35- London F., Superfluids, vol. 1 ve 2, Willey, Newyork (1954)
 - 36- Ashcroft N. W. ve Mermin N. D., Holt, Rinehart ve Winston, ABD (1976)
 - 37- Battlog B., Cava R. J., Jayaraman A., Sunshine S., Murphy O. W., White A., Rietman E. A. ve Mujsce A. M., Phys. Rev. Lett. 58, 2223 (1987)
 - 38- Cohen M. L., Morris D. E., Stacy A. M. ve Zetl A., J. Phys. F17, L179 (1989)
 - 39- Bourne L. C., Crammie M. F., Zetl A., Stacy A. M., Cohen M. L. ve

- Morris D. E., Phys. Rev. Lett. 58, 2337 (1987)
- 40- Katayama H., Hiroka T., Sasahi T., Otchiai A., Suzuki T., Ciszek T. ve Deb. S. K., Jpn. J. of Appl. Phys. 26L,2085 (1987)
- 41- Leary K. J., Loye H. C., Keller S. W., Ham W. K., Michaels J. N. ve Stacy A. M., Phys. Rev. Lett. 59,1239 (1987)
- 42- Marsiglio F. ve Carbotte J. P., Phys. Rev. B 36, 5245 (1987)
- 43- Hardy J. R. ve Flocken J. W., Phys. Rev. Lett. 60, 2191 (1988)
- 44- Zachariasen W. H., J. Am. Ceram. Soc. 54, 3841 (1932)
- 45- Mc Millan P. W., Glass-Ceramics, Academic Press, New York (1979)
- 46- Balcı Y., Cam- Seramik Süperiletkenlerin Kristalleşme Kinetikleri ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi (1997)
- 47- Uhlman D. R., J. Non-Crys. Solids, 7, 337 (1972)
- 48- Gibbs J. W., Colected Works, Vol. I. Longmans, Green ve Co. Newyork (1928)
- 49- Turnbull D. Ve Vannegut B., Industr. Engngn. Chem., 44, 1292 (1952)
- 50 Vonnegut B., J. Apl. Phys., 18, 593 (1947)
- 51- Hermann H., Treatise on Materials Science and Tec., Academic Press, Newyork (1972)
- 52- Tilley D. R. Ve Tilley J., Superfluidity and Superconductivity, Adam Hilger, Bristol (1986)
- 53- Kakina M., Borjesson L., Eriksson S., Svedlindh P. ve Norling P., Physica C 162, 931 (1989)
- 54- Zheng H., Hu Y. ve Mackenzie J. D., Appl. Phys. Lett. 55, 1255 (1989)
- 55- Kordas G., Weeks R. A. ve Arfsten N., J. Appl. Science 57, 3812 (1985)
- 56- Kamiya K., Tanimato K. ve Yoko T., J. Matt. Science 22, 937 (1987)
- 57- Blunt L., Holland D. ve Yakıncı M. E., Proc. Int. Conf. Edited by I-M-I-C 90 MS26, GermischPartenkirchen, Germany (1990)
- 58- Abmann H., Gunter A. ve Stainmann B., Proc. Int. Conf. Edited by I-M-I-C 90 MS26, GermischPartenkirchen, Germany (1990)
- 59- Endo U., Koyama S. ve Kawai T., Ibid 27, L1476 (1988)
- 60- Bhargava A., Arun K., Varshneya K., Robert L. ve Synder M., Matt. Lett.

- 11, 313 (1991)
- 61- Zheng H. ve Mackenzie J. D., *J. of Non-Crys. Solids* 113, 31 (1989)
- 62- Baker R. C., Hurng W. M. ve Stenfik H., *Appl. Phys. Lett.* 54, 371 (1989)
- 63- Polonka J., Xu M., Golgman A. I. ve Finnemore D. K., *LiQ. Sc. Science Tech.* 5, 157 (1992)
- 64- Kanai T., Kamo T. ve Matsuta S., *Jpn. J. of Appl. Phys.* L2188 (1989)
- 65- Yakıncı M. E., Aksoy İ., Ceylan M., *J. of Matt. Science* 31, 2865 (1996)
- 66- Yakıncı M. E., *J. of Low Temp. Phys.* 105, 1535 (1996)
- 67- Chanda B. ve Dey T. K., *Sol. State Com.* 97,719 (1996)
- 68- Sekhar M. C., Gopala Krishna B., Varadaraju U. V. ve Suyanarayana S. V., *Supercond. Science and Tec.* 9, 756 (1996)
- 69- Navakova K., *Supercond. Science and Tec.* 9, 761 (1996)
- 70 Lelovic M., Deis T., Eror N. G., Balachandran U. ve Haldar P., *Supercond. Science and Tec.* 9, 965 (1996)
- 71- Lelovic M., Krishnaraj P., Eror N. G., Iyer A. N. ve Balachandran U., *Supercond. Science and Tec.* 9, 201 (1996)
- 72- Gorlova I. G. ve Timofeev V. N., *Low- Temp. Phys.* 22,438 (1996)
- 73- Sekhar M. C., Krishna B. G., Reddy R. R., Reddy P. V. ve Suryanarayana S. V., *Supercond. Science and Tec.* 9, 929 (1996)
- 74- Satyavathi S., Kishore K. N., Babu V. H. ve Pena O., *Supercond. Science and Tec.* 9, 93 (1996)
- 75- Lan Y. C., Che G. C., Jia S. L., Wu F., Dong C., Chen H. ve Zhao Z. X., *Supercond. Science and Tec.* 9, 297 (1996)
- 76- Kravtchenko V. S., Zhuravleva M. A., Uskov Y. M., Potapova O. G., Bogoljubov N. A., Bezverkhy P. P. ve Makarshin L. L., *Superlattices and Microstructure*, Vol. 21, sayfa 87 (1997)
- 77- Albiss B. A., Özkan H., Böcük H., Gasanly A. B. ve Ercan İ., *Superlattices and Microstructure*, Vol. 21, sayfa 23 (1997)
- 78- Sargankova I., Diko P., Kovac J. ve Timko M., *Superlattices and Microstructure*, Vol. 21, sayfa 95 (1997)
- 79- Okada M., Sato J., Higashiyama K., Yaegashi Y., Ngano M., Kumakura H. ve Togano K., *Abstract Book of 5 th World Congress on Superconductivity*, sayfa 8 (1996)

- 80- Koshizaka N., Puzniak R., Gu G. D., Nakao K. ve Tanabe K., Abstract Book of 5 th World Congress on Superconductivity, sayfa 24 (1996)
- 81- Kafadaryan E. ve Bush A., Abstract Book of 5 th World Congress on Superconductivity, sayfa 52 (1996)
- 82- Zhigadlo N. D., Petrashko V. V., Semenenko Y. A., Panagopoulos C., Cooper J. R. ve Salje E. K. H., Abstract Book of 5 th World Congress on Superconductivity, sayfa 81 (1996)
- 83- Costa F. M., Silva R. F. ve Vieira J. M., Abstract Book of 5 th World Congress on Superconductivity, sayfa 89 (1996)
- 84- Zimmerman G. O., Negm Y. Z. ve Powers R. E., Abstract Book of 5 th World Congress on Superconductivity, sayfa 143 (1996)
- 85- Harabor A., Deltour R., Min Y., Moortgat G., Schroeder J., Dutrieux J., Hancotte H. ve Deletter M. Abstract Book of 5 th World Congress on Superconductivity, sayfa 130 (1996)
- 86- Yoshizaki R., Tomitsuka I., Ueno K. ve Ikeda H., J. of Low-Temp. Phys., Volume 105, sayfa 927 (1996)
- 87- Heine G., Lang W., Wang X. L. ve Wang X. Z., J. of Low-Temp. Phys., Volume 105, sayfa 945 (1996)
- 88- Wang N. L., Geibel C. ve Steglich F., J. of Low-Temp. Phys., Volume 105, sayfa 951 (1996)
- 89- Albiss B. A., Böcük H., Gasanly N. M. ve Özkan H., J. of Low-Temp. Phys., Volume 105, sayfa 957 (1996)
- 90- Harsanyi G., Lin Y. ve Jones W. K., Abstract Book of 5 th World Congress on Superconductivity, sayfa 123 (1996)
- 91- Kakina M., Borjesson L., Eriksson S., Svedlindh P. ve Norling P., Physica C, 162-164, 931 (1989)
- 92- Subramanian U. A., Torardi C. C., Gopalakrishnon J., Calabrese J. C., Morrisey K., Askew T. R. ve Sleigh A. W., Physica C, 153-155, 608 (1988)
- 93- Mei Y., Green S. M., Jiang C. ve Luo H. L., Appl. Phys., 64(12), 6795 (1988)
- 94- Trascon J. M., Le Page Y., Greene L. H., Bagley B. G., Borboux D. M., Hull G. W., McKinnow W. R., ve Giround M., Phys. Rev. B, 38, 2504

- (1988)
- 95- Trascon J. M., Le Page Y., Borboux D. M., Bagley B. G., Greene L. H., McKinnow W. R., Giround M. ve Hwang D. M., Phys. Rev. B, 37, 16, 9352 (1988)
 - 96- Zhu W. ve Nicholson P. S., Matt. Lett., 12, 191 (1991)
 - 97- Tamagai T., Suzuki K. ve Iye Y. J., J. Appl. Phys., 28, L112 (1989)
 - 98- Saito Y., Noji T., Endo A., Matsuzaki N., Katsumata M. ve Higuchi N., Jpn. J. Appl. Phys., 26, L336 (1987)
 - 99- Endo U., Koyama S. ve Yoko T., J. Matt. Science, 25, 3551 (1990)
 - 100- Asaka T., Okazawa Y., Hirayama T. ve Tachikawa K., Jpn. J. Appl. Phys., 29, L280 (1990)
 - 101- Augiss J. A. ve Bennet J. D., J. Thermal Anal, 13, 2, 283-292 (1978)
 - 102- Kissenger H. E., J. Res. Natl. Bur. Stand., 57, 4, 217-221 (1956)
 - 103- K. W. David SRC., Post-Graduate ders notları, Warwick Üniversitesi, İngiltere (1990)

ÖZGEÇMİŞ

1974 yılında Erzurum' da doğdu. İlk öğrenimini Kayseri' nin Pınarbaşı ilçesinde, orta ve lise öğrenimini Uşak ilinde tamamladı. 1991 yılında İnönü Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünü girmeye hak kazandı. 1995 yılında aynı bölümden mezun oldu. 1995 yılında İnönü Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünün açmış olduğu yüksek lisans sınavını kazandı. 1996 yılında yine aynı bölümün açmış olduğu araştırma görevliliği sınavını kazandı. Halen akademik çalışmalarını araştırma görevlisi olarak sürdürmektedir.

