

65814

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

CAM-SERAMİK SÜPERİLETKENLERİN BAZI TEMEL
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

HALUK KORALAY

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

Bu Tez, 24.07.1997 Tarihinde, Aşağıda Belirtilen Jüri Tarafından
Oybirliği / Oy Çekliği İle Başarılı / Başarısız Olarak Değerlendirilmiştir.

Danışman
Prof.Dr. Mehmet CEYLAN

Prof.Dr. Osman ADIGÜZEL

Yrd.Doç.Dr. Veynel KUTUCU

ÖZET**Yüksek Lisans Tezi****Cam-Seramik Süperiletkenlerin Bazı Temel
Özelliklerinin İncelenmesi****Haluk KORALAY****Fırat Üniversitesi****Fen Bilimleri Enstitüsü****Fizik Anabilim Dalı****1997, Sayfa :69**

Bu çalışmada, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_3\text{O}_x$ (2:2:1:3) başlangıç kompozisyonu hızlı katılaştırma yöntemi kullanılarak hazırlandı. Elde edilen numunelerin ısıl işlemlerden önceki ve sonraki mikroyapıları, fiziksel özellikleri; DTA, DSC, TGA, SEM, XRD ve direnç ölçümü metotlarıyla belirlendi.

DTA analizinden, 2213 numunesinin kristalleşme sıcaklığı (T_x) 450.9°C , erime sıcaklığı (T_m) ise 860.0°C olarak bulundu. Numunenin optimum tavlama sıcaklığı 830°C olarak belirlendi. DSC eğrilerinden aktivasyon enerjisi 348.14 KJ/mol olarak hesaplandı. Numunenin $n=1$ ve $n=2$ fazına sahip olduğu tespit edildi. Süperiletken geçiş sıcaklığı 68K olarak bulundu.

Anahtar kelimeler: Süperiletkenlik, BSCCO sistemi, 2:2:1:3, Termal analiz, Aktivasyon enerjisi

SUMMARY**Master Thesis****An Investigation on Some Fundamental Properties of
Glass- Ceramic Superconductors****Haluk KORALAY****Firat University****Graduate School on Natural and Applied Sciences****Department of Physics****1997, Page:69**

In this study, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_3\text{O}_x$ (2:2:1:3) nominal composition have been prepared by using melt-quenching method. The resulting samples' physical properties and their microstructures before and after heat treatment have been determined by DTA, DSC, TGA, SEM, XRD and resistivity measurement methods.

By DTA analysis, the crystallisation temperature (T_x) and melting temperature (T_m) of 2:2:1:3 sample are found to be 450.9°C and 860.0°C , respectively. The optimum annealing temperature is determined to be 830.0°C . The activation energy is calculated from DSC curves and it was found to be 348.14 KJ/mol . It is also determined that the sample contains the $n=1$ and $n=2$ phases. The superconductivity properties for the samples have been obtained at 68K temperature.

Key Words: Superconductivity, BSCCO system, 2:2:1:3, Thermal analysis, Activation energy

TEŞEKKÜR

Bu tezin planlanması ve yürütülmesinde benden destek ve ilgilerini esirgemeyen engin bilgi ve hoşgörü sahibi saygıdeğer Hocam Prof. Dr. Mehmet CEYLAN' a saygı ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım boyunca bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım değerli Hocam Yrd. Doç. Dr. Yakup BALCI' ya teşekkür eder saygılar sunarım.

Bilgilerinden istifade ettiğim saygıdeğer Hocam Yrd. Doç. Dr. Nejdett KAYALI' ya, Termal Analiz sonuçlarının alınmasında yardımcı olan Arş. Gör. Raşit ZENGİN' e teşekkürlerimi bir borç bilirim. Ayrıca olağanüstü anlayış ve sabırlarından dolayı Aileme teşekkür ederim.

Haluk KORALAY

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖZET..	II
SUMMARY.....	III
TEŞEKKÜR.....	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ŞEKİL LİSTESİ.....	VIII
TABLO LİSTESİ.....	X
SİMGE LİSTESİ.....	XI
1 - GİRİŞ.....	1
2 - SÜPERİLETKENLİĞİN GENEL ÖZELLİKLERİ.....	4
2.1- Elektriksel Direncin Sıfır Olması.....	5
2.2- Meissner Olayı.....	9
2.3- Bardeen, Cooper ve Schrieffer (BCS) Teorisi.....	10
2.4- I. ve II. Tip Süperiletkenler.....	12
2.5- Karışık Durumlar.....	13
2.6- Kritik Akı Yoğunluğu ve Kritik Manyetik Alan.....	14
2.7- Metal ve Alaşımların Ginzburg-Landau Parametresi.....	16
2.8- Josephson Tünel Olayı.....	17
2.9- Sızma Derinliği ve Koherens Uzunluğu.....	18
3 - CAM - SERAMİKLER.....	20
3.1- Cam-Seramiklerin Yapısı.....	20

3.2- Cam-Seramik Süperiletkenler.....	20
3.3- Cam-Seramiklerin Uygulama Alanları.....	21
4 - YÜKSEK SICAKLIK SÜPERİLETKENLERİ.....	22
4.1- Perovskite Yapı.....	23
4.2- Oksit Süperiletkenlerin Özellikleri.....	24
4.3- Bi-Sr-Ca-Cu-O' nun Yapısı.....	25
4.4- Süperiletkenlerin Uygulama Alanları.....	26
5 - DENEYSEL İŞLEMLER.....	28
5.1- Camların Hazırlanması.....	28
5.2- Termal Analiz Teknikleri.....	28
5.2.1- Diferansiyel Termal Analiz (DTA)	29
5.2.2- Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC)	29
5.2.3- Termogravimetrik Analiz (TGA)	29
5.3- Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	30
5.4- X-Işını Toz Difraksiyonu.....	31
5.5- Direnç ölçümü.....	31
6 - DENEYSEL BULGULAR.....	32
6.1- Termal Analiz Sonuçları.....	32
6.1.1- Diferansiyel Termal Analiz Sonuçları (DTA)	32
6.1.2- Diferansiyel Tarama Kalorimetresi Sonuçları (DSC)	34
6.1.3- Termogravimetrik Analiz Sonuçları (TGA)	38
6.2- Taramalı Elektron Mikroskobu Sonuçları.....	40
6.3- X-Işını Toz Difraksiyon Sonuçları.....	45
6.4- Direnç Ölçüm Sonucu.....	49

7 - SONUÇ VE TARTIŞMA.....	50
----------------------------	----

KAYNAKLAR.....	53
----------------	----



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 1.1	: Süperiletkenlerin geçiş sıcaklığındaki gelişmeler.....	3
Şekil 2.1	: Normal ve süperiletken materyalin içinden geçen elektronların hareketi.....	4
Şekil 2.2	: Direncin sıcaklığa göre değişimi.....	7
Şekil 2.3	: Süperiletken maddenin direncinin sıfıra düşmesi.....	8
Şekil 2.4	: Bir süperiletkenden manyetik indüksiyon akısının çıkışı [Kittel, 1976]	9
Şekil 2.5	: Meissner etkisinin tam olduğu bir süperiletkende mıknatıslanmanın uygulanan manyetik alanla değişimi.....	10
Şekil 2.6	: Mutlak sıfır sıcaklığında, BCS taban durumu ile E_F arasındaki E_g kadarlık farkın gösterimi. [Kittel, 1976]	11
Şekil 2.7	: I. ve II. tip süperiletkenlere ait faz diyagramı.....	12
Şekil 2.8	: Karışık durum.....	13
Şekil 2.9	: Etrafında süperakımların dolaştığı normal fazdaki silindirlere içeren karışık durumların şematik gösterimi.....	14
Şekil 2.10	: II. tip süperiletkenin manyetizasyon eğrisi.....	16
Şekil 2.11	: Josephson eklemi, ince bir yalıtkan tabaka ile ayrılan iki süperiletkenden oluşmaktadır.....	17
Şekil 4.1	: Perovskite yapısı.....	23
Şekil 4.2	: Bi-Sr-Ca-Cu-O sistemine ait kristal yapılar a) 2201 fazı, b) 2212 fazı, c) 2223 fazı [Yakıncı, 1994]	26
Şekil 6.1	: 2:2:1:3 kompozisyonuna ait parça numunelerin a) 5 °C/dk, b) 10 °C/dk, c) 15 °C/dk, d) 20 °C/dk ısıtma hızıyla alınan DTA eğrileri	33
Şekil 6.2	: 2:2:1:3 kompozisyonuna ait parça numunelerin a) 5 °C/dk, b) 10 °C/dk c) 15 °C/dk, d) 20 °C/dk ısıtma hızıyla alınan DSC eğrileri.....	35
Şekil 6.3	: 2:2:1:3 kompozisyonunun camı geçiş sıcaklığının ısıtma hızına bağlı olarak değişimi.....	36
Şekil 6.4	: Şekil 6.2 deki DSC eğrilerinden elde edilen $\ln(\beta / T_x^2)$ ' nin $1000/T_x$ ' e karşı grafiği. (Kissinger metoduna göre)	36

Şekil 6.5	: Şekil 6.2 deki DSC eğrilerinden elde edilen $\ln(\beta)$ ' nın $1000/T_x$ ' e karşı grafiği. (Takhor metoduna göre)	37
Şekil 6.6	: Şekil 6.2 deki DSC eğrilerinden elde edilen $\ln(\beta / T_x - T_0)$ ' ın $1000/T_x$ ' e karşı grafiği. (Augis-Bennett metoduna göre)	38
Şekil 6.7	: 2:2:1:3 kompozisyonuna ait parça numunelerinin a) 5 °C/dk, b) 10 °C/dk, c) 15 °C/dk, d) 20 °C/dk, e) 25 °C/dk ısıtma hızıyla alınan TGA eğrileri.....	39
Şekil 6.8	: Hızlı katılaştırılmış 2:2:1:3 kompozisyonundaki cam numunenin SEM fotoğrafı.....	40
Şekil 6.9	: 830 °C de 10 dakika tavlandıktan sonra a) açık havada, b) fırın içinde soğumaya bırakılmış numunelerin SEM fotoğrafı.....	41
Şekil 6.10	: 830 °C de 2 saat ısıtma işlemi tabi tutulmuş numunenin SEM fotoğrafı.....	42
Şekil 6.11	: 830 °C de 24 saat tavlandıktan sonra a) açık havada, b) fırın içinde soğutulmuş numunelerin yüzeyinde oluşan kristallerin SEM fotoğrafı.....	43
Şekil 6.12	: 830 °C de 49 saat tavlandıktan sonra a) açık havada, b) fırın içinde soğutulmuş numunelerin yüzeyinde oluşan kristallerin SEM fotoğrafı.....	44
Şekil 6.13	: Şekil 6.12 a' daki iğne şeklindeki kristalden alınan EDS spektrumu.....	45
Şekil 6.14	: 2:2:1:3 kompozisyonuna ait a) Hızlı katılaştırılmış; hızlı katılaştırmadan sonra 830 °C'de b) 8 saat, c) 12 saat, d) 72 saat ısıtma işlemi görmüş numunelerin XRD difraktogramları.....	46
Şekil 6.15	: 2:2:1:3 kompozisyonundaki numunenin 830 °C de 72 saat ısıtma işleminden geçmesi sonucu elde edilen $\rho - T$ eğrisi.....	49

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1 : Elementlerin süperiletkenlik parametreleri [Kittel, 1976].....	6
Tablo 2.2 : $T_c=0$ K' de bazı süperiletkenlerin kritik sıcaklıkları.....	8
Tablo 2.3 : $T=0$ K de bazı süperiletkenlerin ξ ve λ parametreleri [Kittel, 1976].....	19
Tablo 4.1 : Yüksek sıcaklığa sahip bazı süperiletkenlerin kritik sıcaklıkları.....	23
Tablo 6.1 : 2:2:1:3 kompozisyonundaki parça numunelerin DTA sonuçları.....	32
Tablo 6.2 : 2:2:1:3 kompozisyonundaki parça numunelerin DSC sonuçları.....	34
Tablo 6.3 : Aktivasyon enerji değerleri.....	38
Tablo 6.4 : 830 °C de 8 saat ısıtıl işlem görmüş numunenin Şekil 6.14b'de verilen difraktogramdan elde edilen d , 2θ ve (hkl) değerleri.....	47
Tablo 6.5 : 830 °C de 12 saat ısıtıl işlem görmüş numunenin Şekil 6.14c'de verilen difraktogramdan elde edilen d , 2θ ve (hkl) değerleri.....	48
Tablo 6.6 : 830 °C de 72 saat ısıtıl işlem görmüş numunenin Şekil 6.14d'de verilen difraktogramdan elde edilen d , 2θ ve (hkl) değerleri.....	48

SİMGE LİSTESİ

E_g	: Yasak Enerji Aralığı
g_n	: Normal Fazın Serbest Enerjisi
g_s	: Süperiletken Fazın Serbest Enerjisi
H_a	: Dışarıdan Uygulanan Mağnetik Alan
H_{c1}	: Alt Kritik Alan
H_{c2}	: Üst Kritik Alan
H_0	: $T \rightarrow 0$ 'a Karşılık Gelen Mağnetik Alan Şiddeti
I	: Mağnetizasyon
J	: Akı Yoğunluğu
J_i	: Geçiş Akımı
J_h	: Perdeleme Akımı
n_s	: Süperelektronların Sayısı
R	: Gaz Sabiti (8.314 J/mol.k)
T	: Sıcaklık (°K)
T_c	: Geçiş Sıcaklığı veya Kritik Sıcaklık
T_m	: Erime Sıcaklığı
T_x	: Kristalleşme Sıcaklığı
T_0	: Mutlak Sıcaklık
λ	: Sızma Derinliği
λ_0	: Karakteristik Sızma Derinliği
ξ	: Koherens uzunluğu
χ	: Ginzburg-Landau Sabiti
ρ	: Özdirenç
β	: Isıtma hızı

1. GİRİŞ

İletkenlerdeki elektriksel direncin, sıcaklığın düşmesiyle azaldığı eskiden beri bilinmekteydi. Bu direncin tümüyle yok edilebildiği ancak 1911 yılında Hollanda'lı Fizikçi H. Kamerling Onnes tarafından bulunmuştur. Onnes, Leiden'deki Laboratuvarında helyum gazını sıvılaştırarak sıcaklığını -269°C 'ye (4 K) kadar düşürmüştür. O zamana kadar saf olarak bilinen cıvanın bu sıcaklıklardaki direncini ölçmüş ve 4,19K civarında keskin bir şekilde direncin sıfıra düştüğünü bulmuştur [Rose-Innes, 1982]. Onnes, 4K sıcaklığının altında cıvanın önceden bilinenlerden farklı bir duruma geçtiğini belirledi ve bu durumu süperiletkenlik olarak tanımladı.

Süperiletkenliğin keşfinden 22 yıl sonra Meissner ve Ochsenfeld (1933), manyetik alan içindeki bir süperiletkenin, geçiş sıcaklığının altına kadar soğutulduğunda, geçiş sırasında manyetik alan çizgilerinin iletkenin dışına atıldığını gözlediler. Bundan 2 yıl sonra London, manyetik alanın süperiletken içine sızma derinliğini ve bu sızma derinliğinin süperiletken için karakteristik bir özellik olduğunu açıkladı.

1951 yılında süperiletken durumu ve bu durumdaki düzen parametresi teorisi Ginzburg ve Landau tarafından verilmiştir. 1953 yılında Pippard tarafından süperiletken ve normal faz bölgeleri arasındaki ara yüzey enerjisinin kaynağını açıklamak için bir uzunluk bulmuş ve bu uzunluğa koherens uzunluğu demiştir.

Süperiletkenliğin kuantum teorisinin temeli 1957 de Bardeen, Cooper ve Schriffer'in (BCS) makalelerinde açıklandı. Ginzburg, Landau, Abrikosov ve Gorkov tarafından II. tip süperiletkenler teorisi ortaya atıldı. Daha sonra Kunzler ve Arkadaşları Nb_3Sn alaşım tellerinde 100 KG'a yaklaşan manyetik alan değerlerinde çok şiddetli süper akımlar taşındığını ve geçiş sıcaklığının 23 K olduğunu buldular. Bu gözlem, süperiletken mıknatıs yapımının ticari olarak gelişmesine neden oldu.

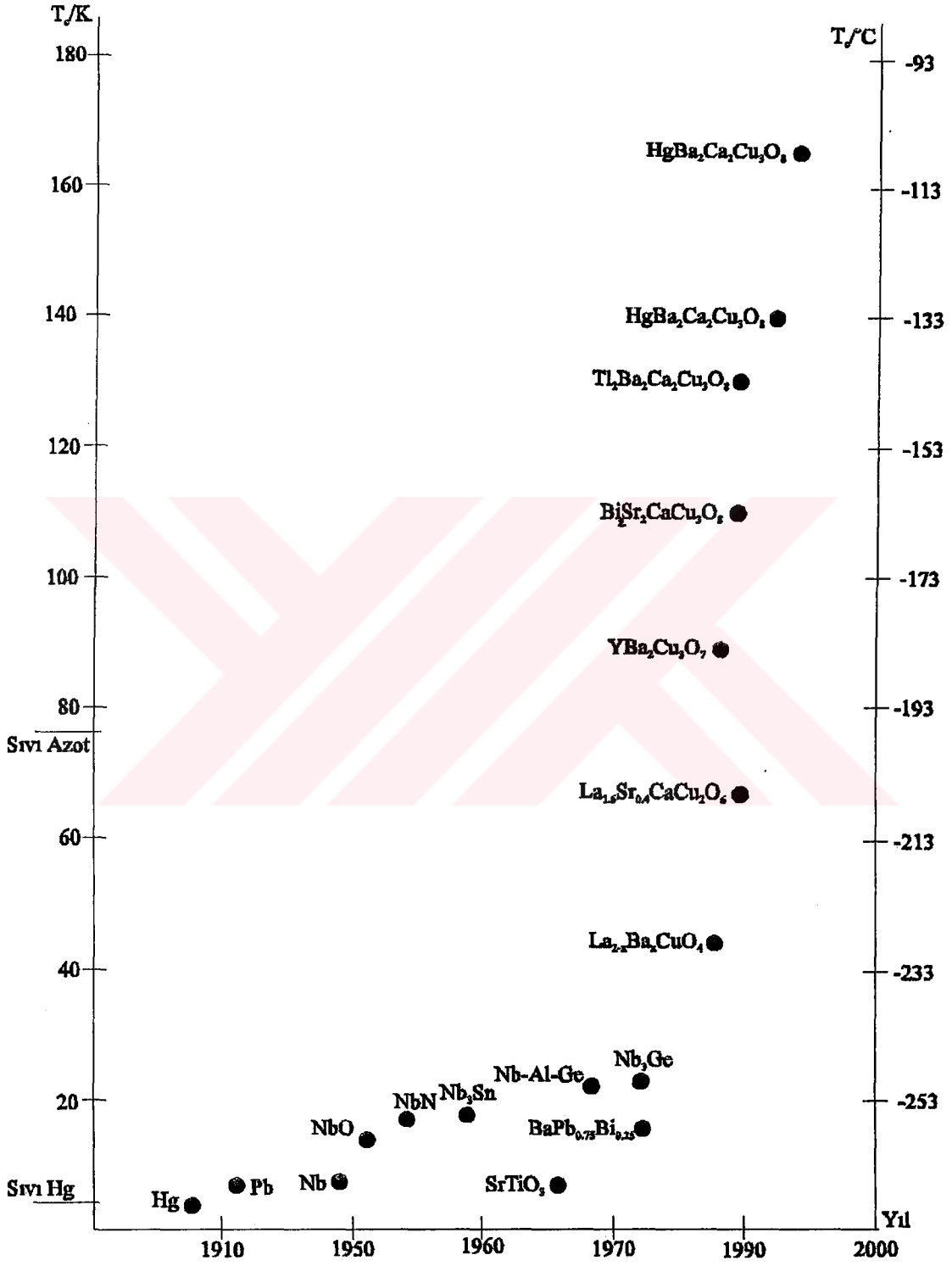
1975 de metallerin yanısıra $\text{Ba}(\text{Pb,Bi})\text{O}_3$ 'ün 13K de süperiletkenlik göstermesi bütün dikkatleri seramik süperiletkenlere çekti. İsviçre'deki IBM'in Zurich Laboratuvarında J.G. Bednorz ve K.A. Müller, Aralık 1986 da La-Ba-Cu-O sisteminde T_c sıcaklığının 30 K'ne yükseldiğini saptadılar [Bednorz vd.,1986]. Bu üçlü sistemde,

Ba yerine Sr kullanılması ile elde edilen $(\text{La-Sr})_2\text{CuO}_4$ bileşiğinin T_c sıcaklığının ise 40 K'e yükseldiği görüldü. Süperiletkenlik konusundaki en önemli keşif ise, CuO ' nun yitrium ve baryumla alaşımlandırılmasıyla elde edilen bileşiğin T_c değerinin 90 K'e yükselmesidir. Geçiş sıcaklığının 77 K'in üzerine çıkması (sıvı azotun kaynama noktası) elektriğin ve transistörün keşfinden bu yana bilim dünyasında dikkatleri üzerine çeken en önemli olay olarak değerlendirilmiştir. Böylece, maliyeti yüksek sıvı helyumla sağlanan çok düşük sıcaklıklar yerine, çok daha ucuz ve pratik yoldan elde edilen sıvı azotu kullanma imkanı doğmuştur. Birçok araştırmacı sıvı azot engelini Wu ve arkadaşlarının $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (123 bileşiği) sisteminden geçiş sıcaklığının 110K'i geçmesiyle işe başlamıştır [Wu vd., 1987].

1988 yılının başında Tsukuba Laboratuvarında Maeda ve arkadaşları süperiletkenlik geçiş sıcaklığını Bi-Sr-Ca-Cu-O sisteminde 110 K olarak buldular [Maeda vd., 1988]. Bundan kısa bir süre sonra Bi yerine Tl'u kullanarak Tl-Ba-Ca-Cu-O sisteminde Hazen ve arkadaşları geçiş sıcaklığını 125 K olarak buldular [Hazen vd., 1988]. Literatüre geçen en yüksek geçiş sıcaklığı ise Gao ve arkadaşları tarafından Hg-Ba-Ca-Cu-O sisteminde 164 K olarak bulunmuştur [Gao vd., 1994]. Şekil 1.1 de süperiletkenlik geçiş sıcaklığındaki gelişmeler görülmektedir. Günümüzde süperiletkenlik üzerine çalışan bilim adamlarının çoğu oksit süperiletkenleri üstünde yoğunlaşmıştır. Şu anda, süperiletkenlik konusunda yapılan yoğun araştırmaların hedefi, süperiletkenliği oda sıcaklığında sağlayacak alaşımların geliştirilmesi ve bu malzemelerin yüksek elektrik akımı taşıyacak mekanik özelliklere sahip olarak üretilmesidir.

Yüksek sıcaklık süperiletken numuneleri Sol-gel, Katıhal ve Cam-Seramik metodu ile hazırlanır. Yeni yüksek sıcaklık süperiletken numunelerinin çoğu seramik türüdür.

Bu çalışmada, cam-seramik metodu kullanılarak $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_3\text{O}_x$ kompozisyonu amorf formda hazırlandı. Bu amorf numuneye farklı ısı işlemleri uygulanması sonucu cam-seramik süperiletken numuneler elde edilerek bunların bazı elektriksel özellikleri ve mikroyapıları incelendi.

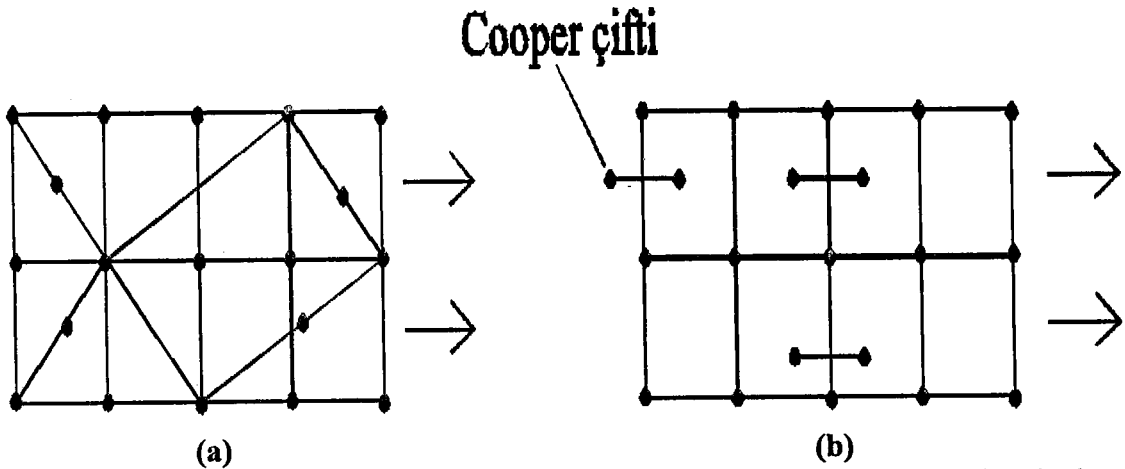


Şekil 1.1 : Süperiletkenlerin geçiş sıcaklığındaki gelişmeler

2. SÜPERİLETKENLİĞİN GENEL ÖZELLİKLERİ

Süperiletkenlik, bazı maddelerin çok düşük sıcaklıklara kadar soğutulması sırasında meydana gelen elektriksel ve manyetik özelliklerin tümünü içerir. Elektronların bir yöndeki hareketine elektrik akımı denir. Elektronlar, kristalin elektronik yapısı içinde hareket ederler. Örneğin iyi iletken olan altının atomları örgünün bağlantı noktalarında bulunmaktadır. Sıcaklığın artmasıyla atomların hareketi artmakta ve sıcaklığın düşmesiyle atomların hareketi azalmaktadır. Altın içinden elektrik akımının geçmesi durumunda hareket halinde bulunan elektronlardan bir kısmı altın atomlarına çarparak yön değiştirirler. Bunun sonucunda bir miktar ısı ortaya çıkar. Bu durumda elektronların hareketi zorlaşır ve ortaya bir direnç çıkar. Birçok bilim adamının bu direncin yüksek sıcaklıkta sıfıra indirilmesi yolundaki çalışmaları devam etmektedir. Şekil 2.1a da normal bir iletkenin kristal yapısı ve elektronların hareketi, 2.1b de ise bir süperiletkenin kristal yapısı ve bu yapı içindeki elektronların hareketi görülmektedir.

BCS teorisine göre, sıcaklığın azaltılması ile örgüdeki atomların titreşimleri zayıflamakta ve örgü içinden geçen elektronlar arasında bir çekim etkisi ortaya çıkmaktadır. Her elektron, bir kristal örgü içinde kendisiyle çiftleşecek elektron bulabilir.



Şekil 2.1 : Normal ve süperiletken materyalin içinden geçen elektronların hareketi

Süperiletkenlerde elektronların oluşturduğu bu çiftlere Cooper çifti denir. Cooper çiftini oluşturan elektronlar arasındaki bağ, birbirlerinden uzakta olsalar bile çok sağlamdır ki bunların tek başlarına örgü atomlarına çarpmaya enerjileri kalmaz. Bu durumda elektron çiftleri kristal örgüde bulunan atomlara çarpmadan hareketine devam ederler ve iletkenin direnci ortadan kalkmış olur.

Tablo 2.1 de süperiletken elementlere ait T_c ve H_c değerleri gösterilmektedir. Süperiletken elementlerde tesbit edilen bazı ortak özellikler şunlardır.

- a) Süperiletkenlik, 2 ile 8 arasında valans elektronuna sahip elementlerde görülmüştür.
- b) T_c değeri, atomun hacmi ile üstel ve atomun kütlesi ile ters orantılı olarak değişir.

Kısaca, Süperiletkenlikte doğru akımın elektrik öz direnci sıfırdır. Süperiletken halkalarda oluşturulan akımın uzun bir zaman kalıcı olduğu gözlenmiştir.

2. 1 Elektriksel Direncin Sıfır Olması

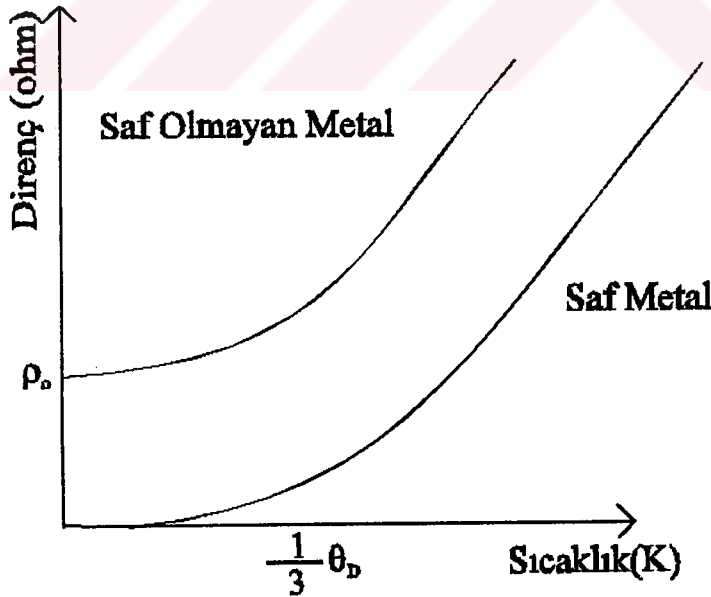
Elektronlar, hem parçacık hem de dalga yapısına sahiptirler ve elektronun hareketi kristal içinde bir düzlem dalga ile belirtilir. Düzlem dalgaların özelliği de, kusursuz yapılarda saçılmaya uğramadan ilerlemeleridir. Bir metalin atomları, periyodik olarak dizilmiş bir kristal yapıya sahiptir. Kristal içinde yapı bozukluğu var ise elektron saçılmaya uğrayacak ve direnç meydana gelecektir. Kristalin periyodikliğini bozan iki olay mevcuttur; Bunlardan birisi termal titreşimler, diğeri de kristalin periyodikliğini bozan her türlü kusurdur. Bundan dolayı, hem termal titreşimler hem de her türlü safsızlık ve kusurlardan elektronların saçılmaya uğraması, elektriksel direncin meydana çıkmasına neden olur. Sıcaklık düşürüldüğü zaman atomların termal titreşimleri azalır. Bunun sonucunda iletim elektronları daha zayıf saçılırlar.

İstenildiği kadar saflaştırılan numunelerde bile bazı safsızlıkların bulunması doğaldır. Elektronlar, örgü atomlarının termal titreşimlerden dolayı saçıldıkları gibi safsızlıklardan da sıcaklıktan bağımsız olarak saçılırlar. Bunun sonucunda belli bir ρ_0 değerinde ve 0 K de kalıcı bir öz direnç oluşur.

Safsızlığı çok olan metallerde kalıcı öz direnç daha büyüktür. Bununla beraber mükemmel saf metallerde elektronların hareketi sadece örgünün termal titreşimleri tarafından engellendiği için 0 K'de öz direnç sıfır olur. Şekil 2.2 de saf metal ile saf olmayan metallerin, direncinin sıcaklığa göre değişimi gösterilmektedir.

Mutlak sıfır sıcaklığına yaklaştıkça elektriksel direnç ortadan kalkar. Tabii olarak süperiletken durumda direnç tamamen sıfır olur. Bu durum Şekil 2.3 de gösterilmiştir. Bir süperiletken telin direncinin olup olmadığını anlamak için süperiletken içinden akım geçerken potansiyelin düşüp düşmemesiyle veya süperiletken bir halkadan akım akmakta iken uzun zaman sonra halkadan geçen akımın azalıp azalmadığını belirlemekle anlaşılır.

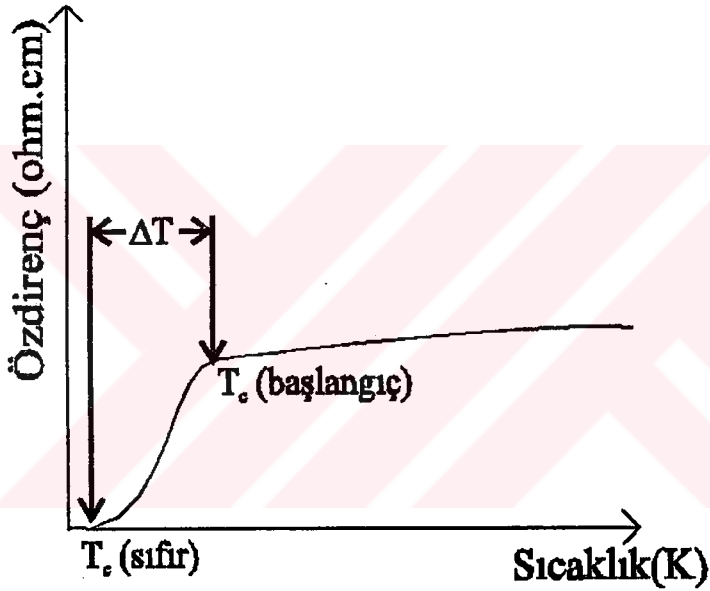
Süperiletkenliğin başladığı veya süperiletken maddenin direncinin sıfır olduğu sıcaklık, süperiletken geçiş sıcaklığı veya kritik sıcaklık olarak adlandırılır. Bu sıcaklık T_c ile gösterilir ve her madde için farklı değerlere sahiptir. Tablo 2.1 de bazı süperiletkenlerin kritik sıcaklıkları verilmiştir.



Şekil 2.2 : Direncin sıcaklığa göre değişimi

Bazı saf metalik elementler düşük sıcaklıklara kadar soğutulduğunda süperiletkenlik özelliği göstermezler. Tek başına süperiletken olmayan iki veya daha fazla elementin bileşiminin süperiletkenlik özelliği gösterdiği bulunmuştur (Tablo 2.2).

Numuneler saf ve kristaloğrafik açıdan mükemmel olduğu zaman soğutmaya bağlı olarak dönüşüm, keskin olarak tek bir sıcaklıkta gerçekleşir. Fakat numune saf değilse ve bazı kristal yapı kusurlarına sahip ise süperiletkenlik dönüşüm sıcaklığı aralığı ΔT_c genişler.



Şekil 2.3 : Süperiletken maddenin direncinin sıfıra düşmesi

Tablo 2.2 : $T_c=0$ K' de bazı süperiletkenlerin kritik sıcaklıkları

<u>Süperiletken</u>	<u>T_c (K)</u>
Nb ₃ Al	18.7
Nb ₃ Sn	18.0
Nb ₃ Ge	23.0
NbN	15.7
NbTi	9.3
V ₃ Si	16.9
V ₃ Ga	14.8

2.2 Meissner Olayı

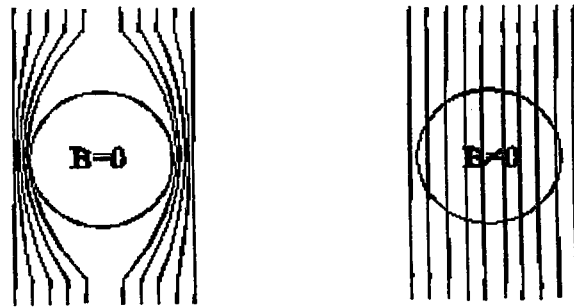
Meissner ve Ochsenfelt 1933 yılında [Liftshits ve Pitaevski, 1980] kurşun ve kalay numunelerinin manyetik alan içinde dönüşüm sıcaklığının altına kadar soğutulduğunda sadece dış bölgede manyetik akı dağılımının olduğunu belirlediler. Deneyin sonucunda dönüşüm sıcaklığının düşmesiyle numunenin diamağnetik madde haline geldiğini gözlemişlerdir. Sonuç olarak, bir metal süperiletken olduktan sonra hiçbir şekilde içinden manyetik akı geçişine izin vermez. Böylece bir süperiletken içinde daima manyetik indüksiyon

$$B = 0$$

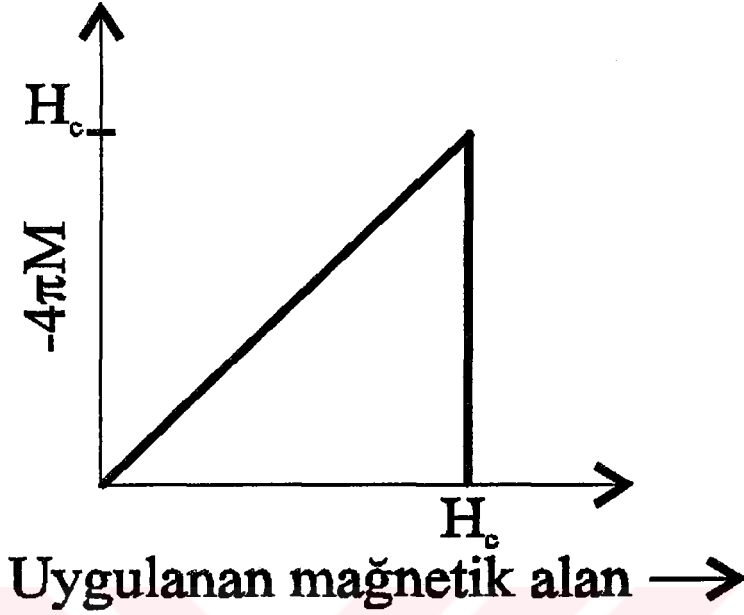
olur. Süperiletken materyal bir zayıf manyetik alan içinde soğutulduğu zaman yüzeyde kalıcı bir akım doğar ve içerdeki manyetik akıyı sıfır yapar (Şekil 2.4). Bu olaya “Meissner Olayı ”denir.

Süperiletken içinden manyetik alanın itilmesi, materyal içinde bulunan süperiletken faz oranına bağlıdır. Meissner olayının ışığı altında, süperiletken için beklenen manyetizasyon eğrisi Şekil 2.5 de gösterilmektedir.

Saf materyallerin çoğu bu özelliği gösterir ve bu materyallere I. tip süperiletken denir. I. tip süperiletkenler normal durumda çok büyük direnç gösterirler. Aynı zamanda H_c değerleri çok düşük olduğundan süperiletken mıknatıs yapımında kullanışlı değillerdir.



Şekil 2.4 : Bir süperiletkenden manyetik indüksiyon akısının çıkışı [Kittel, 1976]



Şekil 2.5 : Meissner etkisinin tam oluştuğu bir süperiletkende mıknatıslanmanın uygulanan mağnetik alanla değişimi

2.3 Bardeen, Cooper ve Schrieffer (BCS) Teorisi

Bardeen, Cooper ve Schrieffer tarafından ortaya atılan mikroskobik teori, süperiletkenlerin sıfır direnç ve akı dışarlanması gibi belirgin özelliklerinin açıklanmasında başarılı olmuştur. Nitel olarak, çarpışmalarla tek bir çiftin momentumunu azaltmak için, aynı anda diğer çiftlerin de momentumunu azaltmak gerekir. Diğerlerine dokunmadan tek bir Cooper çiftinin hızını değiştirmek mümkün değildir. Normal metallerde elektronları saçan kristal kusurlarının ve safsızlıkların Cooper çiftleri üzerinde etkisi yoktur. Saçılma olmaması halinde özdirenç sıfır, akım ise sonsuz olur. Cooper çiftinin hareketi boyunca örgüye enerji aktarımı olmadığından direnç sıfır olur. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda, ısı olarak uyarılmış tek elektronlar Cooper çiftleri ile etkileşerek yasak enerji aralığını düşürürler.

BCS teorisi, düşük sıcaklık süperiletkenlerin bir kısmında başarıyla uygulanmasına rağmen; yüksek T_c değerine sahip süperiletkenler için geçerli değildir.

Çünkü; elektron-fonon çiftlenimi arttığında, belirli bir aşamada kristal yapının daha kararlı ve daha sert bir yapıya dönüşmesi beklenir.

Bu teoremin sonuçları şu şekildedir :

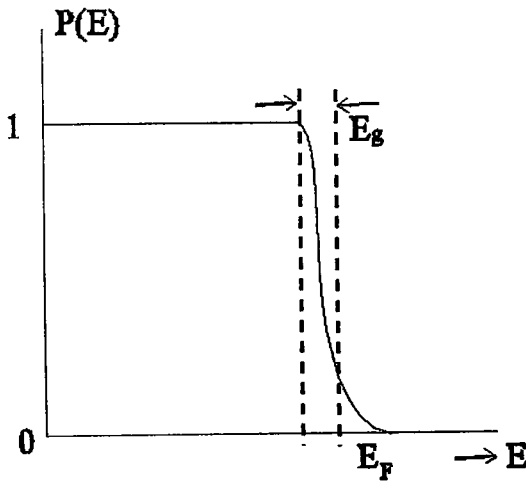
a) Elektronlar arasında çekici bir etkileşme ile oluşan ve taban durumda bulunan kristal süperiletken özelliktedir ve en alçak uyarılmış durumdan E_g enerjisi ile ayrılmıştır (Şekil 2.6). BCS teorisinde taban durum, tüm elektronlar bağlı çiftler oluşturacak şekilde kurulur.

b) Süperiletkenliği karakterize eden sızma derinliği ve koherens uzunluğu bu teoremin sonucudur.

c) $T=0$ K 'de, enerji aralığı kritik sıcaklığa

$$E_g = 3,53 \, k_B \, T_c$$

şeklinde bağlıdır. Burada $k_B \, T_c \cong 10^{-3}$ eV dur. Dolayısıyla, büyük enerji aralığına sahip olan süperiletkenler, daha yüksek T_c değerine sahiptir. Bir yarı iletkenin yaklaşık 1eV olan yasak enerji aralığı, 5eV civarında olan fermi enerjisine göre çok küçüktür. Bir süperiletkenin E_g enerji aralığı, Cooper çiftlerinden birisinin ayrılması için gereken enerji aralığını belirtir.



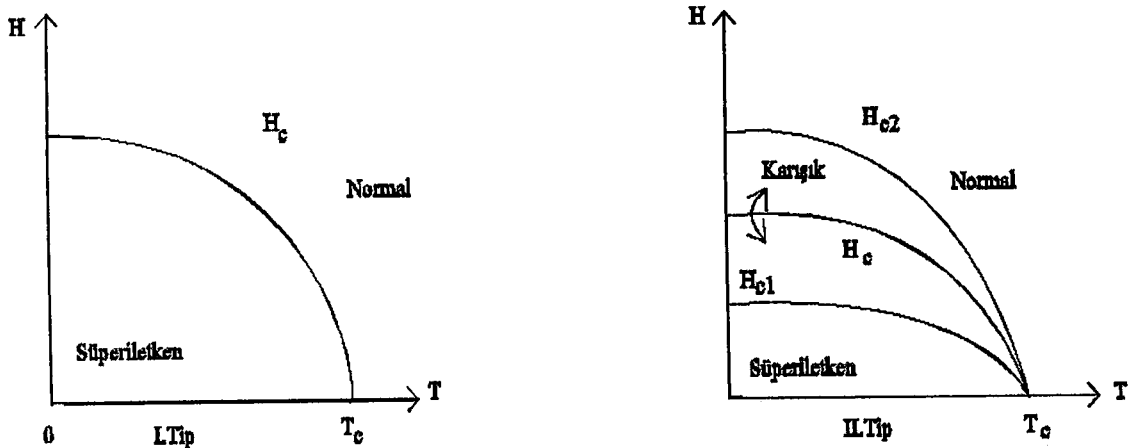
Şekil 2.6 : Mutlak sıfır sıcaklığında, BCS taban durumu ile E_F arasındaki E_g kadarlık farkın gösterimi. [Kittel, 1976]

d) Bir süperiletken halkadan geçen manyetik akı kuantumludur. Akı kuantumunun, London tarafından önerilen değerin yarısına eşit olduğu gösterilmiştir.

2.4 I. ve II. Tip Süperiletkenler

Uzun yıllar süperiletken maddelerin aynı düzende süperiletkenlik gösterdiği düşünülüyordu. Fakat yapılan araştırmalar sonucunda I. ve II. tip olmak üzere iki cins süperiletkenliğin olduğu belirlendi. Elementler I. tip , alaşımlar II. tip süperiletken özelliği gösterir. Bu iki tip süperiletkenin oluşması açısından fark yoktur. İki tip süperiletken de sıfır manyetik alanda, normal-süperiletken geçişteki ısısal özellikleri gösterirler. Fakat, bunlar arasında Meissner Olayı farklı oluşur. İyi bir I. tip süperiletken, manyetik alanı süperiletkenlik kayboluncaya kadar dışarıda tutar, fakat süperiletkenlik yok olunca manyetik alanı içeri alır. İyi bir II. tip süperiletken ise manyetik alanı H_{c1} alanına kadar dışarıda tutar. H_{c1} in üzerinde, manyetik alanın bir kısmı dışarıdadır fakat iletken elektriksel olarak süperiletkendir. Üst kritik alanda (H_{c2}) manyetik akı tümü ile süperiletken içine girer ve süperiletkenlik ortadan kalkar. I. tip süperiletken materyal normal ve süperiletken fazda bulunabildiği halde; II. tip süperiletken materyal normal, karışık ve süperiletken fazdan birisinde bulunabilir (Şekil 2.7).

Metal içinde süperiletken bölge ile normal bölge arasında bir yüzey enerjisi vardır. Bu yüzey enerjisi, süperiletkenin davranışının belirlenmesinde önemlidir ve süperiletkenin I. veya II. tip süperiletken oluşunu belirlemeye yol gösterir. I. tip süperiletkenlerde koherens uzunluğu sızma derinliğinden büyüktür.



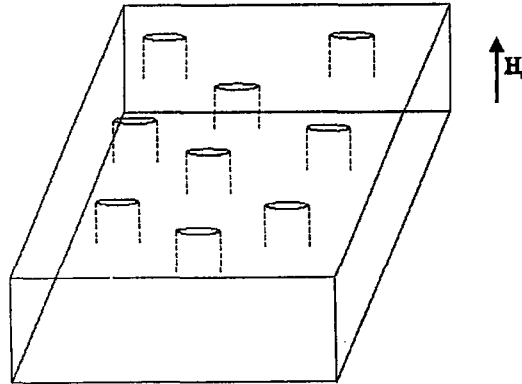
Şekil 2.7 : I. ve II. tip süperiletkenlere ait faz diyagramı

2.5 Karışık Durumlar

Materyal, maksimum sınır yüzeyi verecek şekilde manyetik alana paralel çok sayıda normal ve süperiletken ince bölgelere sahip olur. Bu durum karışık durum olarak, bu tip süperiletkenler de II. tip süperiletkenler olarak adlandırılır. Karışık durumlar II. tip süperiletkenlerin kalıcı bir özelliğidir.

Manyetik alan uygulanınca normal bölge ile süperiletken bölge arasında negatif yüzey enerjili bir bölge doğar. Bu süperiletken bölgenin karışık duruma dönüşmesi enerji yönünden daha uygundur. Normal bölgeler ile süperiletken bölgelerin dağılımı ve düzenlenişi, madde içinde bu bölgelerin hacminin toplam hacme oranı maksimum olacak şekilde gerçekleşir. En uygun dönüşüm tipi, materyal içinde manyetik alana paralel olarak uzanan silindir şekilli normal bölgelerin oluşması şeklindedir (Şekil 2.8). Bu silindirler normal korlar olarak adlandırılır ve düzenli desen oluşturacak şekilde dizilirler.

Normal bölgelerden meydana gelen bu silindirlerin yarıçapları oldukça küçüktür. Bu diamagnetik materyal, manyetik alana paralel olarak uzanan normal bölgelerden meydana gelen silindirik bölgelere sahip olur, bu bölgeler içinden uygulanan manyetik akı ile aynı büyüklükte bir akı geçer. Her bir kor içinden geçen manyetik akı, bloğun dış yüzeyinden akan diamagnetizma akımının etkisine karşı koymak üzere kor etrafında ona zıt yönde akan bir girdap (Vortex) akımı tarafından meydana getirilir. Akımların düzenlenişi şekil 2.9 de gösterilmiştir.



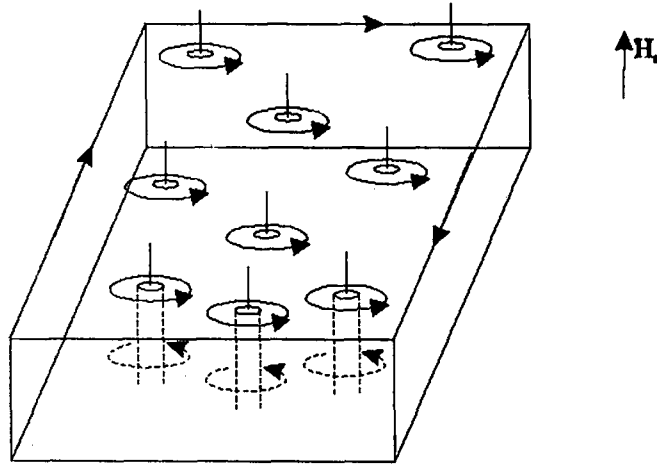
Şekil 2.8 : Karışık durum

Bir normal bölge kuru etrafında dolanan girdap akımı, diğer bir normal bölge kuru etrafında dolanan girdap akımının mağnetik alanı ile etkileşirse bu iki kor birbirini iter. Bu durum birbirlerine paralel konulmuş iki selenoidin veya iki çubuk mıknatısın birbirini itmesine benzer.

2.6 Kritik Akı Yoğunluğu ve Kritik Mağnetik Alan

Bir metal süperiletken olarak kalıyorsa süperelektronların net momentumu belli bir değeri aşmamalıdır. Bundan dolayı, metalin akım taşıyan herhangi bir bölgesinde dirençsiz akım yoğunluğunun bir limit değerinin olması lazımdır. Buna kritik akım değeri denir ve J_c ile gösterilir. Bu kritik akım yoğunluğu, mağnetik alan uygulanmasıyla meydana gelen perdeleme akımı ile dış kaynak tarafından oluşturulan geçiş akımlarını kapsar. Böylece herhangi bir noktadaki J akım yoğunluğu, J_i geçiş akımı ile J_H perdeleme akımının toplamına eşittir .

Dışarıdan uygulanan bir mağnetik alan, süperiletken içinde dirençsiz bir yüzey akımı meydana getirir. Bu yüzey akımı, süperiletken içindeki akı yoğunluğunu yok edecek seviyede olur. Eğer uygulanan mağnetik alan şiddeti arttırılırsa, perdeleme akım değeri kritik akım yoğunluğu değerine gelir ve numune süperiletken özelliğini kaybeder. Uygulanan mağnetik alan yüzeyde belirli bir değere ulaşıncaya yüzeyel akım yoğunluğu



Şekil 2.9 : Etrafında süperakımların dolaştığı normal fazdaki silindirleri içeren karışık durumların şematik gösterimi

da yüzeysel kritik akım değerine ulaşır. Metal dışındaki akı yoğunluğu her zaman $\mu_0 H'$ 'a eşit olmasına rağmen içteki manyetik alanın kritik bir değeri olur. Buna kritik manyetik alan denir. Ayrıca süperiletkenlerin kritik alanı ölçüldüğünde sıcaklığa bağlı olduğu bulunmuştur. Bu bağılılık;

$$H_c = H_0 [1 - (T/T_c)^2] \quad 2.1$$

eşitliği ile verilir [Rose-Innes, 1982]. Bu eşitlikten görüleceği gibi, kritik alan değeri $T=0K$ de maksimumdur. Burada H_c ; süperiletkenliğin ortadan kalkması için gerekli maksimum manyetik alandır.

II.tip bir süperiletkeni karışık duruma dönüştürmek için minimum bir manyetik alan gereklidir. Koherens uzunluğunun (ξ) sızma derinliğine (λ) göre verilen bir değeri için (II. tip süperiletkenlerde $\xi < \lambda$) H_a 'nın H_c değerinden büyük olması gerekir. Böylece, II. tip süperiletkenlerin karışık duruma dönüştürülmesi için, uygulanan manyetik alanın minimum değerden daha büyük olması gerekir. Bu minimum manyetik alana alt kritik alan (H_{c1}) denir. Karışık durum, H_{c1} alanından üst kritik alan olarak tanımlanan H_{c2} alanına kadar sürer.

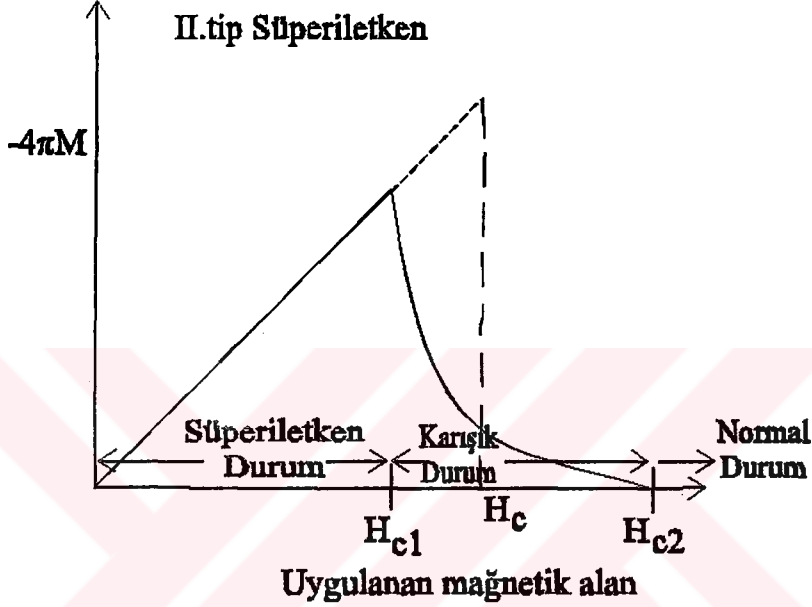
II.tip süperiletken için alt ve üst kritik alanın değerleri;

$$H_{c1} \cong H_c / \chi \quad 2.2$$

$$H_{c2} \cong \chi H_c \quad 2.3$$

denklemleriyle verilir [Rose-Innes, 1982]. Burada χ Ginzburg-Landau parametresi olup bir sonraki başlıkta tanımlanmıştır. χ 'nin yüksek değerine sahip olan bir materyal, yüksek manyetik alan uygulanmadıkça karışık durumda kalır ve normal faza dönüşmez. II. tip süperiletkenlerde dışarıdan uygulanan manyetik alan H_{c1} 'e kadar dışarıda tutulur (Şekil 2.10). H_{c2} 'ye kadar kısmen dışarıda tutulmasına rağmen numune hala elektriksel olarak süperiletkenlik özellik gösterir. H_{c1} ile H_{c2} arasındaki bu durum karışık durum olarak adlandırılır. Materyal H_{c2} 'nin üstünde normal iletken duruma döner.

I. tip süperiletkenler, H_c kritik alanın uygulanmasıyla serbest enerjileri artarak normal faza dönüşür. Buna karşılık, karışık durumdaki II. tip süperiletken, bir magnetik alan içine konulursa mükemmel diamagnetik özellik gösterir. Sonuç olarak, II. tip süperiletken H_c 'den daha büyük magnetik alan uygulanınca normal faza dönüşür.



Şekil 2.10 II. tip süperiletkenin magnetizasyon eğrisi

2.7 Metal ve Alaşımların Ginzburg-Landau Parametresi

Herhangi bir süperiletkende sızma derinliğinin, koherens uzunluğa oranına Ginzburg-Landau parametresi denir ve χ ile gösterilir:

$$\chi = \lambda / \xi$$

Bu parametre, süperiletkenlerin özelliklerini belirlediği için önemli bir parametredir ve süperiletken çeşitlerine göre değişik değerlere sahiptir. χ değeri 0,707 den büyük veya küçük oluşuna göre I. veya II. tip süperiletkeni belirler.

$\chi < 0,707$ (yüzey enerjisi pozitif ve süperiletken I. tip)

$\chi > 0,707$ (yüzey enerjisi negatif ve süperiletken II. tip)

Safsızlık ihtiva eden bir süperiletkenin χ_{G-L} sabiti, süperiletkenin normal fazda iken sahip olduğu öz direnci ile ilgilidir. Çünkü safsızlıklardan kaynaklanan elektron saçılmalarından dolayı süperiletkenlerin koherens uzunlukları azalır. Böylece verilen bir metal için χ , normal fazdaki öz direncin artmasıyla artar.

Ginzburg- Landau parametresi χ ,

$$\chi = \frac{\sqrt{2}}{2} (H_{c2} / H_c) \quad 2.4$$

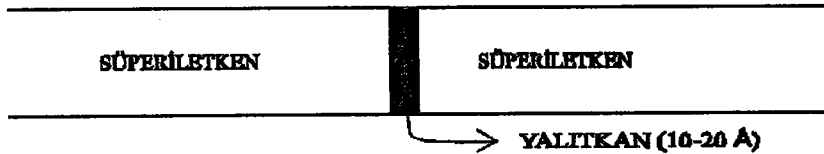
formülü ile belirlenir. Bu eşitlik, sadece magnetizasyonun tersinir olduğu durumlar için geçerlidir.

2.8 Josephson Tünel Olayı

10-20 Å dan ince yalıtkan bir tabaka ile ayrılmış iki süperiletken arasında elektron geçişleri olabilir. Bu olaya tünel olayı denir. 1961 yılında Brian Josephson, daha önce belirttiği tek parçacık tünellenmesine ek olarak, cooper çiftlerinin de tünellenebileceği fikrini ortaya atmıştır.

Cooper çiftlerinin tünellenmesine ilişkin dikkat çekici 3 olay vardır.

a) DC Josephson olayı : Cooper çiftleri hiçbir dirençle karşılaşmadan tünellenerek bir dc akım oluşturur. Üstelik bu akım hiçbir gerilim farkı uygulanmadan da vardır. Şekil 2.11' de temsili olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.11 : Josephson eklemi, ince bir yalıtkan tabaka ile ayrılan iki süperiletkendendir.

b) AC Josephson olayı : Ekleme bir DC gerilim uygulandığında bir AC akım ortaya çıkar.

c) Kuantum girişim olayı : Josephson eklemi bir manyetik alan içine konulduğunda, eklemdaki maksimum kritik akım eklemden geçen manyetik akıya bağlıdır. Bu durumda tünelleme akımının, eklemden geçen akı kuantum sayısı ile değişmesi beklenir.

2.9 Sızma Derinliği ve Koherens Uzunluğu

Süperiletkenlerin mükemmel diamağnetiklik özelliği, materyalin içinden geçen akıyı engeller. Yani akım tam olarak yüzeyden de akmaz. Gerçekte akımlar çok ince bir yüzey tabakası içinde akar. Tabakanın kalınlığı metalden metale değişmesine rağmen 10^{-5} cm mertebesindedir. Dolayısıyla manyetik akı yoğunluğu, sınır yüzeyinde aniden sıfıra düşmez, perdeleme akımının içinden aktığı tabakanın kalınlığına eşit bir uzaklığa kadar azalarak devam eder ve sıfır olur. Bundan dolayı akımın içinden aktığı tabakanın kalınlığına, sızma derinliği (λ) denir ve London teorisinde,

$$\lambda = (mc^2/4\chi n_s e^2)^{1/2} \quad 2.5$$

bağıntısıyla verilir.

Sızma derinliği, düşük sıcaklıklarda sıcaklıktan hemen hemen bağımsızdır ve karakteristik λ_0 değerine sahiptir. Sızma derinliğinin sıcaklıkla değişiminin aşağıdaki bağıntıya uyduğu bulunmuştur [Rose-Innes ve Rhederick,1982]:

$$\lambda = \lambda_0 / (1 - (T/T_c)^4) \quad 2.6$$

Bir süperiletken metal içindeki sızma derinliği aynı zamanda saflığına da bağlıdır. Sızma derinliği metalin saflığı azaldıkça artar. Örneğin ağırlıkça %3 In içeren kalay içindeki sızma derinliği, saf kalaydaki değerinin iki katıdır. Oksit süperiletkenlerde sızma derinliği 1200-1400 Å arasındadır [Poole vd., 1989]. Bazı süperiletkenler için λ ve ξ nin $T=0$ K 'deki değerleri Tablo 2.3 de verilmiştir.

II.tip süperiletkenlerin özelliklerinin belirlenmesinde koherens uzunluğu (ξ) önemli rol oynar. Koherens uzunluğu normal ve süperiletken fazlar arasındaki ara seviyenin minimum genişliğinin ölçüsüdür. Bu kavram ilk olarak 1953 yılında Pippard tarafından ortaya atılmıştır [Rose-Innes ve Rhederick,1982]. Koherens uzunluğu, nüfuz derinliğinden büyükse metal I. tip süperiletkendir. Pek çok metalik süperiletken bu sınıfa girmektedir. Diğer taraftan λ / ξ oranındaki bir artış, II. tip süperiletkenliği öne çıkarır. Bir metaldeki ortalama serbest yol, metale safsızlıklar katılarak küçültülebilir. Metale safsızlıklar eklendikçe sızma derinliği artar, koherens uzunluğu azalır. Bu şekilde bir metale başka bir metal eklenerek metalin I. tipten II. tipe değişimi sağlanabilir. BiSrCaCuO oksit süperiletkeni için koherens uzunluğunun 4,2 nm olduğu bulunmuştur [Poole vd., 1989].

Tablo 2.3 : T=0 K de bazı süperiletkenlerin ξ ve λ parametreleri [Kittel, 1976]

<u>Süperiletken</u>	<u>λ (x10⁻⁶cm)</u>	<u>ξ (x10⁻⁶cm)</u>	<u>λ / ξ (x10⁻⁶cm)</u>
Al	1.6	160.0	0.01
Cd	11.0	76.0	0.14
Pb	3.7	8.3	0.45
Nb	3.9	3.8	1.02
Sn	3.4	23.0	0.16

3. CAM - SERAMİKLER

3.1 Cam-Seramiklerin Yapısı

Sıvı camın katılaştırılması, sertleştirilmesi veya istenen bazı özellikleri kazandırılması için boraks ve soda gibi bazı kimyasal maddeler kullanılır. Belli bir karakterdeki camın oluşumu, camın soğutulma hızına bağlıdır ve atomlar arası ya da atom grupları arasındaki karışık bağ yapılarına (kovalent ve iyonik bağlar) ihtiyaç duyar. Bireysel atomlar ‘kristal örgü’ diye bilinen düzenli 3 boyutlu diziler meydana getirdiğinde, kristaller oluşur. Fakat cam, sıvı halde iken soğumaya başladığında rastgele bir örgü oluşturur [Diamond, 1953].

Camlar kontrollü bir şekilde termal işlemlere tabi tutulursa önce çekirdeklenme başlar, sıcaklığın ve zamanın artırılmasıyla kristal fazın büyümesi sağlanır. Bu durumda oluşan yeni materyal cam seramik olarak adlandırılır. Cam-Seramiklerin yapısı çok ince tanelidir. Camların ısıtılma işleminden önceki ve sonraki X-ışını difraktogramı arasında farklılıklar vardır.

3.2 Cam - Seramik Süperiletkenler

İlk cam seramik süperiletken, 1988 de BiSrCaCuO sisteminde Komatsu ve arkadaşları tarafından bulunmuştur [Komatsu vd., 1988]. BSCCO sisteminde cam numune elde etmek kolaydır. Birçok araştırmacı bu sisteme Pb, Sb, Ga, V, Sn, Ag ve Al elementlerini ekleyerek mikroyapısını, elektriksel özelliğini ve manyetik özelliğini incelemişlerdir [Rojek vd., 1991; Khan vd., 1996; Park vd., 1993; Lu Zhank vd., 1993; Masahiro vd., 1990; Dimesso vd., 1994; Nkum vd., 1996; Kocabaş vd., 1996; Matsubara vd.1989; Aoki, 1990].

Fakat bu elementler içinde kritik sıcaklığın artması için en uygun katkı maddesinin Pb olduğu bulunmuştur [Maqsood vd., 1991; Ramesh vd., 1989; Kim vd., 1989].

3.3 Cam-Seramiklerin Uygulama Alanları

Bakır telle taşınımında , elektrik enerjisindeki kayıplar %20 dir . Süperiletken tel ve kabloların devreye girmesiyle önemli miktarda enerji tasarrufu sağlanacaktır. Teknolojide birçok uygulama alanı olan Cam-Seramikleri 5 grupta toplayabiliriz:

- a-** Elektrik ve elektronik (kondansatörler, yalıtkanlar) alanında
- b-** Işık ve optik (lazer, teleskop) alanında
- c-** Genel ve mekanik (vanalar ve fırın yapımında) alanda
- d-** Uzay teknolojisinde (radarlar)
- e-** Nükleer teknoloji (reaktör kontrol çubukları) alanında [Balcı Y., 1997]



4. YÜKSEK SICAKLIK SÜPERİLETKENLERİ

1986'nın başlarında IBM Araştırma Laboratuvarında Bednorz ve Müller adlı iki bilim adamı, süperiletken alanında devrim sayılabilecek bir keşifte bulundular. Bu araştırmacılar La, Ba ve Cu'nun karışık fazda bulunan seramiğinin yaklaşık 30 K'de süperiletken olduğunu buldular [Bednorz ve Müller, 1986]. Bednorz ve Müller bu keşiflerinden dolayı 1987 "Nobel Fizik Ödülünü" aldılar. Kısa bir süre sonra araştırmacılar, Baryum yerine Stronsiyum kullanarak T_c değerini 36 K'e yükselttiler. 1986 yılı, yüksek sıcaklık süperiletkenliği üzerine yapılan çalışmaların başlangıcı sayıldı. Bu tarihten sonra metal oksitlerin süperiletken davranışları üzerinde yapılan çalışmalar büyük hız kazandı.

1987 yılının başlarında Wu ve arkadaşları yitriyum, baryum, bakır ve oksijenden oluşan karışık bir fazda 92 K'e yakın bir sıcaklıkta süperiletkenliği buldular. Bu süperiletken faz $YBa_2Cu_3O_{7-8}$ genel formülüne sahip 123 yapısıydı [Wu vd., 1987]. Bu bileşiğin geçiş sıcaklığı, kolayca bulunabilen ve bir soğutucu olan sıvı azotun kaynama sıcaklığı olan 77 K'in üzerindedir. Bu bakımdan bu buluş yüksek sıcaklık süperiletkenliği için dönüm noktası olmuştur.

Maeda ve arkadaşları 1988 başlarında Bi-Sr-Ca-Cu-O bileşiğinde süperiletkenlik geçiş sıcaklığını 110 K olarak buldular [Maeda vd., 1988]. Aynı tarihte Tl-Ba-Ca-Cu-O bileşiğinde süperiletkenliğin 125 K'de başladığı bulundu [Hazen vd., 1988]. 1994 yılında Hg-Ba-Ca-Cu-O sisteminde yüksek basınç altında 164 K'de süperiletkenlik fazın olduğu bulundu [Gao vd., 1994]. Bazı cam-seramik yapıdaki süperiletkenlerin kritik sıcaklığı Tablo 4.1 de verilmiştir.

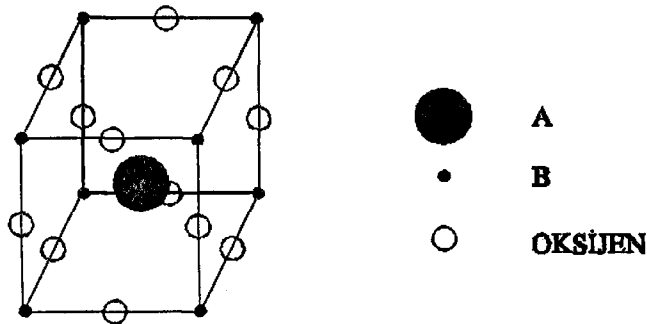
Burada dikkati çeken bir özellik bütün kompozisyonların bakır-oksit temelli olmasıdır. Bu bileşiklerdeki bakır-oksijen tabakalarının sayısı ile kritik sıcaklık arasında doğrudan bir ilişki olduğu görülmektedir. Bakır-oksijen tabakalarının yapısı periyodik olarak kendini tekrarlayıncaya kadar eklenmesi kritik sıcaklığı artırır.

Tablo 4.1 Yüksek sıcaklığa sahip bazı süperiletkenlerin kritik sıcaklıkları

<u>Süperiletken</u>	<u>T_c (K)</u>
La-Ba-Cu-O	30.0
La _{1,85} Sr _{0,15} CuO ₅	36.2
La ₂ CuO ₄	40.0
YBa ₂ Cu ₃ O ₇₋₈	92.0
ErBa ₂ Cu ₃ O ₉₋₈	94.0
DyBa ₂ Cu ₄ O ₇	92.5
Bi-Sr-Ca-Cu-O	110
Tl-Ba-Ca-Cu-O	125
Hg-Ba-Ca-Cu-O	164

4.1 Perovskite Yapı

Geçiş sıcaklığı yüksek olan bazı süperiletken seramiklerin kristalografik yapılarının perovskite olduğu saptanmıştır. Perovskite yapı Şekil 4.1’de görüldüğü gibi ABO₃ formülünde olup küp merkezinde en büyük iyon olan A yer almaktadır. Daha küçük olan B iyonu küp köşelerinde ve oksijen iyonları da küpün kenarlarında bulunmaktadır. Elektrostatik denge açısından, A ve B iyonlarının değeri +6 olmalıdır. Bu nedenle A+B’nin mümkün kombinasyonları, 1+5 (KNbO₃), 2+4 (BaTiO₃) ve 3+3 (LaAlO₃) dür.

**Şekil 4.1** Perovskite yapı

Perovskite olarak adlandırılan bazı yapılar kristal yapılarına göre sınıflandırılabilir. Birinci sınıf $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ gibi kübik perovskitlerdir ($a=b=c$). Bu yapı ilk yüksek T_c 'li süperiletkenlerden birisi olup, geçiş sıcaklığı 10 K'dir. $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$ yapısı olarak bilinen ve T_c si yaklaşık 38 K olan ikinci sınıf ise Tetragonal yapıya sahip ($a=b \neq c$) tek tabakalı perovskitlerdir. Burada a ile b örgü sabitleri bakır, oksijen düzleminde ölçülmektedir ve c bu düzleme diktir. Üçüncü sınıf ise T_c 'si yaklaşık 92 K olan ortorombik yapıya sahip $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ perovskitlerdir ($a \neq b \neq c$). Ortorombik yapıda olan bu bileşikte atom boşlukları, oksijen atomundan kaynaklanmaktadır. Süperiletkenliğin, bu tabakalı yapıda oluştuğu ve elektronların şekilde gösterildiği gibi tabakalar arasından adeta bir tünelden geçercesine ilerlediği ileri sürülmektedir. Diğer taraftan, yapıda yer alan atom boşluklarının, geçiş sıcaklığı üzerinde etkisi olduğu sanılmakta ve bu nedenle değişik üretim teknikleri denenmektedir.

4.2 Oksit Süperiletkenlerin Özellikleri

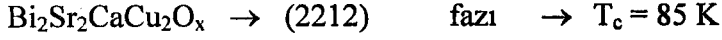
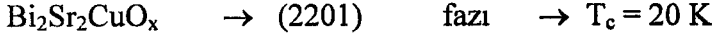
Yüksek T_c 'li bileşiklerin tamamı bakır-oksitler olup, bunların kritik sıcaklıkları, yapıdaki bakır-oksijen tabakaları ile ilgilidir. Oksit süperiletkenlerle ilgili deneysel gözlemler BCS teorisiyle uyum içindedir. Çünkü enerji aralıkları $3,53 kT_c$ mertebesinde ve Cooper çiftlerine benzer yük taşıyıcı çiftlerin rol aldığını göstermektedir.

Eski ve yeni süperiletkenlerin yapıları arasında bazı farklılıklar vardır. Bunlar ;

- a) Yeni süperiletken bileşikler çok atomludur. Örneğin La_2CuO_4 için 7, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ için 13, $\text{Tl}_2\text{Ca}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{18+\delta}$ için 19' dur.
- b) Eski süperiletkenler kübik veya hekzagonal yeniler ise tetragonal veya ortorombiktir.
- c) Yeni oksit süperiletkenler küçük koherens uzunluğuna, büyük sızma derinliğine ve büyük Ginzburg-Landau parametresine (χ) sahiptirler.
- d) Eski tip süperiletkenlerde tabakalı yapıların varlığı bazen ortaya çıkıyordu. Yenilerde ise yaygın olarak ortaya çıkmaktadır.
- e) Yeni tip süperiletkenler daha yüksek geçiş sıcaklığına sahiptirler.

4.3 Bi-Sr-Ca-Cu-O' nun Yapısı

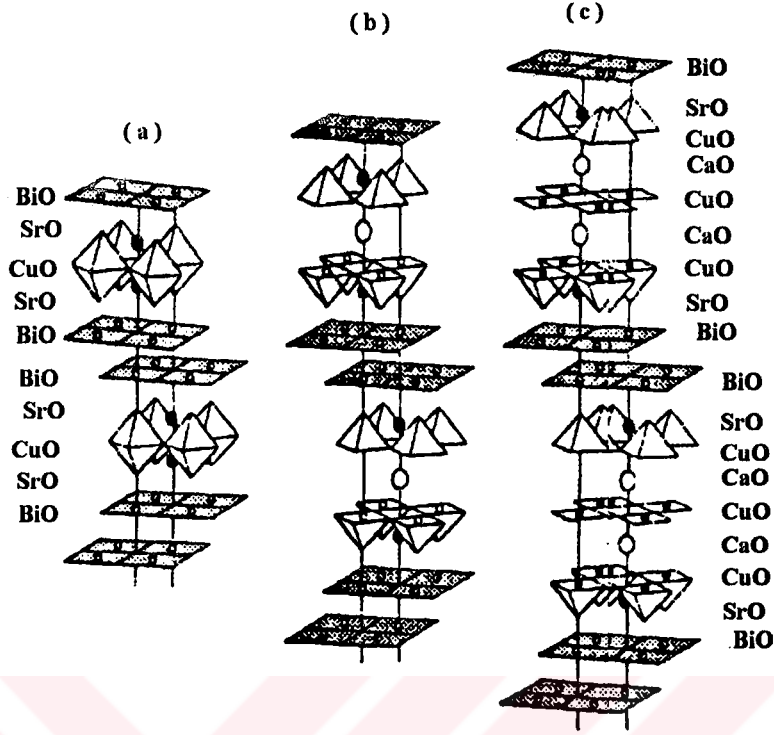
1988 yılında Maeda ve arkadaşları [Maeda vd.,1988] BSCCO sisteminde süperiletkenlik geçiş sıcaklığını 110 K olarak buldular. Bu sistemin genel formülü $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+y}$ şeklinde verilir. Sistemde bulunan fazlar CuO düzlemlerinin sayısı ile tespit edilir. Bu fazlar ;



2201 fazında , BiO tabakasının arasında SrO ve CuO tabakaları vardır. Bu faz çoğunlukla hacim merkezli tetragonal yapıya sahiptir ve X-ışını piki yaklaşık olarak $2\theta=7.2^\circ$ de ortaya çıkmıştır. Birim hücre parametreleri $a=b=3.79 - 5.4 \text{ Å}$, $c=24.4 \text{ Å}$ dur [Horiuchi vd., 1990].

2212 fazında , iki Cu-O tabakasının arasında Ca atomu bulunur. Aynı zamanda Cu-O tabakası (001) düzlemine paraleldir. Bu faz ortorombik veya tetragonal yapıya sahiptir. Ortorombik yapıya ait birim hücre parametreleri $a=5.39 \text{ Å}$, $b=5.4 \text{ Å}$ ve $c=30.8 \text{ Å}$ tetragonal yapıya ait birim hücreleri $a=b=3.80 - 5.41 \text{ Å}$ ve $c=30.6 \text{ Å}$ dur. İlk X-ışını piki $2\theta= 5.7^\circ$ de ortaya çıkmıştır[Hazen vd., 1988; Subramania vd., 1988].

BSCCO sisteminde 2223 fazı 110 K'de en yüksek geçiş sıcaklığına sahiptir. BiO tabakalarının arasında iki tane SrO, üç tane CuO ve iki tane CaO tabakaları vardır. Tetragonal yapıya sahip birim hücre parametreleri $a=b=5.40 \text{ Å}$ ve $c=37.09 \text{ Å}$ dur. X-ışını piki ilk olarak $2\theta=4.7^\circ$ civarında çıkar [Hazen vd., 1988]. Bu 3 faz şekil 4.2 de gösterilmiştir.



Şekil 4.2 Bi-Sr-Ca-Cu-O sistemine ait kristal yapılar. a) 2201 fazı, b) 2212 fazı, c) 2223 fazı [Yakıncı,1994]

4.4 Süperiletkenlerin Uygulama Alanları

Yüksek sıcaklık süperiletkenlerin keşfi, gelecekte pek çok önemli uygulamalara neden olabilir. Ancak bu tür uygulamaların gerçekleşebilmesi için bazı problemler vardır. En zor problem ise bu kırılgan malzemelere şekil vermektir. Diğer bir problem de seramik bileşiklerdeki oldukça düşük akım yoğunluğudur. Süperiletkenlerin gerçekleştirilmesi ile ortaya çıkan ürünler başlıca iki grupta toplanmaktadır. Bunlardan ilki süperiletkenler ve bunlardan oluşturulan kablo ve elektromıknatıslardır. Diğerisi ise süperiletken film ve Josephson eklemi ve bunların birleşmesinden meydana gelen mikro devrelerdir. Boyut olarak ele alındığında bunlar başlıca iki küme altında incelenebilir.

1- Süperiletkenlerin büyük ölçekli uygulama alanları

1.1 Elektrik makinaları

1.2 Yüksek enerji fiziği uygulamaları

1.3 Mağnetik enerji biriktirilmesi

1.4 Süperiletken kablolar

1.5 Yeni ulaşım sistemleri

2- Süperiletkenlerin küçük ölçekli uygulama alanları

Özellikle ortam sıcaklığına yaklaşan sıcaklıklarda süperiletken özelliği bulunan malzemelerin ortaya çıkması ile uzun yılların birikimi sonucu bugün varılan seviyenin çok ötesine gidilebileceği görülmektedir. Burada yer verilmeyen bir çok konu önümüzdeki yıllarda karşımıza başarılı örnekler olarak çıkabilecektir.



5. DENEYSEL İŞLEMLER

Bu çalışmada cam-seramik metodu kullanılarak BSCCO yapılı süperiletken numune elde edildi. Bu numunelerin mikroyapıları, elektriksel özellikleri ve faz değişikliklerinin belirlenmesi için farklı teknikler kullanılmıştır. Bu teknikler aşağıda belirtilmiştir.

5.1 Camların Hazırlanması

%99,99 oranında saf olan Bi_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 ve CuO tozları stokiometrik oranda açık havada karıştırılarak $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_3\text{O}_x$ kompozisyonu hazırlandı. 100 gr civarındaki saf tozlar 50 cm^3 lük alümina kabın içine konuldu. Düşey durumdaki elektrik fırınında, $1150\text{-}1200 \text{ }^\circ\text{C}$ de 1 saat kadar bekletildikten sonra önceden soğutulmuş bakır plaka üzerine döküldü ve başka bir soğuk bakır plaka ile preslendi. Bu işlem yapılırken numunede kristalleşmeyi önlemek için soğutma işlemi hızlı yapıldı. Bu işlemin sonunda 1 mm kalınlığında siyah renkli camlar elde edildi.

Bu camlar $830 \text{ }^\circ\text{C}$ ye kadar önceden ısıtılmış fırının içine konularak farklı zaman aralıklarında ısıtılma işlemine tabi tutuldu.

5.2 Termal Analiz Teknikleri

Termal analiz, bir maddenin sıcaklığının değişmesi esnasında maddenin özelliklerinin sıcaklığa karşı değişmelerinin ölçüm teknikleri olarak tanımlanır.

Fiziksel özellikler; maddenin kütlesini, sıcaklığını, entalpisini boyutlarını ve diğer özelliklerini kapsar. Termal analiz polimer, cam, seramik, süperiletken, yarı iletken ve ilaçlarda olmak üzere geniş bir kullanım alanına sahiptir. Bu yöntemlerin başlıcaları, Diferansiyel Termal Analiz (DTA), Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC) ve Termogravimetri (TGA) dir. Bu çalışmada DTA, DSC, TGA ölçümleri için analizör olarak bilgisayar kontrollü bir Shimadzu 50 model cihazlar kullanıldı.

5.2.1 Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

Diferansiyel termal analiz, yüksek sıcaklıklarda numunelerde meydana gelen faz dönüşümleri ve reaksiyonları hakkında bilgi verir. DTA'da, numune ile termal olarak inert olan bir referans maddesi arasındaki sıcaklık farkı, her iki maddeye de aynı sıcaklık programı uygulanarak ölçülür. Termal eğri, sıcaklık farkının iki maddeden birinin sıcaklığının fonksiyonu olarak piklerin çizilmesi ile elde edilir. Eğer bu pikler ΔH (fizyon ısısı) pozitif ise numune ısı almaktadır. Eğer ΔH (egzotermik pik) negatif ise numune ısı vermiştir. DTA' nın kullanımı TGA ya göre daha yaygındır. Çünkü ; kütle değişimi içeren tepkimelerle sınırlı değildir, ısının alındığı veya verildiği her olaya uygulanabilir.

Bu çalışmada, ağırlıkları 24 mg civarında olan parça numuneler normal atmosferde farklı ısıtma hızlarına göre ısıl işleme tabi tutuldu.

5.2.2 Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC)

Diferansiyel tarama kalorimetresinin çalışma prensibi DTA ile hemen hemen aynıdır. DSC yönteminde numune ve referans maddeye aynı sıcaklık uygulanırken, numunede değişiklik olması halinde, numune veya referansa bir elektriksel devre yardımıyla dışarıdan ısı eklenerek her ikisinin de aynı sıcaklıkta kalması sağlanır. DSC eğrileri, eklenen ısının sıcaklığa karşı çizilen grafikleridir.

DSC de ortaya çıkan ilk endotermik pik T_g camı geçiş sıcaklığına, ilk egzotermik pik T_x kristalleşme sıcaklığına ve son endotermik pik ise T_m erime sıcaklığına karşı gelir. Piklerin ısıtma hızlarına göre farklı yerlerde çıkması sonucunda aktivasyon enerjisi hesaplanabilir.

Bu çalışmada, 30 mg civarındaki parça numuneler farklı ısıtma hızlarında ve normal atmosfer ortamında ısıl işleme tabi tutuldu.

5.2.3 Termogravimetrik Analiz (TGA)

Termogravimetrik analiz (TGA) yönteminde, sıcaklık artışına karşılık numunenin kütlesindeki değişim ölçülür. Bu sıcaklık kütle eğrilerine termogram adı verilir. Kütle değişiminin olduğu herhangi bir olay TGA ile incelenebilir. Genel olarak

kütle değişiminin nedeni; su gibi uçucu bileşenlerin buharlaşması veya maddenin ayrışmasıdır. Erime gibi kütle değişimine neden olmayan faz değişimleri TGA ile incelenmez. Oksitlenmeden doğan kütle artışları da rahatlıkla incelenebilmektedir.

Bu deneyde ağırlıkları 23-25 mg civarında olan parça numuneler normal atmosfer ortamında farklı ısıtma hızlarına göre ısıtılma işlemine tabi tutuldu.

5.3 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobunun belirli alanlarda diğer mikroskoplardan üstün olduğu bazı özellikleri vardır. Bunlardan en önemlisi odak derinliğidir. Özellikle topoğrafik ayrıntıların görüntülenmesinde bu özelliklerden yararlanılır. Örneğin $\times 1000$ büyütmede optik mikroskobun odak derinliği hemen hemen $0,1 \mu\text{m}$ iken, taramalı elektron mikroskobundaki odak derinliği $30 \mu\text{m}$ dir. Optik mikroskop eleğin yalnız üst kısımlarını görüntülerken taramalı elektron mikroskobunda tüm ayrıntılar net olarak görülebilmektedir.

Taramalı elektron mikroskobu için numune hazırlama diğer elektron mikroskoplarına göre (TEM, HRTEM) oldukça kolaydır. Numunelerde aranılan başlıca özellikler vakumda bozulmamaları ve iletken olmalarıdır. Katı haldeki numuneler genellikle vakuma dayanıklı olduklarından metal gibi iletken numuneler doğrudan incelenebilir. Seramik gibi yalıtkan numuneler ise mikroskoba konmadan önce ince iletken bir tabaka ile kaplanır.

Taramalı elektron mikroskobunun diğer mikroskoplara göre zayıf kaldığı bazı alanlar da vardır. Örneğin, geçirmeli elektron mikroskobunda ayırım gücü $0,1 \text{ nm}$, büyültme ise $\times 1000000$ civarında iken taramalı elektron mikroskobunda bu 4 nm ile $\times 300000$ dir.

Bu çalışmada, taramalı elektron mikroskobu için numune şu şekilde hazırlandı. Hızlı soğutulmuş cam numuneler 830°C de uygun tavlama sonrasında optimum iletkenliği sağlamak için altın ile kaplandı. Çalışmada Topcon Co. ABT-60 model taramalı elektron mikroskobu kullanıldı. Bu elektron mikroskobun da görüntü geri-saçılan elektronlarla elde edildi. Bileşim görüntüsünde, ortalama atom numarası yüksek olan bölgeler daha kuvvetli sinyal değerine sahip olacağından daha açık, daha parlak

renkte gözüktür. Bu şekilde bölgelerin birbirine göre göreceli atom ağırlıklarını tahmin etmek mümkündür.

5.4 X-Işını Toz Difraksiyonu (XRD)

Kristaller, belirli bir yerleşim düzeni içerisinde biraraya gelen atomların meydana getirdikleri yerleşim düzeninin üç boyutlu uzayda tekrarı ile oluşur. Böyle olunca kristaller, gaz ve sıvılardan farklıdır. Çünkü gaz ve sıvılarda atomik düzenlenme periyodik değildir. Bununla beraber bütün katılar da kristal değildir; cam ve seramik gibi bazı katılar amorf ve atomları rastgele dizilmişlerdir. Gerçekte de sıvı ile amorf katı arasında fazla fark yoktur ve amorf katıya genellikle hızlı soğutulmuş sıvı gözüyle bakılır.

X-ışını difraksiyon metodu kristal yapıların ve fazların belirlenmesi için iyi bir tekniktir. Kristal olan katılarda numunenin özelliğini belirleyen keskin ve şiddetli pik gözlenirken amorf katılarda geniş pik veya pikler gözlenir.

Bu çalışmada, ısıtma işlemi görmüş numuneler agat havanında toz haline getirildi. 2:2:1:3 kompozisyonundaki numunenin sahip olduğu fazlar bilgisayar kontrollü bir Rigaku-Geigerflex difraktometresinde Cu-K α ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$) ışınması kullanılarak tespit edildi. Tarama hızı $7^\circ / \text{dk}$ olmak üzere $2\theta = 2,5^\circ$ den 60° ye kadar alındı.

5.5 Direnç Ölçümü

Isıl işleme tabi tutulmuş numunenin sıcaklığa karşı direnç ölçümleri için dc dört prob yöntemi kullanıldı. Bu metot da kontaklar gümüş boya ile yapıldı. Bu deneyde parça numunelerin yüzeyi pürüzsüz ve düzdü. Deney sırasında Lake shore DRC91-C dijital Helyum Soğutma sistemli Cti kroyonik model 22 kroyostat kullanıldı. Numune oda sıcaklığından 60 K kadar yavaşça soğutuldu. Soğutma esnasında sıcaklığa karşı direnç değişimleri bilgisayara aktarıldı.

6. DENEYSEL BULGULAR

6.1 Termal Analiz Sonuçları

Bu çalışmada, numunenin faz dönüşümleri ve erime sıcaklığı Diferansiyel Termal Analiz (DTA), kristalleşme sıcaklığı Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC) ve kütle artışı Termogravimetrik Analiz (TGA) yardımıyla belirlendi. Çalışmalar normal atmosfer ortamında yapıldı. Şimdi bunları sırasıyla inceleyelim.

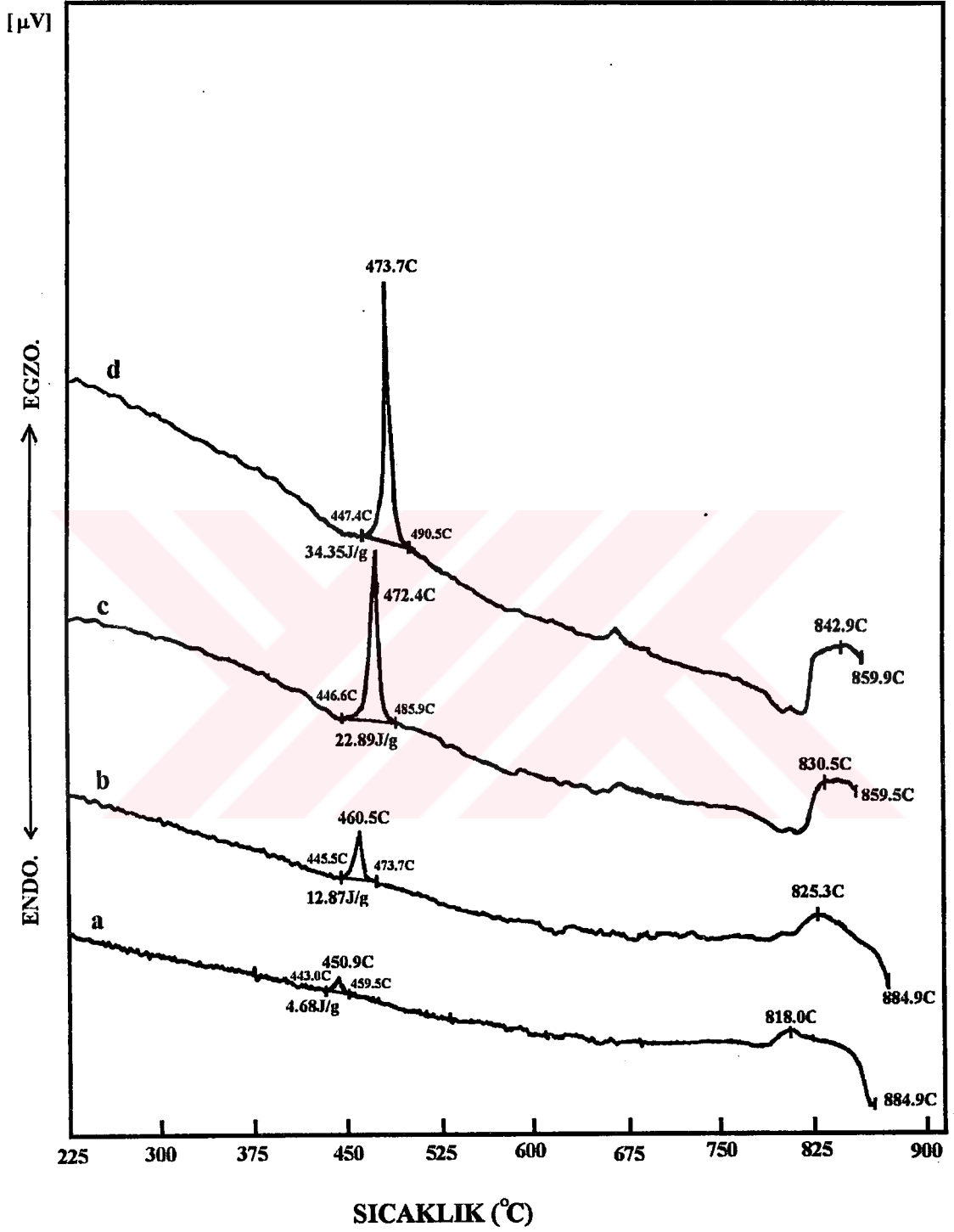
6.1.1 Diferansiyel Termal Analiz (DTA) Sonuçları

Numunelerin ısıtma hızları 5, 10, 15 ve 20 °C/dk. ve ağırlığı ise 22 mg civarında alındı. Şekil 6.1’de 2:2:1:3 kompozisyonundaki cam parça numunelerin DTA eğrileri görülmektedir. Isıtma hızı 5 °C/dak. olan parça cam numuneye ait ilk egzotermik pik 450.9 °C ‘de ortaya çıkmıştır. Bu aynı zamanda n=1 (2201) fazının ve Ca_2CuO_3 fazının oluşmasına karşılık gelmektedir. 818 °C de ortaya çıkan ikinci egzotermik pik ise n=2 fazının oluşmasını göstermektedir. DTA analizinde 884.9 °C ‘de ortaya çıkan endotermik pik numunenin erimeye başladığı sıcaklık olarak tespit edildi. İlk egzotermik pikin altında kalan kısma ilk kristalleşme entalpisi denir. DTA eğrilerinden ilk kristalleşme entalpileri hesaplandı ve Tablo 6.1 de gösterildi.

Tablo 6.1 ve Şekil 6.1 görüldüğü gibi ısıtma hızı arttıkça kristalleşme sıcaklığı, erime sıcaklığı, ilk kristalleşme entalpisi ve pikin şiddeti artmaktadır. 859.9 °C’de 2:2:1:3 numunesinin erimesinden dolayı optimum tavlama sıcaklığı 830 °C olarak tespit edildi.

Tablo 6.1 2:2:1:3 kompozisyonundaki parça numunelerin DTA sonuçları

Isıtma hızı °C/dk	Kristalleşme Sıcaklığı, T_x (°C)	Erime Sıcaklığı, T_m (°C)	İlk kristalleşme Entalpisi (J/gr)
5	450,9	884,9	4,68
10	460,5	884,9	12,87
15	472,4	859,5	22,89
20	473,7	859,9	34,35



Şekil 6.1 2:2:1:3 kompozisyonuna ait parça numunelerin a) 5 °C/dk, b) 10 °C/dk, c) 15 °C/dk, d) 20 °C/dk ısıtma hızıyla alınan DTA eğrileri

6.1.2 Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC) Sonuçları

2:2:1:3 kompozisyonunun termal özelliklerinin incelenmesi için diğer bir analiz yöntemi ise Diferansiyel Tarama Kalorimetresidir. Burada, numune ağırlıkları 30 mg civarında ve ısıtma hızları 5, 10, 15 ve 20 °C /dak olarak alındı. Şekil 6.2 de 2:2:1:3 kompozisyonundaki numunenin farklı ısıtma hızlarına göre DSC eğrileri görülmektedir. Isıtma hızı 5 °C/dak olan numuneye ait egzotermik pik 447,7 °C de ortaya çıkmıştır. Bu pik amorf numunenin kristalleşmeye başladığı sıcaklığa karşı gelmektedir. Yine bu eğride camsı geçiş sıcaklığının (T_g), 388,6 °C'de ortaya çıktığı görülmektedir.

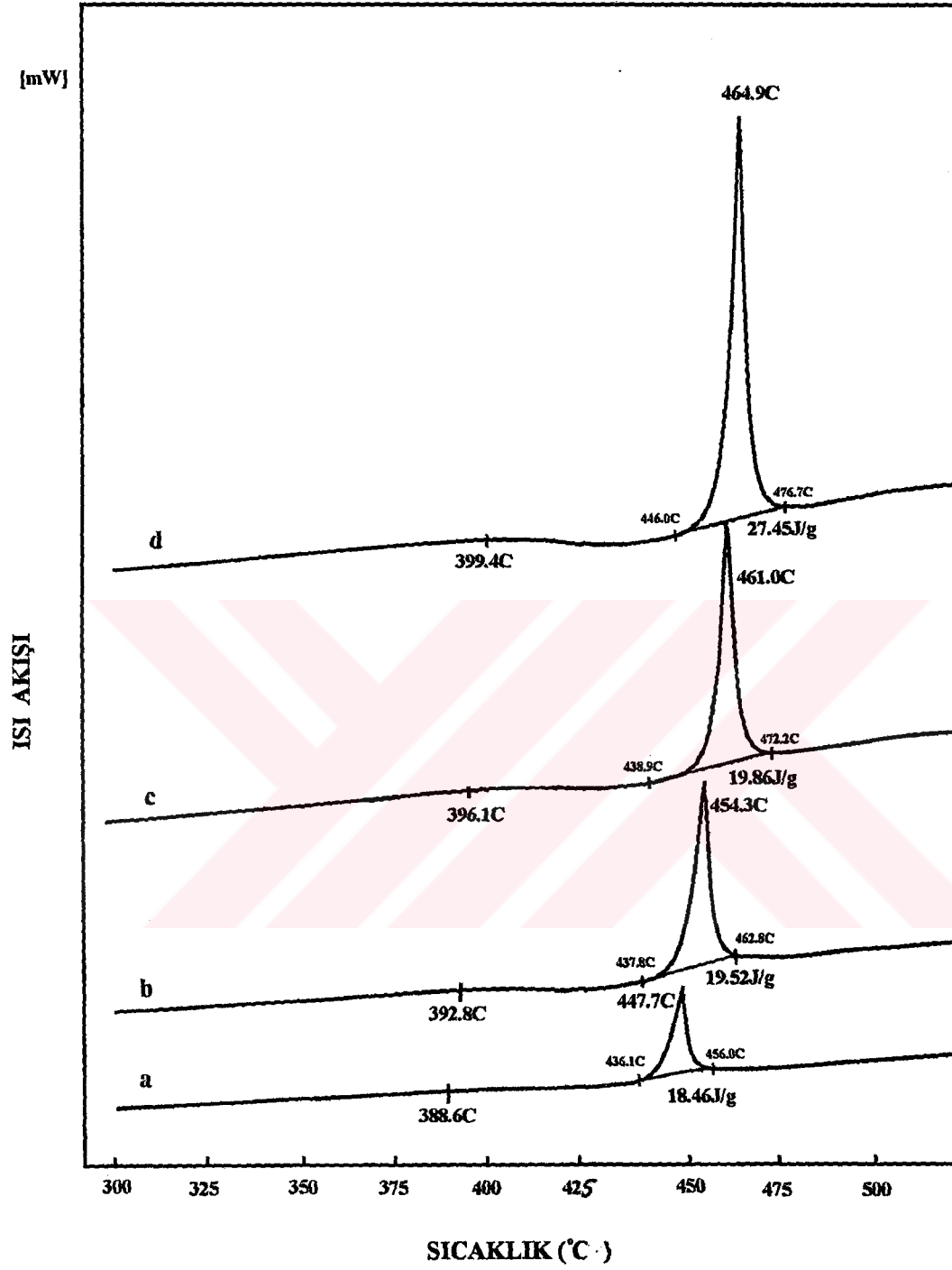
DSC eğrilerinden elde edilen camsı geçiş sıcaklığı, kristalleşme sıcaklığı ve ilk kristalleşme entalpileri Tablo 6.2 de gösterilmiştir.

DTA ölçümlerinde olduğu gibi DSC ölçümlerinde de ısıtma hızına bağlı olarak camsı geçiş sıcaklığı (T_g), kristalleşme sıcaklığı (T_x), ilk kristalleşme entalpisi ve pik şiddetleri artmıştır. Geçiş sıcaklığının ısıtma hızına bağlı olarak arttığı Şekil 6.3 de görülmektedir.

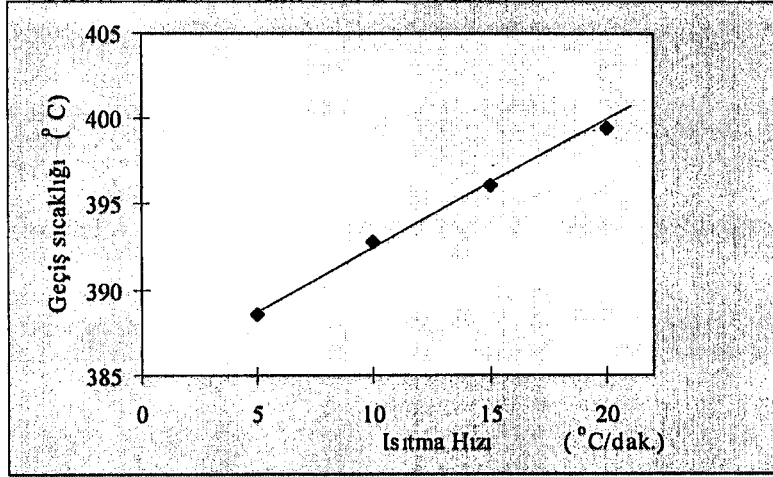
DSC de ortaya çıkan egzotermik piklere göre aktivasyon enerjisi hesaplanır. Buradaki aktivasyon enerjisi numunenin kristalleşmesi için gerekli enerji miktarıdır. Bu çalışmada da aktivasyon enerjisi 3 değişik metodla hesaplandı. Kullanılan her 3 metot Johnsen- Mehl- Avrami denklemi esas alınarak geliştirilmiştir [Avrami, 1939].

Tablo 6.2 2:2:1:3 kompozisyonundaki parça numunelerin DSC sonuçları.

Isıtma hızı °C/dk	Camsı geçiş Sıcaklığı, T_g (°C)	Kristalleşme Sıcaklığı T_x (°C)	İlk kristalleşme Entalpisi, (J/gr)
5	388,6	447,7	18,46
10	392,8	454,3	19,52
15	396,1	461,0	19,86
20	399,4	464,9	27,45



Şekil 6.2 2:2:1:3 kompozisyonuna ait parça numunelerin a) 5 °C/dk, b) 10 °C/dk, c) 15 °C/dk, d) 20 °C/dk ısıtma hızıyla alınan DSC eğrileri

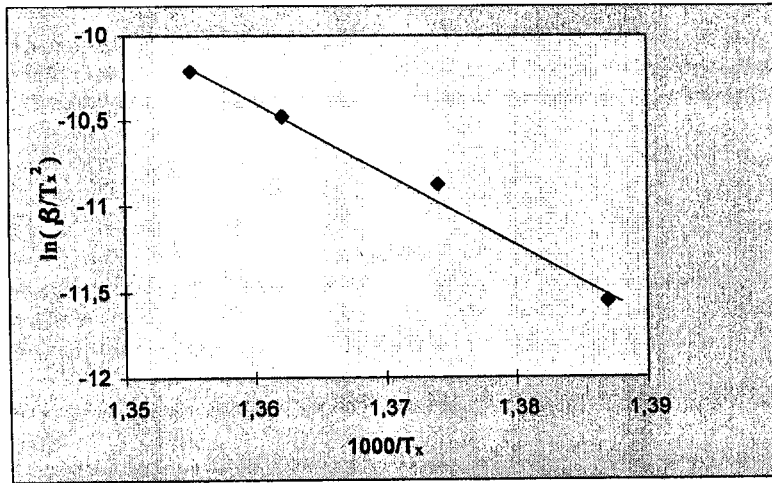


Şekil 6.3 2:2:1:3 kompozisyonunun camı geçiş sıcaklığının ısıtma hızına bağlı olarak değişimi.

Kissinger metodu ile aktivasyon enerjisi,

$$\frac{d \ln[\beta / T_x^2]}{d[1 / T_x]} = \frac{-E_a}{R} \quad 6.1$$

denklemini kullanılarak hesaplanır [Kissinger, 1956]. Burada β ısıtma hızı, T_x kristalleşme sıcaklığı, E_a Aktivasyon enerjisi ve R gaz sabitidir ($R=8.314 \text{ J/molK}$). DSC de elde edilen kristalleşme sıcaklık piklerine göre; $\ln(\beta/T_x^2)$ ' nin $1000/T_x$ ' e karşı grafiğini çizildiğinde doğrunun eğiminden aktivasyon enerjisi hesaplanır. Şekil 6.4 de Kissinger metoduna göre $\ln(\beta/T_x^2)$ ' nin $1000/T_x$ ' e karşı grafiği görülmektedir.



Şekil 6.4 Şekil 6.2'deki DSC eğrilerinden elde edilen $\ln(\beta / T_x^2)$ ' nin $1000/T_x$ ' e karşı grafiği. (Kissinger metoduna göre)

Aktivasyon enerjisinin hesaplanması için diğ er bir metot ise Takhor metodudur. Bu metoda g ore aktivasyon enerjisi,

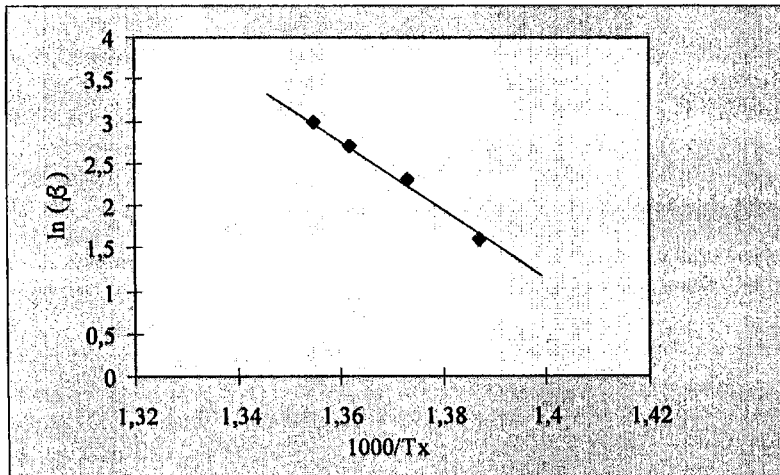
$$\frac{d \ln \beta}{d[1/T_x]} = \frac{-E_a}{R} \quad 6.2$$

denklemiyle verilir [Takhor, 1972]. Buradaki ifadeler Kissinger metoduyla aynıdır ve $\ln \beta$ 'nın $1000/T_x$ 'e karşı grafiği  izildiğinde doğrunun eğiminden Takhor metoduna g ore aktivasyon enerjisi hesaplanır.

Diğ er bir aktivasyon enerjisi hesaplama metodu ise Augis-Bennett metodudur. Bu metoda g ore aktivasyon enerjisi,

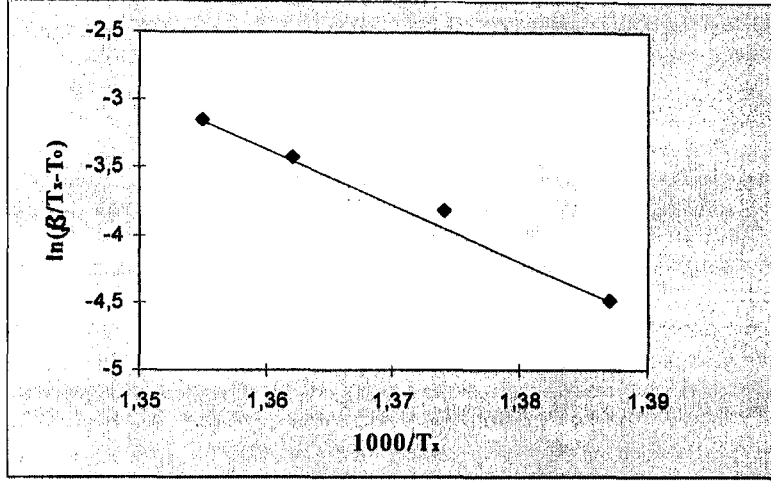
$$\ln\left[\frac{\beta}{T_x - T_0}\right] = \frac{E_a}{RT_x} + \text{Sabit} \quad 6.3$$

denklemiyle verilir [Augis-Bennett, 1978]. Burada T_0 mutlak sıcaklıktır. Diğ erlerinde olduğu gibi $\ln(\beta/T_x - T_0)$ 'in $1000/T_x$ 'e karşı grafiğinden elde edilen doğrunun eğiminden aktivasyon enerjisi hesaplanır.



şekil 6.5 şekil 6.2 deki DSC eğrilerinden elde edilen $\ln \beta$ 'nın $1000/T_x$ 'e karşı grafiği. (Takhor metoduna g ore)

Kissinger, Takhor ve Augis-Bennett metotlarına göre hesaplanan aktivasyon enerjileri Tablo 6.3 de verilmiştir.



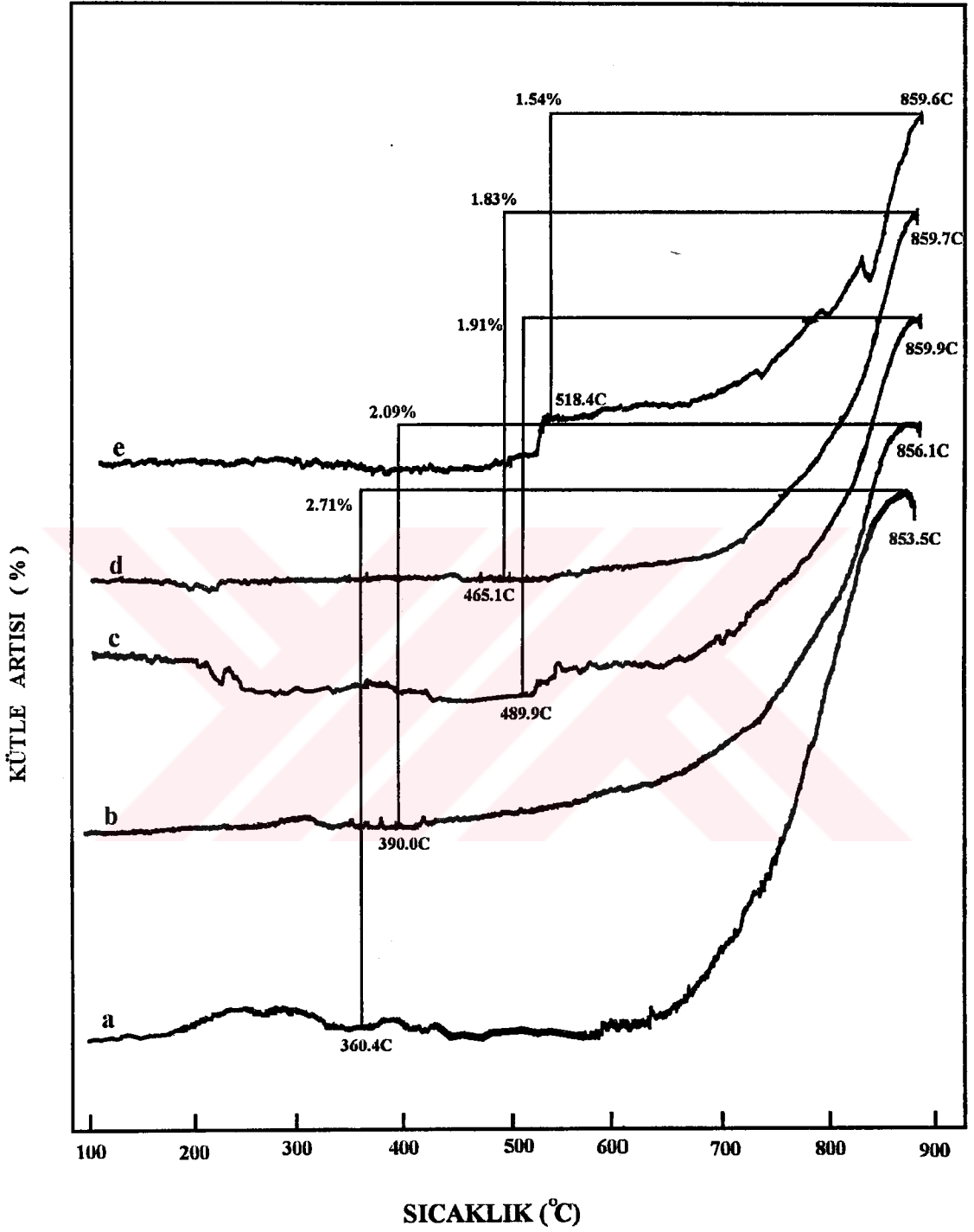
Şekil 6.6 Şekil 6.2'deki DSC eğrilerinden elde edilen $\ln(\beta / T_x - T_0)$ 'ın $1000/T_x$ 'e karşı grafiği. (Augis-Bennett metoduna göre)

Tablo 6.3 Aktivasyon enerji değerleri

Metot	Aktivasyon Enerjisi (KJ/mol)
Kissinger	348,14
Takhor	360,10
Augis-Bennett	350,22

6.1.3 Termogravimetrik Analiz (TGA) Sonuçları

Bu çalışmada 2:2:1:3 kompozisyonundaki numunelerin ağırlığı 24 mg ve ısıtma hızları da 5, 10, 15, 20 ve 25 °C/dak olarak alındı. TGA eğrileri Şekil 6.7'de gösterilmiştir. Diğer ölçümlerde olduğu gibi TGA ölçümleri normal atmosferde yapılmıştır. Isıtma hızı 5 °C/dak olan numunenin kütle artışı % 2,71 dir. Kütlenin artmasının nedeni ısıtma işlemi süresince numunenin oksitlenmesidir. Numune 360,4 °C'de oksijen almaya başlamış, oksijen alınma işlemi 853,5 °C'de tamamlanmıştır. Şekil 6.7'ye bakıldığında ısıtma hızının artmasıyla numunenin kütle artış hızı azalmıştır.



Şekil 6.7 2:2:1:3 kompozisyonuna ait parça numunelerinin a) 5 °C/dk, b) 10 °C/dk, c) 15 °C/dk, d) 20 °C/dk, e) 25 °C/dk ısıtma hızıyla alınan TGA eğrileri

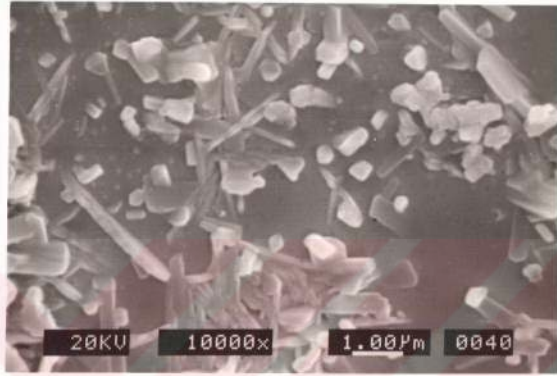
6.2 Taramalı Elektron Mikroskobu Sonuçları

Bu çalışmada, 830 °C de farklı sürelerde ısıtılma işleminden geçmiş numunelerin mikroyapıları Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) yardımıyla belirlendi.

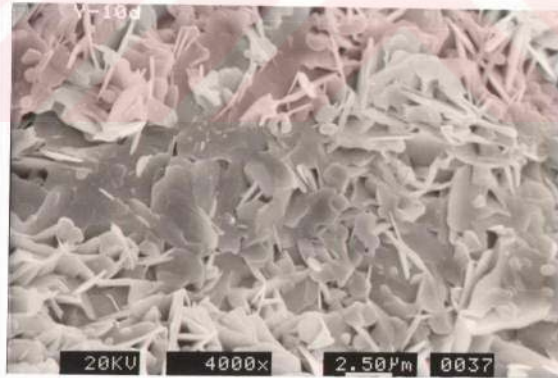
Hızlı soğutulmuş $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_3\text{O}_x$ kompozisyonundaki cam numunenin Şekil 6.8 de görülen SEM fotoğrafında hiç bir kristalin olmaması numunenin amorf yapıda olduğuna işaret eder. Bu numuneler farklı sürelerde ısıtılma işlemine tabi tutularak açık havada ve fırın içinde soğumaya bırakıldı. Şekil 6.9a ve b' de 830 °C de 10 dakika ısıtılma işlemi gördükten sonra sırasıyla açık havada ve fırın içinde soğumaya bırakılmış numunelerin SEM fotoğrafları görülmektedir. Burada koyu gri kısımlar ana matrikse karşı gelmektedir. Isıl işlem süresinin kısa olması nedeniyle kristaller küçüktür. Fırın içinde soğumaya bırakılmış numunede, açık havada soğumaya bırakılmış numuneye oranla daha fazla kristalleşmeler olmuştur. Isıl işlem süresinin 2 saate çıkarılmasıyla numunede kristaller artmıştır (Şekil 6.10). SEM fotoğrafından görüldüğü gibi düzenli bir kristalleşme yoktur.



Şekil 6.8 Hızlı katılaştırılmış 2:2:1:3 kompozisyonundaki cam numunenin SEM fotoğrafı



(a)

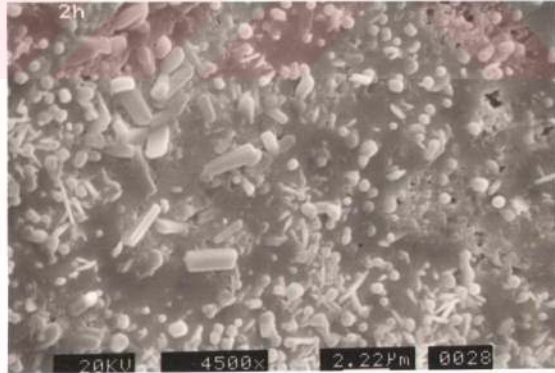


(b)

Şekil 6.9 830 °C de 10 dakika tavlandıktan sonra a) açık havada, b) fırın içinde soğumaya bırakılmış numunenin SEM fotoğrafları

Şekil 6.11a' da 830 °C de 24 saat ısıtılma işlemi gördükten sonra açık havada soğumaya bırakılmış numunenin SEM fotoğrafı görülmektedir. Bu ısıtılma işlemi süresinde numune tamamen kristalleşmiş ve amorf matris ortadan kalkmıştır. Burada plaka ve iğne şeklinde kristaller çıkmıştır. Numuneyi aynı ısıtılma işlemi süresinde, fırın içinde soğumaya bıraktığımızda kristallerin büyüklükleri artmıştır (Şekil 6.11b). Şekil 6.12 a ve b de görülen fotoğraflar, Şekil 6.11 a ve b ile hemen hemen aynıdır. Burada, ısıtılma işlemi süresinin 49 saate çıkarılmasıyla iğne şeklindeki kristallerin çoğu yaprak veya plaka şekline dönüşmüştür.

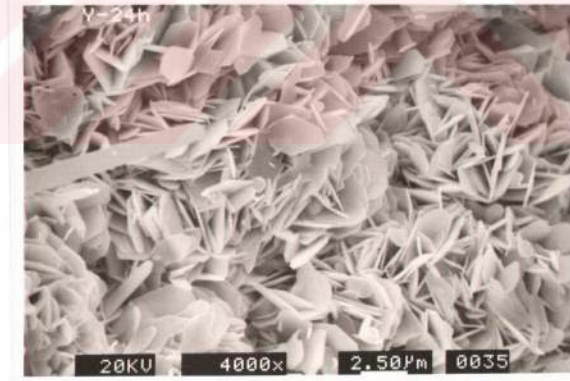
Şekil 6.12a'daki beyaz iğne şeklindeki kristalin $n=2$ fazına ait olduğu EDS analizi ile belirlendi (Şekil 6.13). Burada 2.64 keV da ortaya çıkan pik, numune altın ile kaplandığından dolayı çıkmıştır.



Şekil 6.10 830 °C de 2 saat ısıtılma işlemi tabi tutulmuş numunenin SEM fotoğrafı

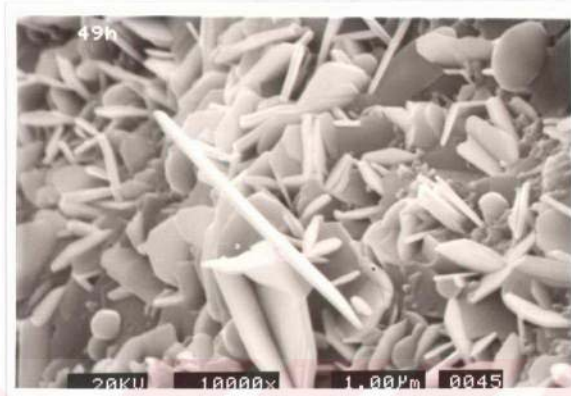


(a)

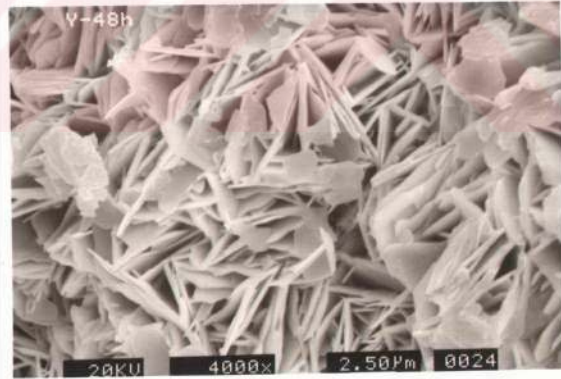


(b)

Şekil 6.11 830 °C de 24 saat tavlandıktan sonra a) açık havada, b) fırın içinde soğutulmuş numunenin yüzeyinde oluşan kristallerin SEM fotoğrafları

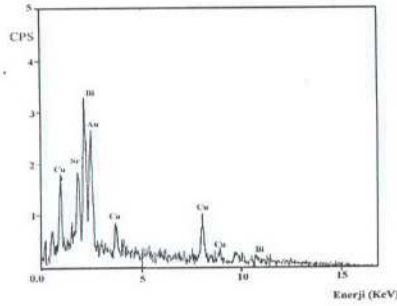


(a)



(b)

Şekil 6.12 830 °C de 49 saat tavlandıktan sonra **a)** açık havada, **b)** fırın içinde soğutulmuş numunelerin SEM fotoğrafları



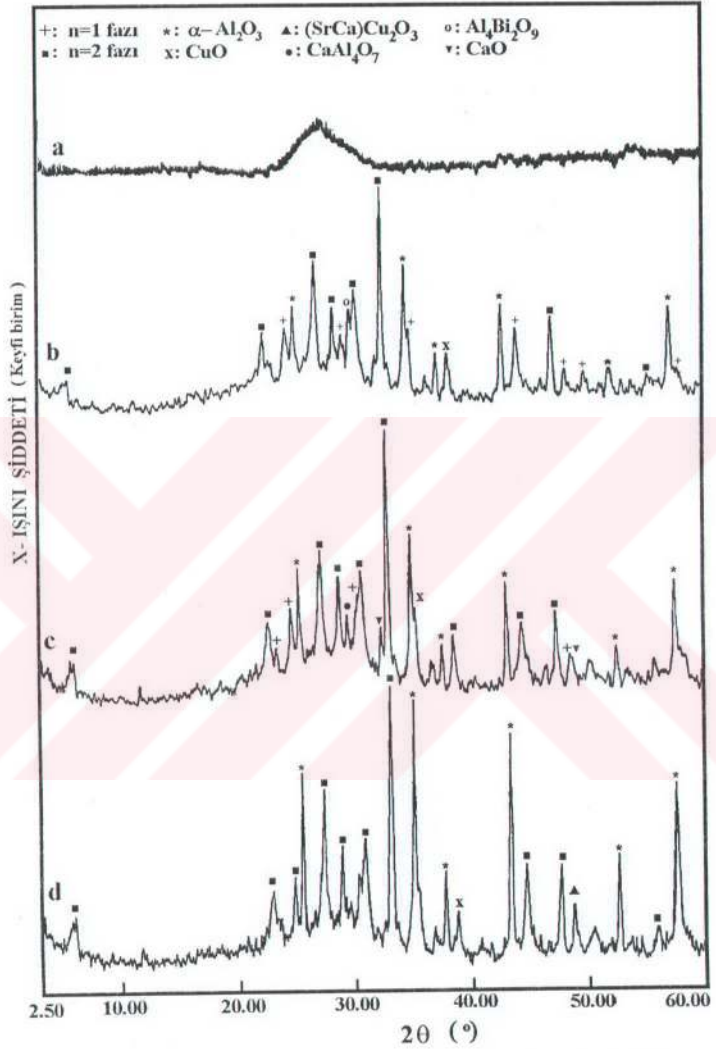
Şekil 6.13 Şekil 6.12.a'daki iğne şeklindeki kristalden alınan EDS spektrumu

6.3 X-Işını Toz Difraksiyonu Sonuçları

Hızlı katılaştırma metodu kullanılarak hazırlanan 2:2:1:3 kompozisyonlu numunenin sahip olduğu fazları belirlemek için, oda sıcaklığında Cu-K α ışınımı kullanılarak x-ışını difraksiyon analizi yapıldı. Şekil 6.14a' da görüldüğü gibi $2\theta = 30^\circ$ civarında geniş alana yayılmış tepenin çıkması ve yanında hiçbir pikin gözlenmemesi numunenin amorf yapıda olduğunu gösterir [Komatsu vd.,1988]. Şekil 6.14 b, c ve d' de sırasıyla 830 °C de 8, 12 ve 72 saat ısıtım işlem görmüş ve açık havada soğumaya bırakılmış numunelerin XRD difraktogramları gösterilmiştir. Bragg bağıntısı kullanılarak bu piklerin hangi fazın hangi düzlemlerine karşı geldiği, gözlenen 2θ değerlerinden hesaplandı.

Şekil 6.14 de görüldüğü gibi tavlama süresinin artmasıyla pikler keskinleşmiş ve şiddetleri artmıştır. Amorf yapıdan ilk olarak $n = 1$ fazı oluşmuş ve daha sonra yüksek sıcaklıkta (830 °C) ısıtım işlem görmüş numunede $n = 1$ fazının yerine $n = 2$ fazı oluşmaya başlamıştır. 8 saat ısıtım işlem görmüş numunede $n = 2$ fazı $n = 1$ fazına göre daha baskındır. 72 saat ısıtım işlem görmüş numunede ise $n = 1$ fazına rastlanmamıştır.

Burada, $2\theta = 5.80^\circ$ de (002) düzleminde ait pikin meydana gelmesi $n = 2$ fazının ortaya çıktığı anlamına gelmektedir. Bu sonuçlar Şekil 6.1 de gösterilen DTA eğrileriyle uyum içindedir. Ayrıca, burada bazı safsızlık pikleri çıkmıştır. Bunlar CaAl₄O₇, CaO, α -Al₂O₃, CuO, Al₄Bi₂O₉ ve (SrCa)Cu₂O₃ bileşiklerine aittir. Yapılan analizler sonucunda $n = 1$ ve $n = 2$ fazlarına ait tetragonal örgü parametreleri,



Şekil 6.14 2:2:1:3 kompozisyonuna ait a) Hızlı katılaştırılmış; hızlı katılaştırmadan sonra 830 °C'de b) 8 saat, c) 12 saat, d) 72 saat ısıtıl işlem görmüş numunelerin XRD difraktogramları

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a} + \frac{l^2}{c}$$

denklemleri kullanılarak sırasıyla $a=b= 3.79 \text{ \AA}$, $c= 24 \text{ \AA}$ ve $a=b= 3.82 \text{ \AA}$, $c = 30.66 \text{ \AA}$ olarak hesaplandı . Bu kompozisyonda $n = 3$ fazına rastlanmamıştır. $n = 1$ ve $n = 2$ fazına ait bu parametreler diğer kaynaklarla uyum içindedir [Tarascon vd., 1988; Shi vd., 1989]. Tablo 6.4, 6.5 ve 6.6 da sırasıyla 8, 12 ve 72 saat ısıtılma işlemi görmüş numunelerin d , 2θ ve (hkl) değerleri verilmektedir.

Tablo 6.4 830 °C de 8 saat ısıtılma işlemi görmüş numunenin Şekil 6.14b’de verilen difraktogramdan elde edilen d , 2θ ve (hkl) değerleri

$d(\text{\AA})$	2θ	(hkl)
15,019	5,879	002
3,980	22,90	100
3,584	24,82	102
3,247	27,44	105
3,079	28,98	106
3,005	29,70	105
2,992	30,83	107
2,704	33,10	110
2,523	35,55	113
2,031	44,57	115
1,909	47,59	200
1,866	48,20	201
1,808	50,43	204
1,649	55,69	215
1,582	58,27	215

Tablo 6.5 830 °C de 12 saat ısıtım işlem görmüş numunenin Şekil 6.14c'de verilen difraktogramdan elde edilen d, 2θ ve (hkl) değerleri

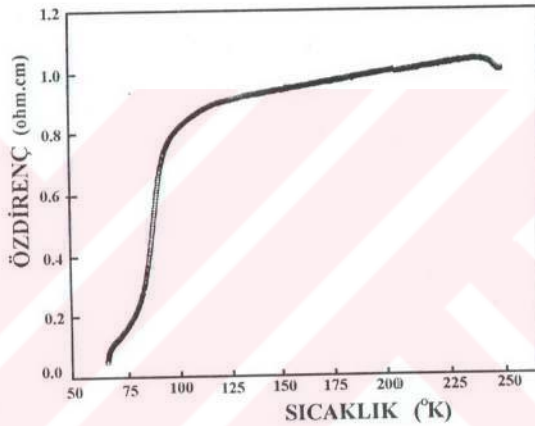
d(Å)	2θ	(hkl)
15,330	5,76	002
3,850	22,85	008
3,789	23,58	100
3,589	24,84	102
3,245	27,46	105
3,066	29,00	0010
2,976	30,10	105
2,880	30,93	107
2,702	33,12	108
2,315	38,95	117
2,028	44,62	1010
2,002	45,16	118
1,916	47,16	200

Tablo 6.6 830 °C de 72 saat ısıtım işlem görmüş numunenin Şekil 6.14d'de verilen difraktogramdan elde edilen d, 2θ ve (hkl) değerleri

d(Å)	2θ	(hkl)
14,820	6,04	002
3,990	22,26	100
3,578	24,85	103
3,247	27,44	105
3,078	28,98	106
2,891	30,90	107
2,702	33,12	110
2,030	44,59	1110
1,911	47,56	200
1,646	55,72	215

6.4 Direnç Ölçüm Sonucu

Direnç ölçümü standart dc- 4 prob metodu ile yapıldı. Ölçüm yapılırken problar arasındaki uzaklık eşit ve probların yerleşeceği yüzeyin düz olmasına dikkat edildi. Kontaklar küçük dirence sahip gümüş pasta kullanılarak yapıldı. 830 °C de 72 saat ısıtıl işleminden geçirilmiş numunenin direnç ölçüm sonucu Şekil 6.15 de gösterilmiştir. Direnç - sıcaklık eğrisinden görüldüğü gibi, süperiletkenlik geçiş sıcaklığı 98 K de başlamış ve 68 K de sona ermiştir.



Şekil 6.15 2:2:1:3 kompozisyonundaki numunenin 830 °C de 72 saat ısıtıl işleminden geçmesi sonucu elde edilen ρ - T eğrisi

7. SONUÇ VE TARTIŞMA

Üzerinde yaygın bir şekilde çalışılan BSCCO sisteminde $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_3\text{O}_x$ (2:2:1:3) kompozisyonu sıvı halden hızlı katılaştırma yöntemi kullanılarak cam numuneler şeklinde elde edildi. Bu kompozisyon hazırlanırken % 99,99 oranında saf toz numuneler kullanıldı. Daha sonra bu cam numuneler 830 °C sıcaklıkta farklı sürelerde ısıtılma işlemlere tabi tutularak cam-seramik süperiletken numuneler elde edildi. Numunelerin DTA, DSC, TGA, SEM, XRD ve direnç ölçümünden elde edilen sonuçları literatürle karşılaştırıldı.

Şekil 6.1 deki DTA eğrilerinde 5,10,15 ve 20 °C/dak ısıtma hızlarına bağlı olarak sırasıyla 450.9, 460.5, 472.4 ve 473.7 °C de çıkan ilk egzotermik pikler kristalleşme sıcaklığını göstermektedir. Isıtma hızı 5 °C/dak olan numune, 450.9 °C de 4.68 J/g ılık bir enerji vererek literatürle uygun bir şekilde amorf fazdan n=1 fazına dönüşmüştür [Nassau vd., 1989; Matheis vd., 1993; Park vd., 1993]. 818.0, 825.3, 830.5 ve 842.9 °C de ortaya çıkan ikinci egzotermik pikler n=2 fazına karşılık gelmektedir. Bu sıcaklıklar da BSCCO yapısına sahip bileşikler ile uyum içindedir [Nassau vd., 1989]. DTA eğrilerine dikkat edilirse, ısıtma hızının artması sonucu piklerin şiddetleri ve piklerin oluşum sıcaklıkları artmıştır. 4 eğride de 860.0°C civarında ortaya çıkan endotermik pikler, numunelerin bu sıcaklıkta erimeye başladığı şeklinde yorumlanabilir. [Nassau vd., 1989; Matheis vd., 1993; Zheng vd., 1988].

DTA eğrilerinde olduğu gibi DSC eğrilerinde de ısıtma hızlarına bağlı olarak kristalleşme pik sıcaklıklarının yerleri değişmiştir. Isıtma hızı 5 °C/dak olan numunede diğerlerine göre daha önce kristalleşme olmaktadır.

DSC eğrilerindeki farklı ısıtma hızları kullanılarak elde edilen kristalleşme sıcaklığından, farklı hesaplama teknikleri kullanılarak aktivasyon enerjisi hesaplandı. Aktivasyon enerjileri Kissinger, Augis-Bennet ve Takhor metotları kullanılarak (Şekil 6.4, Şekil 6.6, Şekil 6.5) sırasıyla 348.14 kJ/mol, 350.22 kJ/mol ve 360.10 kJ/mol olarak hesaplandı. Ortalama aktivasyon enerji ise 352.82 kJ/mol olarak bulundu. Hesaplanan enerjiler literatürle uyum içindedir [Matheis vd., 1993; Balcı Y., 1997]. Aktivasyon enerjisinin büyük olması, ilgili fazın daha kararlı bir faz olduğu şeklinde yorumlanmaktadır [Mahedevan, 1986].

Termogravimetrik analiz ölçümlerinden, ısıtma hızına bağlı olarak kütle artışının meydana geldiği gözlenmiştir. Kütle artışının nedeni, kompozisyon içinde oksijen almaya meyilli elementlerin mevcut olmasıdır. Şekil 6.4a daki eğrinin elde edildiği (ısıtma hızı 5 °C/dak) numunenin kütle artışının en fazla olmasının nedeni oksijen ile temasının fazla olmasıdır. Hemen hemen bütün TGA eğrilerinde gözlenen ortak olay ise en hızlı oksijen soğurmasının 780.0°C de meydana gelmesidir.

Elde edilen numunelerin taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile sonuçları karşılaştırılırsa; 2:2:1:3 kompozisyonundaki ve ısıtma işlemine tabi tutulmamış cam numunenin Şekil 6.8 de gösterilen SEM fotoğrafında hiçbir kristalin gözlenmemesi numunenin amorf yapıda olduğuna işaret eder. Bu sonuç Şekil 6.14 a daki XRD difraktogramı ile uyum içindedir. Kısa süreli ısıtma işleminden geçirilmiş numunelerin, Şekil 6.9 a ve b daki SEM fotoğraflarında görüldüğü gibi amorf matris fazlarıdır ve yüzeyde homojen olmayan çekirdeklenme oluşmuştur. Isıtma işlem süresinin artması sonucu kristaller büyümüş ve süperiletkenlikten sorumlu n=2 fazına ait kristallere dönüşmüştür [Hirose vd., 1992]. Bu kristaller yaprak veya plaka şeklinde ve c eksenine doğru yönelmişlerdir. c eksenindeki yönelme XRD analiziyle doğrulanmaktadır. Bazı araştırmacılar, BSCCO sistemindeki cam parça numunelerin yüksek sıcaklıkta ısıtma işleminden geçirildikten sonra böyle kristallerin oluştuğunu gözlemişlerdir [Matsubara vd., 1989; Zhang vd., 1993; Hirose vd., 1992; Danusantoso ve Chaki, 1991].

2:2:1:3 numunesinin sahip olduğu fazları belirlemek için oda sıcaklığında Cu-K_α ışınımı kullanılarak X-ışınları difraksiyon analizi yapıldı. Şekil 6.14 a da görüldüğü gibi 2θ = 30 ° civarında yayılmış bir tepenin varlığı amorf yapının tipik bir özelliğidir [Zheng ve Mackenzie, 1988; Hirose vd., 1992; Komatsu vd., 1990; Park vd., 1993]. Isıtma işlem süresinin kristalleşmeye etkisini belirlemek için numune farklı sürelerle 830 °C de tavlandı. Amorf yapıdan ilk olarak n=1 oluşmuştur. Tavlama süresinin artması sonucu n=1 fazına kalsiyum ve bakırın difüzyonuyla n=2 fazı ortaya çıkmıştır [Balci Y., 1997]. Bunun en belirgin göstergesi, 2θ = 5,7 ° de ortaya çıkan ilk pikin bu faza ait olmasıdır [Hazen vd., 1988; Bansal N., 1990; Zheng vd., 1988]. Difraktogram desenine dikkat edilirse tavlama süresinin artmasıyla pik şiddetleri artmış ve n=2 fazı, n=1 fazına göre daha baskın olmuştur. Farklı fazlara ait piklerin birbirinden net bir şekilde ayrılması,

numunenin iyi kristalleştiği anlamına gelir [Cullity 1978]. $n=1$ ve $n=2$ fazlarına ait tetragonal birim hücre parametreleri sırasıyla $a=b=3.79 \text{ Å}$, $c=24 \text{ Å}$ ve $a=b=3.81 \text{ Å}$, $c=30.66 \text{ Å}$ olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar kaynaklarla uyum içindedir [Shi vd., 1989; Shi vd., 1988; Tarascon, 1988]. XRD desenlerinde $n=3$ fazına rastlanmamıştır. Sonuç olarak, cam-seramik süperiletkenlerinin mikroyapılarının ısıtılma süresine bağılı olarak kontrolü mümkündür.

DC-4 prob metodu ile yapılan ölçümden elde direnç-sıcaklık eğrisine göre numune 98K de süperiletken duruma geçmeye başlamış ve bu geçiş 68K de tamamlanmıştır (Şekil 6.15). Başlangıcı $T_c(b)$ ve tamamlanışı da $T_c(0)$ ile gösterilen bu sıcaklık aralığının 30K gibi düşük değere sahip olmasının, numunenin yüksek saflıkta ve homojen olmasından kaynaklandığı sonucuna varılmıştır [Balcı Y. 1997].

KAYNAKLAR

AOKI, A., (1990), Preparation of High-Quality Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O Oxide Precursor by The Citrate Gel Process, Jpn. J. of Appl. Physics, 29, L270-L272

AUGIS, J.A. ve BENNETT, J.D., (1978), Calculation of the Avrami Parameters for Heterogeneous Solid State Reactions Using a Modification of the Kissinger Method, J. Thermal Anal., 13, 2, 283-292

AVRAMI, M., (1939), Kinetics of Phase Changes, 1. General Theory, J. Chem. Phys., 7, 12, 1103-1112

BANSAL, P.N., (1990), Superconducting $\text{Bi}_{1.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Ceramics by Rapid Melt Quenching and Glass Crystallisation, J. Appl. Phys., 68, 1143-1150

BALCI, Y., (1997), Cam-Seramik Süperiletkenlerin Kristalleşme Kinetikleri ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ

BEDNORZ, J.G. ve MULLER, K.A., (1986), Possible High- T_c Superconductivity the Ba-La-Cu-O System, Z. Phys. B, 64, 89

CULLITY, B.D., (1978) Elements of X-Ray Diffraction, Second Edition, Addison-Wesley Publishing Company Inc. India

DANUSANTOSO, J. ve CHAKI, T.K., (1991) Kinetics of Growth of 2212 Phase in Melt Quenched $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$, Supercond. Sci. Tech., 4, 509-519

DIAMOND, F. (1953), The Story of Glass, New York

DIMESSO, L., MATSUBARA, I., OGURA T., FUNAHASHI, R., YAMASHITA H., ve TAMPIERI A., (1994), Preparation and Characterization of the Ga Doped Bi-Sr-Ca-Cu-O System, *Physica C*, 227, 291-299

GAO, L., XUE, Y. Y. , CHEN, F., XIONG, Q., MENG, R.L., RAMISEN, D. ve CHU, C.W., (1994), Superconductivity up to 164 K in $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{M-1}\text{Cu}_M\text{O}_{2M+2+\delta}$ ($M=1,2$ and 3) under Quasihydrostatic Pressure, *Phys. Rev. B*, 50, 4240-4263

HAZEN , R.M., PRENITT, C.T, ANGEL, R.J., ROSS, N.L., FINGER, L.W., NADIACOS, C.G., VEBLEN, D.R., HEANEG, P.J., HOR, P.H., MENG, K.L., SUN, Y.Y., WANG, Y.Q., XUE, Y.Y., HUANG, Z.L., GAO, L., BECHTOLD, J.ve CHU, C.W., (1988), Superconductivity in the Very High BiSrCaCuO System and Phase Identification., *Phys. Rev. Letters*, 60, 1174-1177

HIROSE, C., KOMATSU, T., SATO, R. ve MATSUITA, K., (1992), Microstructure of Superconducting $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ Glass-Ceramic Fibres *J. of Mater. Sci. Lett.*, 11, 1146

HORIUCHI, S., SHODA, K., WU, X.J., NOZAKI, H. ve TASUTSUMI, M., (1989), Phase Transition in Bi-based Superconductivity Oxides Examined by HRTM, *Physica C*, 168, 205-215

KHAN, M.N., ve VL HAQ, A., (1996), Amorphous Superconducting Transformation in Bismuth-base High- T_c Superconducting Rods, *J. of Mater. Eng. and Performance*, 5, 446-451

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

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

KITTEL, C., (1976) Introduction to solid state Physics, John Wiley and Sons, United States.

KOCABAŞ, K. ve KAZANCI, N. (1996) Superconductivity in Ag-added Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O System, Tr. J. of Physics, 20, 490-492

KOMATSU, T., HIROSE, C., OHKI, T., SATO, R. ve MATSUSITA, K., (1990), Preparation of Ag-coated Superconducting $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ Glass-Ceramic Fibres, Appl. Phys. Lett., 57, 183-185

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

LIFTSHITS ve PITAEVSKI (1980) Statistical Physics, Pergamon press, New York

LU ZHANG, LIU, J.Z., LAN, M.D., KLAVINS, P. ve SHELTON, R. N., (1993), Crystal Growth and Superconductivity of $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$, J. of Crystal Growth, 128, 734-737

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

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

MAQSOOD A., MAQSOOD M., RWAN. M.S. ve ANINN., (1991), Appropriate Thermal Procedure for the Preparation of High- T_c Phase of $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ Superconductor, *J. of Mater. Sci.*, 26, 4893-4896

MASAHIRO, T., SHINZO, T., NOBORU, T., ve TSUTOMU, M., (1990), Temperation-time-Transformation Diagrams for Crystallization Process of Rapidly Quenched Bi-Pb-Ca-Sr-Cu-O Glasses *Appl. Phys. Lett.*, 57, 195-197

MATHEIS, D.P., MISTURE. S.T. ve SNYDER, R.L., (1993), Phase Formation and Growth Mechanism in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ Glass Ceramic, *Physica C*, 207, 134-142

MATSUBARA I., KAGEYAMA H., TANIGAWA H., OGURAT., YAMASHITA H., ve KAWAI T., (1989), Preparation of Fibrous Bi-Sr-Ca-Cu-O Crystals and Their Superconducting Properties in a Bending State, *Jpn. J. of Appl. Phys.*, 28, 1121-1124

NASSAU, K., MILLER, A.E. ve GYGORY, E.M., (1989) Crystallisation of a Rapidly Quenched High- T_c Bi-Containing Glass Composition, *Mat. Res. Bull.*, 24, 711-716

NKUM R. K., (1996), Effect of Inhomogeneity on the Transition to Zero Resistivity of Sn-Doped Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O Tr. *J. of Physics*, 20, 484-489

PARK, J.H., HAHN, T. S. ve CHOI, S.S., (1993), Superconducting Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O Fibres Drawn from Melt-Quenched glasses, *J. of Mater. Sci. Let.*, 12, 640-642

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

RAMESH R., BAGLEY B.G., TARACON J.M., GREEN. S.M., RUDEE M.L ve LUO H.L., (1990), Grain Boundaries and Defects in Superconducting BiSrCaCuO system, *J. of Appl. Phys.*, 67, 379-386

ROJEK, A., WASILEWSKA, G., BOHDZIEWICZ, A., CENDLEWSKA, B. ve TROJNAR E., (1991), 115 K Superconductivity of Bi(Pb/Sb)-Sr-Ca-Cu-O Thick Films, *Physica C*, 183, 130-134

ROSE-INNES, A.C. ve RHEDERICK, E.H., (1982) Introduction to Superconductivity, Pergamon Press, New York

SHI, D., TANG, M., VANDERVOORT, K.ve CLAUS, K., (1989), Formation of the 110K Superconducting Phase via the Amorphous State in the BiSrCaCuO System, *Phys. Rev. B*, 39, 9091-9098

SHI, D., BLANK, M., HINKS, D.G., MITCHELL, A.W., VANDERVOORT, K. ve CLAUS, H., (1988), 100K Superconductivity in Crystallised BiSrCaCuO Glasses, *Physica C*, 156, 822-826

SUBRAMANIAN M.A., TORARDI C.C., CALABRESE J.C., GOPALAKRISHNAN J., MORRISSEY K.J., ASKEW J.R., FLIPPEN R.B., CHOWDHRY U. ve SCEIGHT A.W., (1988), A New High-Temperature Superconductor: $\text{Bi}_2\text{Sr}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ *Science*, 239, 1015-1017

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

TARASCON, J.M., LE PAGE, Y., BARBOUX, P., BODEY, B.G., GREENE, L.E., MCKINNON, W.R., HULL, G.W., GROUND, M. ve HWANG, D.M., (1988), Crystal Structure and Physical Properties of the Superconducting Phase $\text{Bi}_4(\text{SrCa})_6\text{Cu}_4\text{O}_{16+x}$, *Phys. Rev. B*, 37, 9382-9388

WU, M.K., ASHEBURN, J.R., TORNG, C.J., HOR, P.H., MENG, R.L., GAO, L., HUANG, J., WANG, Y.Q. ve CHU, C.W., (1987), Superconductivity at 95 K in a

New Mixed Phase YBaCuO Compound and Ambient Pressure, Phys. Rev. Lett., 58, 908-1002

YAKINCI, E., AKSOY, İ. ve CEYLAN, M., (1996), Synthesis of Melt-Quenched $\text{Bi}_{1.7}\text{V}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\gamma}$ Superconducting Glass-Ceramics, J. of. Mater. Science, 22, 2461

YAKINCI, E., ULUG, B., ULUG, A. ve MISIRLI, Z., (1994), Development and Characterisation of the High- T_c Phases in BiSrCaCuO Glass-Ceramic System, Tr. J. of Phys., 29, 10, 1057-1067

ZHENG, H. ve MACKENZIE, J.D., (1988), $\text{Bi}_4\text{Sr}_3\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{16}$ Glass and Superconducting Glass-Ceramic, Physical Rev. B, 38, 7166-7168