

55384

**YBa₂Cu₃O_{7-x}' İN OKSİJEN STOKİYOMETRİSİNİN
KATI HAL ELEKTROKİMYASAL
YÖNTEMLE TAYİNİ**

**A SOLID STATE ELECTROCHEMICAL
METHOD FOR OXYGEN
STOICHIOMETRY DETERMINATION
IN YBa₂Cu₃O_{7-x}**

H.ERAY BERTİZLİOĞLU

Hacettepe Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetmeliğinin
Fizik Anabilim Dalı İçin Öngördüğü
YÜKSEK MÜHENDİSLİK TEZİ
olarak hazırlanmıştır.

1996

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğüne

Bu çalışma jürimiz tarafından FİZİK ANABİLİM DALI'nda
YÜKSEK MÜHENDİSLİK TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Başkan :.....*Tezer Fırat*.....
Prof. Dr. Tezer Fırat

Üye :.....*Acar Işın*.....
Prof. Dr. Acar Işın

Üye :.....*Necdet Baştürk*.....
Doç. Dr. Necdet Baştürk

ONAY

Bu tez/...../19.... tarihinde Enstitü Yönetim Kurulunca
belirlenen yukarıdaki jüri üyeleri tarafından kabul edilmiştir.

Gültekin Günay

20./09./1996

Prof. Dr. Gültekin GÜNAY
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

ÖZET

Bu çalışmada, elektrokimyasal bir pil oluşturuldu ve 550° C ile 600° C sıcaklık aralığında yığın YBCO örnek için oksijen difüzyonu incelendi.

Elektrokimyasal pil, yığın YBCO örnek, YSZ ve referans maddesi olan oksijen gazından meydana gelmektedir. YSZ, % 15 mol Y_2O_3 içeren zirkonyadan oluşan bir katı çözeltilidir. Yüksek iyonik iletkenliğe sahip bu malzeme katı elektrolit olarak kullanılmıştır. YBCO örnek katihal tepkimesiyle hazırlandı. Difüzyon deneyleri helyum gazı ortamında yapıldı.

YBCO ve oksijen gazı referansına uygulanan sabit gerilimle örnek içine ve örnekten dışarı oksijen difüzyonu sağlandı. Her iki durumda da kısa ve uzun zaman yaklaşımları kullanıldı ve kimyasal difüzyon katsayıları hesaplandı.

Difüzyon deneyleri tekrarlanabilir niteliktedir. 550° C ve 600° C sıcaklıklarında kısa ve uzun zaman yaklaşımları için difüzyon katsayıları 10^{-8} cm²/s mertebesinde bulundu. 600° C' de hesaplanan difüzyon katsayılarının 550° C' de hesaplanan katsayılara göre daha yüksek olduğu gözlemlendi.

ABSTRACT

In this work, the electrochemical cell was formed and oxygen diffusion was investigated for bulk YBCO sample at 550°C and 600°C temperatures.

The electrochemical cell contains bulk YBCO sample, YSZ and oxygen gas which is used as the reference material. YSZ is a solid solution which consists of %15 mole Y_2O_3 . It was used as the solid electrolyte since it has high ionic conductivity. YBCO sample was prepared by solid state reaction. The diffusion experiments were done in the helium atmosphere.

A constant voltage is applied between the YBCO and reference then in and out diffusions were performed. Both of them, short and long time approximation were applied to calculate the chemical diffusion coefficients.

The diffusion experiments were reproducible. The diffusion coefficients calculated are nearly $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ at 550°C and 600°C temperatures for short and long time approximations. It was observed that the coefficient values calculated for 600°C were higher than the values for 550°C.

TEŞEKKÜR

Laik ve demokratik bir düzen içerisinde yaşama ve bilimsel çalışma yapma imkanını bizlere sağlayan Ulu Önder ATATÜRK'ü saygı ile anarım.

Tez çalışmamın gerçekleşmesinde bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım tez yöneticisi Prof. Dr. Tezer Fırat' a,

çalışmalarım sırasında yol gösterici olan Doç. Dr. Cihan Karataş'a,

sürekli çalışmaya teşvik eden ve deneyimlerinden yararlanmamı sağlayan değerli ağabeyimiz Araş. Gör. Şadan Özcan'a,

deney düzeneklerinin yapımında emeklerini esirgemeyen Elektronik Araştırma ve Mekanik Atölyesinin tüm çalışanlarına,

maddi ve manevi katkılarından dolayı başta kızkardeşim Nuray Basmaz olmak üzere annem Serpil Bertizlioğlu ve babam Ergün Bertizlioğlu'na,

manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen Nilgün Erkaya, Metin Arıman ve Erdil Çolakoğlu'na,

sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
1. GİRİŞ.....	1
2. TEMEL BİLGİLER.....	3
2.1. $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ Üstüniletkeninin Yapısı.....	3
2.2. Katı Elektrolitler ve Nernst Bağıntısı.....	5
2.3. Zirkonya Elektrolit.....	7
2.4. (YBCO/YSZ/ O_2) Elektrokimyasal Pili.....	7
2.5. Oksijen Difüzyonunun İncelenmesi.....	8
3. DENEYSEL.....	13
3.1. Örnek Hazırlanması.....	13
3.2. Deney Düzenegi.....	13
3.3. Deneyin Yapılışı.....	16
4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	19
4.1. Sonuçlar.....	19
4.2. Tartışma.....	32
4.2.1. Kısa Zaman Yaklaşımı.....	32
4.2.2. Uzun Zaman Yaklaşımı.....	32
4.2.3. Difüzyon Katsayıları.....	35
4.2.4. Oksijen Kaçakları.....	35

4.2.5. Oksijen Stokiyometrisi.....	35
5. KAYNAKLAR.....	37
6. ÖZGEÇMİŞ.....	40



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil	Sayfa
2.1. $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ üstüniletkeninin yapısı.....	4
2.2. Geçiş sıcaklığının oksijen miktarıyla değişimi.....	4
2.3. Elektrokimyasal pil diyagramı.....	5
2.4. Elektrokimyasal pildeki oksijen konsantrasyonları.....	11
3.1. Deney düzeneğinin şematik gösterimi.....	14
3.2. Elektrokimyasal pilin elektriksel bağlantıları.....	17
4.1. VI no'lu deney için örnek oksijen aldığı anda akımın.....	24
zamana göre değişimi	
4.2. VI no'lu deney için örnek oksijen aldığı anda $\ln(I)$ 'nın.....	25
zamana göre değişimi	
4.3. VI no'lu deney için örnek oksijen aldığı anda akımın.....	25
$t^{(-1/2)}$ ' ye göre değişimi	
4.4. V no'lu deney için örnek oksijen verdiği anda akımın.....	26
zamana göre değişimi	
4.5. V no'lu deney için örnek oksijen verdiği anda $\ln(I)$ 'nın.....	27
zamana göre değişimi	
4.6. V no'lu deney için örnek oksijen verdiği anda akımın.....	27
$t^{(-1/2)}$ ' ye göre değişimi	
4.7. IV no'lu deney için örnek oksijen aldığı anda akımın.....	28
zamana göre değişimi	
4.8. IV no'lu deney için örnek oksijen aldığı anda $\ln(I)$ 'nın.....	29
zamana göre değişimi	
4.9. IV no'lu deney için örnek oksijen aldığı anda akımın.....	29
$t^{(-1/2)}$ ' ye göre değişimi	
4.10. III no'lu deney için örnek oksijen verdiği anda akımın.....	30
zamana göre değişimi	
4.11. III no'lu deney için örnek oksijen verdiği anda $\ln(I)$ 'nın.....	31
zamana göre değişimi	
4.12. III no'lu deney için örnek oksijen verdiği anda akımın.....	31
$t^{(-1/2)}$ ' ye göre değişimi	

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge	Sayfa
4.1. 550 ⁰ C' de örnek oksijen aldığıında hesaplanan..... 21 difüzyon katsayıları	21
4.2. 550 ⁰ C' de örnek oksijen verdiğiinde hesaplanan..... 21 difüzyon katsayıları	21
4.3. 600 ⁰ C' de örnek oksijen aldığıında hesaplanan..... 22 difüzyon katsayıları	22
4.4. 600 ⁰ C' de örnek oksijen verdiğiinde hesaplanan..... 22 difüzyon katsayıları	22
4.5. 550 ⁰ C ve 600 ⁰ C için hesaplanan difüzyon katsayıları..... 23	23
4.6. Çeşitli sıcaklıklarda farklı metodlarla hesaplanan..... 34 difüzyon katsayıları	34

1. GİRİŞ

Üstüniletkenlik olayı ilk kez 1911 yılında Onnes' in cıvanın elektriksel öz direncini 4.2K' de 10^{-14} Ω cm olarak gözlemesiyle ortaya çıktı. Daha sonra yumuşak üstüniletkenler olarak da adlandırılan kurşun, niobyum gibi saf metaller bu sınıfa dahil oldular. Bu tip üstüniletkenlere 1. tip üstüniletkenler adı verilir. 1930 yılında ise 2. tip üstüniletkenler ile tanışıldı. Nb₃Sn, NbTi gibi alaşım ve geçiş metallere ilişkin oluşturduğu sert üstüniletkenler bu gruba dahil oldular. 1986 yılına kadar bulunan üstüniletkenlerin geçiş sıcaklıkları en fazla 25K olmuştur.

1986 yılında Bednorz ve Müller tarafından geçiş sıcaklığı 30K olan yeni bir tip üstüniletken olan LaBaCuO üstüniletkeni bulundu ve yüksek sıcaklık üstüniletken olarak adlandırıldı (Bednorz ve Müller, 1986). Kısa bir zaman zarfında yeni birçok oksitli bileşik bulunarak bu sınıfa dahil edildi. Tekrarlanabilir en yüksek geçiş sıcaklığı TlBaCaCuO bileşiği için 125K' dir.

1. ve 2. tip üstüniletkenlerin geçiş sıcaklıklarının düşük olması nedeniyle bu malzemelerin sıvı helyum sıcaklığına (4.2K) kadar soğutulmaları gerekmektedir. Bununla birlikte sıvı azotun helyuma göre çok daha ucuz ve kullanışlı olması sebebiyle sıvı azot sıcaklığının üzerinde yeni üstüniletkenlerin bulunuşu üstüniletken uygulamalarında yeni bir çığır açmıştır.

YBCO üstüniletkeni oksijen stokiyometrisine bağlı olarak iki faz gösterir. Bu fazlardan biri 92K geçiş sıcaklığına sahip iken, diğeri yalıtkan özellik gösterir.

Elektrokimyasal bir pil dizaynı yapılarak, YBCO' daki oksijen stokiyometrisi değiştirilerek faz diyagramları, termodinamik ve kinetik özellikler incelenebilir. Bu büyük kolaylıklar getirmektedir (Kumar, 1993). Bunlar şöyle sıralanabilir:

- i) Kimyasal potansiyel gibi kimyasal parametreler doğrudan elektriksel parametrelere dönüştürülebilir.
- ii) Elektriksel parametreler kolay ve büyük duyarlılıkla ölçülebilir.
- iii) Elektrokimyasal yöntem ve kontrol, mikroelektronik ile uyumludur.
- iv) Yöntem tamamıyla katıhal fiziği kapsamındadır.
- v) Düzeneklerin tasarımı ve çalıştırılması kolaydır.

Çeşitli sıcaklıklar için oksijen akıcılığı yüksek olan YBCO ile oksijen iletkenliği fazla olan zirkonya tabanlı katı elektrolitler geniş uygulama alanı bulmuştur (O'Sullivan, 1988 ; MacManus, 1989). Yapılan çalışmalarda YBCO ile katı elektrolit arasında doğrudan fiziksel temas sağlanarak oksijen difüzyonu incelenmiştir.

Bu tez çalışmasında, YBCO yığın örnek, YSZ ve referans olarak da oksijen gazı kullanılarak elektrokimyasal bir pil oluşturulmuştur. Difüzyon deneyleri 550°C ile 600°C sıcaklık değerleri için yapılmıştır.

2. TEMEL BİLGİLER

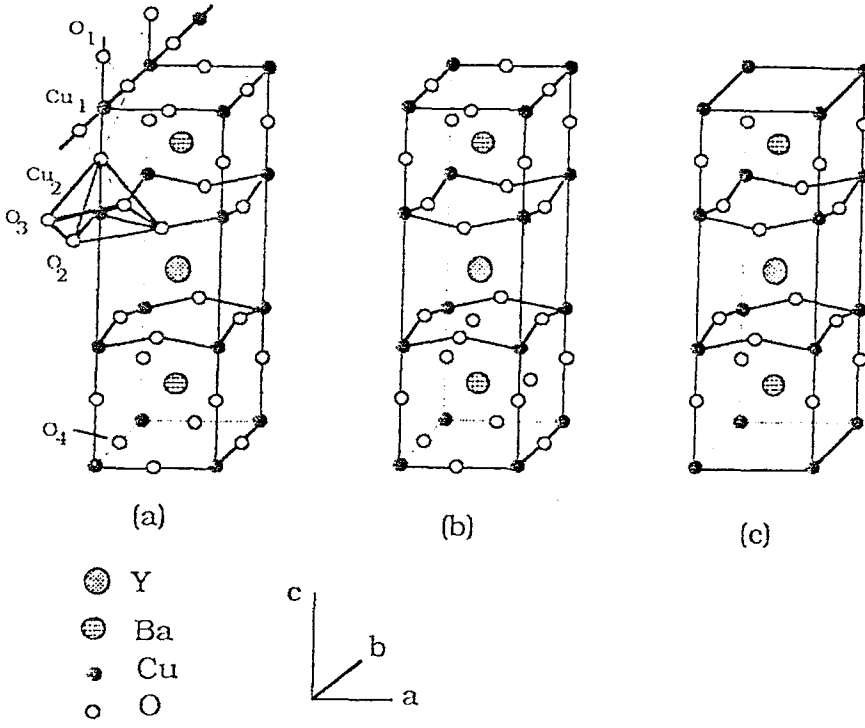
2.1. $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ Üstüniletkeninin Yapısı

Yüksek sıcaklık üstüniletkenler perovskite yapı gösterirler. Genel formül ABO_3 şeklinde olup, A ve B katyonları, O ise oksijeni temsil eder. A katyonu B katyonundan büyüktür. A konumlarında Y ve Ba iyonları, B konumlarında ise Cu iyonları yer alır. A katyonu 12, B katyonu da oktahedral yapıda 6 tane oksijen atomu ile çevrelenmiştir. X- ışını kırınım deneylerinde Y iyonunun 12 yerine 8 oksijen atomu ile çevrelendiğini gösterir. Bu durumda $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ yapısının oksijence eksik olduğu söylenebilir (Beyers ve Shaw , 1990).

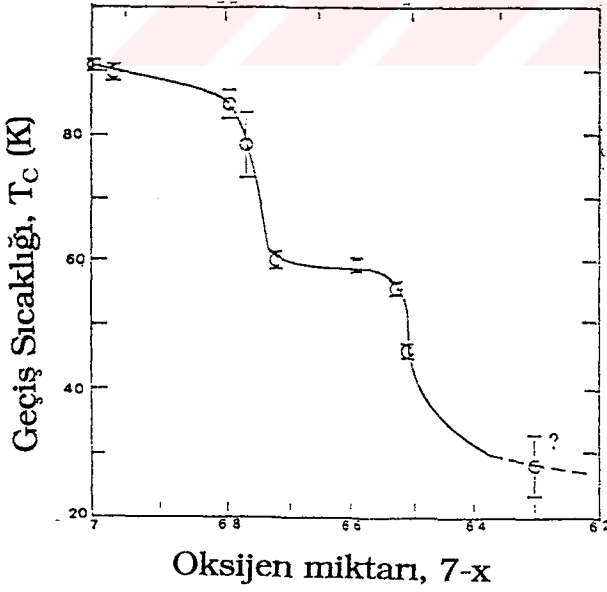
Geçiş sıcaklığı 90K olan $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ' in yapısı Şekil 2.1' de görülebilir. Merkeze yerleşmiş Cu_1 iyonları kare düzlemsel koordinasyonuna sahip olup kareye yakın Cu-O₂ ile bir köşesini paylaşır. Bunlar birim hücrenin b eksenini boyunca Cu-O zincirlerini oluştururlar. Cu_2 atomları ise dört O₃ ve O₂ atomları ile sıkı ancak O₁ atomları ile zayıf bağ kurarak CuO_5 piramitlerini oluşturur. Y atomları da birim hücrenin merkezinde bulunmaktadır.

$YBa_2Cu_3O_{7-x}$ üstüniletkeni oksijen stokiometrisine bağlı olarak farklı fiziksel özellikler gösterir. Bileşik $x=0$ durumunda iken yapı ortorombiktir. Bakır atomları +2 ve +3 karma değerliliğine sahiptir ve tüm O₄ konumları doludur. Yapıda oksijen miktarının azalmasıyla ortorombik yapıdan tetragonal yapıya bir faz geçişi gözlenir. $x=1$ olduğunda yapı tetragonal olup bakırın değerliliği +1 ve +2'dir.

Şekil 2.2' de $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ' in geçiş sıcaklığına bağlı olarak oksijen miktarının değişimi gösterilmiştir (Phillips, 1989). Tetragonal yapıda bileşik yarıiletken özelliği gösterir. $YBa_2Cu_3O_7$ yapısında geçiş sıcaklığı maksimumdur. En iyi üstüniletken özellikler de oksijence zengin bu yapıda gözlenir.



Şekil 2.1. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ üstüniletkeninin kristal yapısı
 (a) $x=0$ (b) $x=0.5$ (c) $x=1$

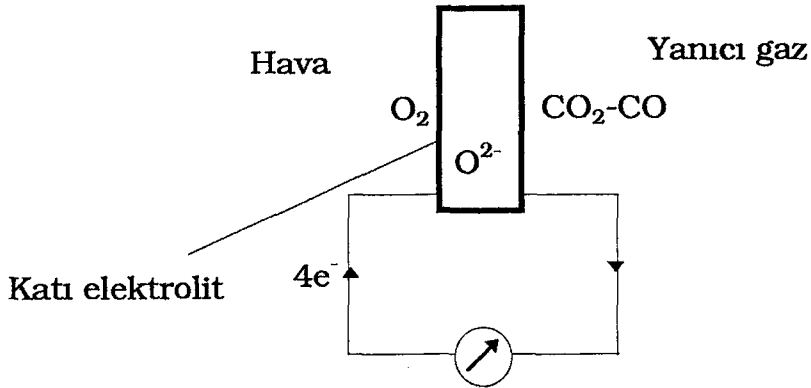


Şekil 2.2. Geçiş sıcaklığının oksijen miktarıyla değişimi

2.2. Katı Elektrolitler ve Nernst Bağıntısı

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ bileşiği için en iyi üstüniletkenlik özellikleri $x < 0.1$ değerlerinde gözlenir (Monod, 1987 ; Huang, 1993). Oksijen stokiyo-metrisinin oksijen kısmi basıncına ve sıcaklığa bağlı faz diyagramları, tam stokiyo-metriye ulaşmak için yüksek sıcaklıklara ve oksijen kısmi basınçlarına gerek duyulduğunu ortaya koyar (Kishio, 1987 ; Karpinski, 1988). YBCO örneklerin 400°C ile 600°C sıcaklık aralıklarında oksijen atmosferinde tavlama ile yüksek oksijen stokiyo-metrisine çıkmak mümkündür. Ancak bu sıcaklıklarda oksijen taşınma kinetiği çok yavaştır ve yığın örnekler için çok uzun süre tavlama gereklidir (MacManus, 1989 ; Huang 1993). Yüksek oksijen basınçlarına ulaşmak içinse pahalı yüksek basınç oksijen donanımlarına gerek vardır.

Yüksek oksijen basınçlarına çıkmanın en kolay yolu katı elektrolitlerin kullanılmasıdır. İyonik iletkenliği olan bir katı elektrolit, referans ve örnek elektrotlarından oluşan basit bir elektrokimyasal pil yardımıyla istenilen oksijen basınçlarına ulaşılır. Örnek ve referans arasındaki gerilim ile sıcaklık ölçülerek, bilinen referans oksijen basıncından yararlanılarak bilinmeyen örnek oksijen basıncı hesaplanabilir. Bu alandaki ilk çalışma 1957 yılında Kiukkola ve Wagner tarafından yapılmıştır. Basit bir elektrokimyasal pil diyagramı Şekil 2.3' de verilmiştir.



Şekil 2.3. Elektrokimyasal pil diyagramı

Şekil 2.3' deki gibi iletken bir telle kapalı bir devre oluşturulduğunda hava kısmındaki oksijen molekülleri katı elektrolit yüzeyine çarpar ve iletken telden elektron alarak O^{2-} iyonu haline gelirler. O^{2-} iyonları katı elektrolit içinde hareket ederek diğer yüzeye geldiklerinde aldıkları elektronları geri vererek nötr oksijen haline gelir ve yanıcı gaz karışımı ile reaksiyona girerler. Hava kısmındaki oksijen kısmi basıncı daha fazladır. Oksijen iyonları soldan sağa doğru hareket ederken, elektronlar da dış devrede sağdan sola doğru hareket ederler. Oluşan elektrik akımı katı elektrolitin iki uç noktası arasında bir potansiyel farkı yaratacaktır. Bu emf değeri oksijen kısmi basınçlarıyla orantılı olup,

$$E = \left(\frac{RT}{nF} \right) \ln \left\{ \frac{P_{O_2} (CO_2 - CO)}{P_{O_2} (\text{hava})} \right\} \quad (2.1)$$

eşitliği ile ifade edilir. Bu eşitlik Nernst bağıntısı olarak adlandırılır. R gaz sabiti (8.314 joule/derece-mol), F Faraday sabiti (96484 kulon), n pilden geçen elektron sayısı (4) ve T de K cinsinden sıcaklıktır. Bu değerler (2.1) eşitliğinde yerine konulursa

$$E = 0.0490 T \log \left\{ \frac{P_{O_2} (CO_2 - CO)}{P_{O_2} (\text{hava})} \right\} \quad (2.2)$$

emf değeri milivolt cinsinden yazılabilir. Hava referans elektrot olup kısmi oksijen basıncı 0.21 atm. dir. Dolayısıyla sadece E ve T ölçülerek gaz karışımının kısmi oksijen basıncı hesaplanabilir.

Elektrokimyasal pillerde kullanılan katı elektrolitlerin birçok avantajları vardır:

- i) Geniş bir oksijen iyon ve basınç aralığında oksijen iletkenliği büyüktür.
- ii) Moleküler oksijenin katı elektrolit duvarlarında iyonize olması ve tekrar nötral hale gelmesi oldukça kolaydır.
- iii) Malzeme termal olarak kararlı yapıdadır ve yüksek sıcaklıklarda kimyasal olarak inörttür.

- iv) Moleküler oksijen içeren nötral gazları geçirme oranı çok düşüktür.
- v) Tepkileri hızlı, karakteristik ve süreklidir.

2.3. Zirkonya Elektrolit

Elektrokimyasal pillerde katı elektrolit olarak daha çok zirkonya (ZrO_2) tabanlı elektrolitler kullanılmaktadır. Saf zirkonya $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin altında monoklinik yapıdadır. Bu sıcaklığın üzerinde erime noktasına kadar (yaklaşık olarak $2700\text{ }^\circ\text{C}$) tetragonal yapı gösterir (Garvie, 1970). Monoklinik yapıdan tetragonal yapıya geçerken büyük ve keskin bir hacim değişimine uğrar. Bu da malzemede mekanik olarak bir kararsızlık yaratır. Saf zirkonya elektriksel olarak yalıtkan olup, $1000\text{ }^\circ\text{C}$ de elektriksel iletkenliği yaklaşık olarak $10^{-8}\text{ ohm}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ dir. Eğer +2 veya +3 değerlikli kararlı metal oksitler zirkonyaya ilave edilirse oluşan katı çözelti, düşük sıcaklıklardan $2200\text{ }^\circ\text{C}$ ile $2600\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığına kadar oldukça kararlıdır. Bu kübik yapı, kararlı zirkonya olarak isimlendirilir ve yukarıdaki sıcaklık aralıklarına kadar erimeyen bir malzemedir.

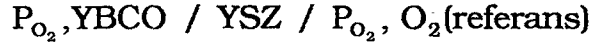
Yapısal kararlılığın artması, elektriksel iletkenliğin de artmasını sağlar ($1000\text{ }^\circ\text{C}$ için $10^{-1}\text{ ohm}^{-1}\text{ cm}^{-1}$). İletkenlik tamamen anyoniktir. O^{2-} iyonları yapı içerisindeki boş anyon alanlarına kolayca hareket edebilirler. Elektriksel alan altında, O^{2-} iyonları boş anyon alanlarıyla yer değiştirirler ve pozitif kutba doğru hareket ederler. Bunun sonucunda negatif bir yük akışı meydana gelir (Ulmer, 1971)

Zirkonyaya CaO veya Y_2O_3 katılarak oluşturulan katı çözeltilerin katı elektrolit olarak kullanımı yaygındır.

2.4. YBCO / YSZ / O_2 Elektrokimyasal Pili

Basit bir elektrokimyasal pil diyagramı daha önce Şekil 2.3' de verilmişti. Benzer şekilde referans olarak saf oksijen gazı, gaz karışımı yerine YBCO örnek ve katı elektrolit olarak da ZrO_2 - Y_2O_3 (YSZ) kullanılarak oksijen taşınması incelenebilir.

Aşağıdaki gibi gösterilebilen bir elektrokimyasal pil için



Nernst bağıntısı;

$$E = 0.0490 T \log \left\{ \frac{P_{O_2}^{YBCO}}{P_{O_2}^{O_2}} \right\} \quad (2.3)$$

şeklinde. O_2 kısmi basıncı 1 atm.' dir. Referans ve YBCO arasına uygulanan sabit gerilimle belli bir sıcaklık için E ve T değerleri yerine konulursa YBCO için kısmi oksijen basıncı bulunabilir. Bu durumda YSZ'deki iyonik dirençten dolayı bir gerilim kaybı olsa da çok küçük akımlarda bu ihmal edilebilir (Kumar, 1993). Sabit gerilim kesildiği anda ölçülen E değeri de ulaşılan yeni kısmi basınç değerini verir. Oksijen ve elektron akış yönleri Şekil 2.3'deki anlatıldığı gibidir.

YBCO'daki oksit iyonlarının akıcı olması (Vischjager, 1990) ve oksijence eksik bir yapı göstermesi nedeniyle oksijen alıp-verme işlemi kolay olmaktadır. Bunun yanında YSZ'de yüksek basınç ve sıcaklık aralığında gösterdiği iyonik iletkenlikten ötürü ideal bir katı elektrolittir.

2.5. Oksijen Difüzyonunun İncelenmesi

YBCO'daki oksijen difüzyonunun incelenmesinde potantistatik yöntem kullanılır. Yöntem tamamen oksijen kısmi basınçlarının değişiminden dolayı oluşan konsantrasyon değerlerinin değişimine dayalıdır. Bu yöntemle yapılan deneylerde kullanılan elektrokimyasal pil şeması Şekil 2.4'de verilmiştir. YSZ üzerinden alınan iki çıkış ucu platin yaprak ile birleştirilmiştir. Platin yaprak da YBCO örnek ile sıkı temas halindedir. Referans olarak ise hava kullanılmıştır. Örnek ve referans arasına sabit bir gerilim uygulanarak oksijen difüzyonu sağlanabilir.

Oksijen iyonlarının zamana bağlı olarak difüzyonu incelenirken örnek tek boyutta düşünülür. Fick'in ikinci kuralına göre;

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2.4)$$

olup x mesafeyi, t zamanı, D kimyasal difüzyon katsayısını ve C de konsantrasyonu ifade eder. D , C_0 ve C_s aralığında konsantrasyondan bağımsızdır. Başlangıç koşulu

$$t=0 \text{ için } C=C_0, \quad 0 \leq x \leq L \quad (2.5)$$

şeklindedir. $x=0$ ve $x=L$ sınır değerlerinde ise iki tane sınır şartı vardır.

$$t>0 \text{ için } C=C_s=0, \quad x=0 \quad (2.6)$$

$$t \geq 0 \text{ için } \frac{\partial C}{\partial x} = 0, \quad x=L \quad (2.7)$$

Eşitlik (2.4)'ün bu şartlar altında çözümü, kısa ve uzun zaman yaklaşımları altında iki tanedir (Wepner, 1978 ; Wen, 1981).

Kısa zaman yaklaşımında kapalı devreden geçen I akımı, $t^{-1/2}$ ile doğru orantılıdır.

$$I(t) = \frac{Q}{L} \left(\frac{D}{\pi t} \right)^{1/2} \quad (2.8)$$

Q , uygulanan gerilim altında geçen toplam yük miktarını, L ise örnek kalınlığını ifade eder. I 'nın $t^{1/2}$ ye karşı değişimi grafiğe aktarılırsa eğimden yararlanılarak D hesaplanabilir.

Uzun zaman yaklaşımında I değeri zamanın üstel bir fonksiyonudur.

$$I(t) = \left(\frac{2QD}{L^2} \right) \exp\left(-\frac{D\pi^2 t}{4L^2} \right) \quad (2.9)$$

$\ln(I)$ değerinin zamana karşı değişimi grafiğe aktarıldığında D eğimden veya $\ln(I)$ ekseninin kesim noktasından yararlanılarak bulunabilir. $t=0$ anından $t=t_1$ anına kadar geçen zaman kısa zaman yaklaşımı içindedir. Bu zaman aralığında oksijen konsantrasyon

profili örnek kalınlığına henüz ulaşmamıştır. $t = t_1$ 'den $t = \infty$ zaman aralığında ise uzun zaman yaklaşımı geçerlidir.

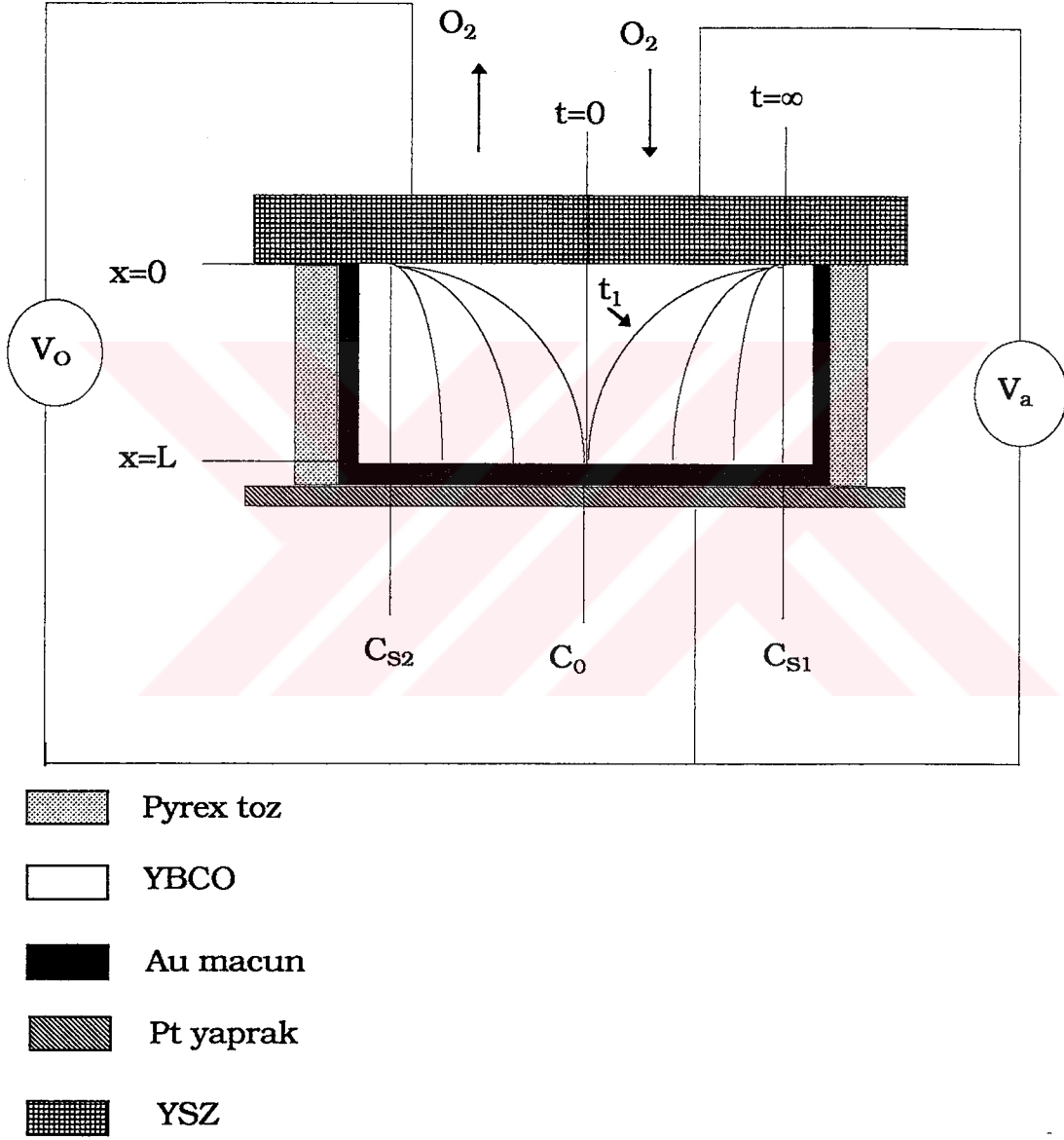
YBCO (+) ve referans (-) gerilimde olacak şekilde uygulanan sabit gerilimde (V_a) YBCO yüzeyindeki oksijen konsantrasyonu C_0 gibi bir değerden C_{S1} gibi daha yüksek bir konsantrasyon değerine gelmeye çalışacaktır. Yani, YBCO yüzeyindeki oksijen konsantrasyonu artacaktır. Böylelikle, YBCO içindeki oksijen iyon sayısı artacak ve örnek elektrokimyasal yolla oksijen almış olacaktır.

YBCO (-) ve referans (+) gerilimde olacak şekilde sabit gerilim uygulandığında C_0 değeri C_{S2} gibi daha düşük bir konsantrasyon değerine gelmeye çalışacaktır. YBCO yüzeyindeki oksijen konsantrasyonu azalacağından, YBCO içindeki oksijen iyon sayısı azalacaktır. Böylece örnekten elektrokimyasal yolla oksijen alınmış olunur. Konsantrasyon profilleri Şekil 2.4' de gösterilmiştir.

Oksijen konsantrasyonundaki değişim tamamen akımla orantılıdır. Örnek içinde oksijen akısı değişirken, elektron hareketinden dolayı oluşan akımın zamana göre değişimi konsantrasyon değişimiyle orantılı olacaktır.

Örnek yüzeyindeki konsantrasyonun belirlenmesinde Nernst bağıntısı kullanılır. Sabit gerilim uygulamadan önce referans ve örnek arasındaki gerilim farkından (V_0) örnek yüzeyindeki oksijen kısmi basıncı, belli bir sıcaklık için bu bağıntıdan hesaplanabilir. Yine aynı bağıntı kullanılarak uygulanan gerilim yardımıyla örneğin oksijen alması ve vermesi durumlarındaki oksijen kısmi basınçları hesaplanabilir. Bu kısmi basınçlar oksijen konsantrasyonları ile ilgilidir.

Örnek ve oksijen gazı referansı arasında oksijen difüzyonunun elektrokimyasal yolla olması için elektrokimyasal pil inört bir gaz ortamında bulunmalıdır. Bunun yanısıra örnek ve YSZ arayüzeyindeki oksijen kaçaklarının da önlenmesi gereklidir. Bu amaçla örneğin dış yüzeyi altın macunla kapatılır ve kenarları pyrex tozla çevrelenir. Yüksek sıcaklıkta pyrex tozları sıkılaşıp örnek tamamen çevreler.



Şekil 2.4. Elektrokimyasal pildeki oksijen konsantrasyonları

Altın macun aynı zamanda örneğin pyrex tozlarla reaksiyona girmesini önler.



3. DENEYSEL

3.1. Örnek Hazırlanması

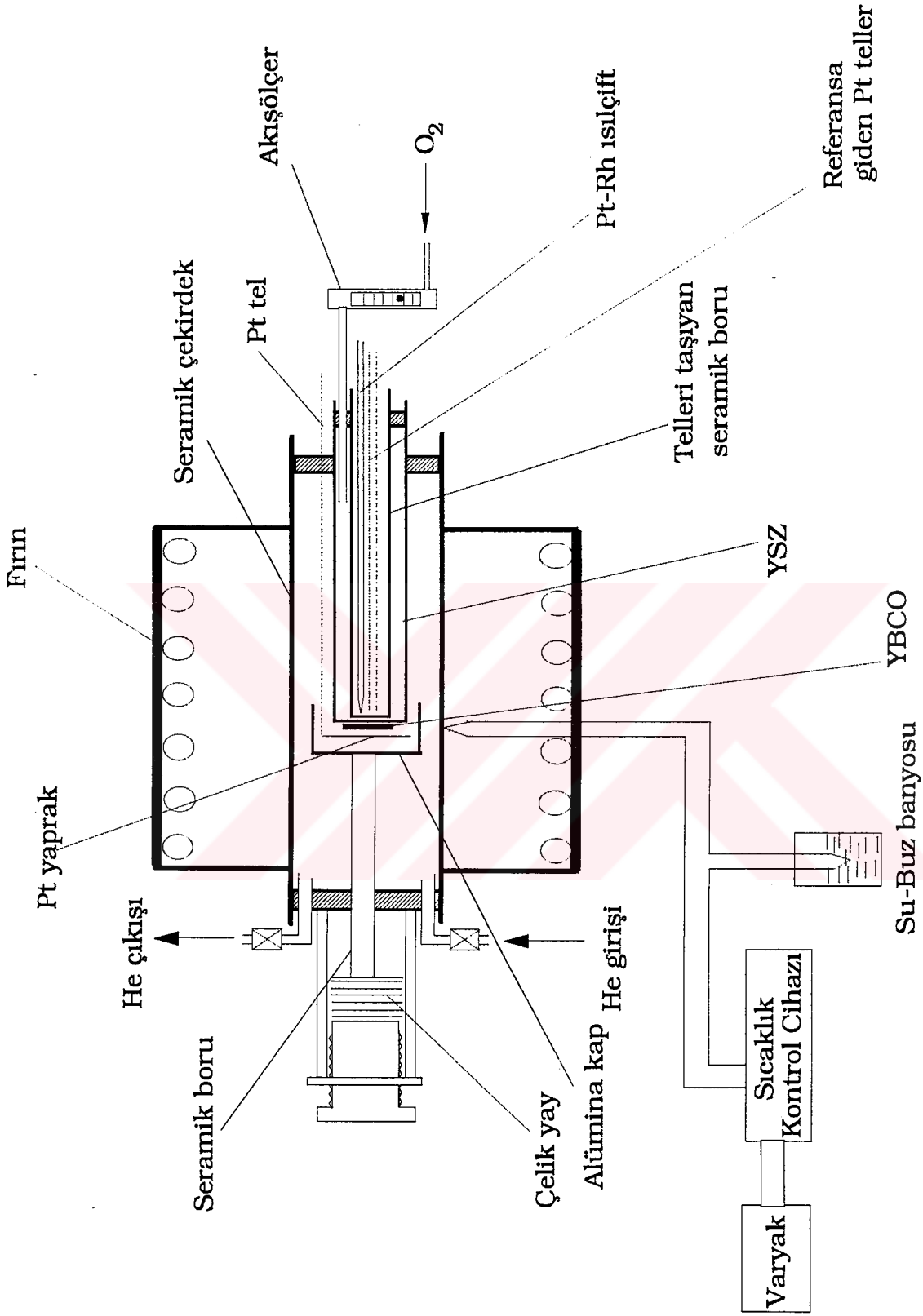
YBCO örneklerin hazırlanması için gerekli olan Y_2O_3 , $BaCO_3$ ve CuO toz başlangıç malzemeleri, stokiyometrik oranlarda ve 0.1 mg duyarlılıkla tartılmıştır. Bu malzemeler % 99.99 safliktadır. Elde edilen bu karışım agat havan içerisinde bir saat süreyle öğütüldü. Daha sonra platin krozeyle konulan karışım $900^\circ C$ ' de 24 saat süreyle kalsinasyon işlemine tabi tutuldu. Kalsinasyon işlemi için maksimum $1050^\circ C$ ' ye çıkabilen kutu fırın ile $\pm 0.5^\circ C$ duyarlılığında bir sıcaklık kontrolcüsü kullanılmıştır. Bu işlemle karışım;



tepkimesiyle istenilen kimyasal yapıya dönüştürüldü. Elde edilen bu malzeme agat havanda bir saat süreyle tekrar öğütüldü ve hidrolik pres sisteminde 6 MPa basınç altında preslenerek tablet haline getirildi. Silindir şeklindeki bu tabletlerin çapı 12 mm ve yüksekliği de 0.5 mm dir. Bu tabletlerin yoğunluklarının artırılarak seramik yığın örnek haline gelebilmesi için sinterleme işlemi yapıldı. Bu işlem oksijen atmosferinde $950^\circ C$ ' de 48 saat süreyle uygulandı. Daha sonra örnekler $100^\circ C$ /saat hızla oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Sinterleme işlemi için yine maksimum $1050^\circ C$ ' ye çıkabilen silindir şeklinde bir fırın ile $\pm 0.5^\circ C$ duyarlılığında sıcaklık kontrolcüsü kullanılmıştır. Ayrıca sinterleme işlemi sırasında örneğin bulunduğu ortamdan oksijen geçirilmesi için silindirik fırının deliği çapında kuartz cam boru kullanılmıştır.

3.2. Deney Düzenegi

Deney düzeneginin şematik gösterimi Şekil 3.1' de verilmiştir. Düzenekte kullanılan fırın silindir şeklinde olup 9 cm yarıçapında ve 18 cm yüksekliğindedir. Çıkabileceği maksimum sıcaklık $950^\circ C$ ' dir. Fırın deliğinden geçen seramik çekirdeğin uçları paslanmaz çelik malzemedan yapılan flanşlarla kapatılmıştır. Bu flanşlar, silindir şeklinde olup iç kısımları teflon gasketlerin yerleştirilebileceği şekilde



Şekil 3.1. Deney düzeninein şematik gösterimi

yapılmıştır. Dış kısmında ise gasgetleri homojen şekilde sıkıştırabilmek için 6 adet paslanmaz çelik vida yer alır. Vidaların sıkılmasıyla, YSZ tüp, seramik borular ve seramik çekirdek etrafında yer alan gasgetler sıkıştırılır. Böylece elektrokimyasal pilin bulunduğu ortam vakuma alınarak helyum gazı geçirmek mümkün olur. Aynı zamanda YSZ tüp, telleri taşıyan seramik boru ve örnek fırın içerisinde sabitlenmiş olur.

Katı elektrolit olarak kullanılan YSZ, %15 mol Y_2O_3 içeren zirkonyadan oluşmuştur. 15 cm boyunda ve 2 cm çapındadır. YSZ tüpün açık kısmı akışölçer vasıtasıyla oksijen tüpüne bağlanmıştır. Tüpün içinden geçirilen 8.5 mm çapındaki seramik boru da 4 tane delik vardır. Bu deliklerin iki tanesi platin-rodyum ısı çiftinin çıkışını, diğer ikisi ise referans kısmından çıkan platin tellerin geçmesini sağlar. Örnek yüzeyindeki daire şeklindeki platin yaprakdan çıkan diğer platin tel ise flanşa temas etmeyecek şekilde dışarı çıkartılmıştır. Kullanılan platin teller 0.35 mm çapındadır. Seramik borudan çıktıktan sonra birbirleriyle temas etmelerini engellemek amacıyla makaronlardan geçirilmiştir. Böylelikle tellerin kırılmaları da önlenmiştir.

Tüpün taban yüzeyinde bulunan örnek ve platin yaprak alümina kap içerisinde bulunmaktadır. Alümina kabın tabanı seramik bir çubuğa sabitlenmiştir. Çubuğun dışarıda kalan kısmı ise çelik yaya kadar uzanır. Bu yay, örnek ile YSZ arayüzeyini oksijen kaçırmayacak şekilde sıkı tutmak için kullanılmıştır.

Pt yaprak ve YSZ tüpün tabanı 1 μ m' lik alümina parlatma macunu kullanılarak parlatılmıştır. Parlatma işleminden sonra bu malzemelerle birlikte alümina kap da asetonla temizlendikten sonra saf su ile yıkayıp kurutulmuştur.

Deneyde kullanılan 0.5 mm kalınlığındaki örneğin her iki yüzeyi de çok ince zımpara kullanılarak parlatılmıştır. Örneğin fırının içerisine yerleştirilebilmesi için fırın düşey konuma getirilir. Örnek el değmeden platin yaprak üzerine yerleştirilir. Daha sonra YSZ tüp

örneğin tam üzerine gelecek şekilde konulur. Telleri taşıyan seramik boru yerleştirildikten sonra flanşlar sıkılır. Fırın tekrar yatay konuma alındıktan sonra gerekli bağlantılar yapılarak sistem deneye hazır hale getirilir.

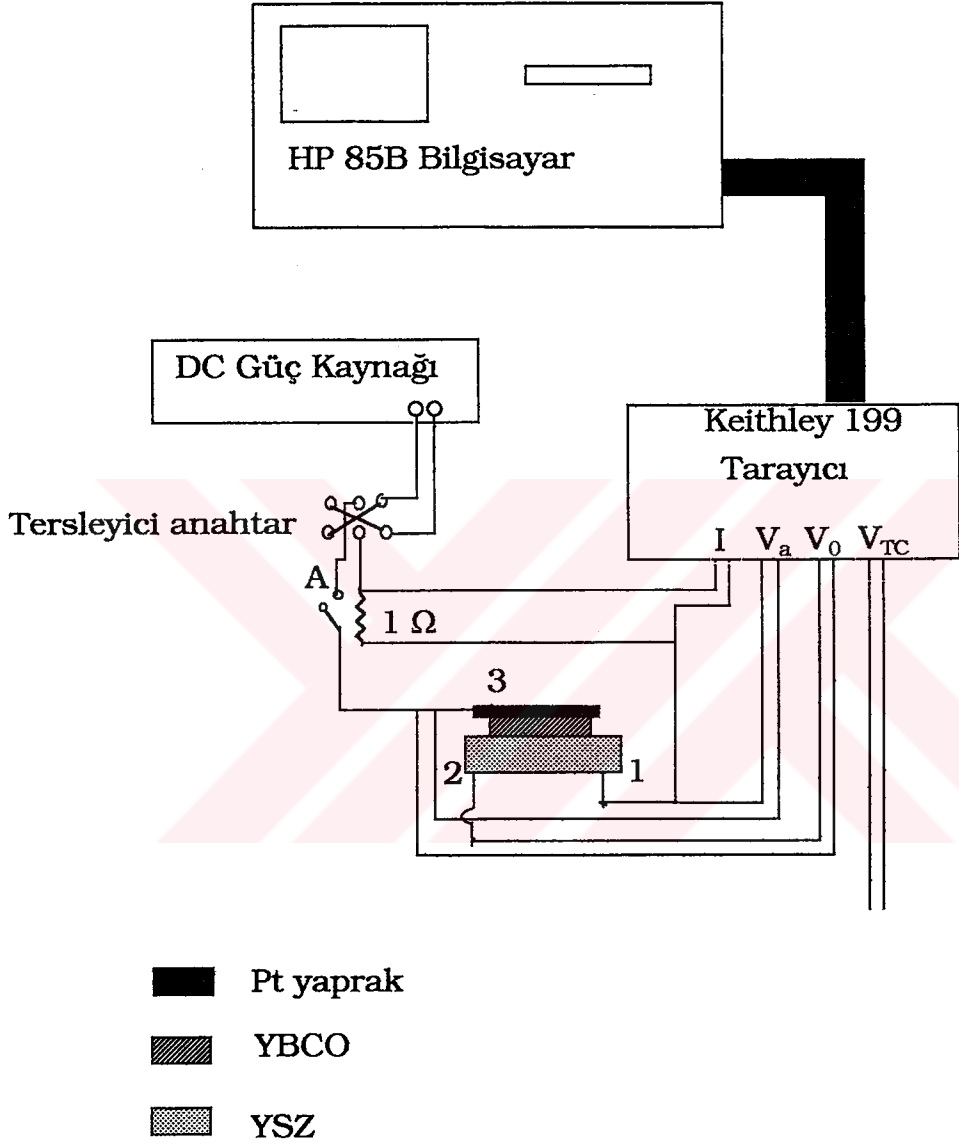
Elektrokimyasal pilin elektriksel bağlantıları Şekil 3.2'de gösterilmiştir. YSZ tüpten (oksijen referansı) iki çıkış, YBCO üzerinden de bir çıkış vardır. Örnek ile referans kısmına uygulanan sabit gerilim, DC güç kaynağı aracılığıyla 1 ve 3 numaralı çıkışlarla sağlanır. Aynı bölgelerdeki açık devre gerilimi ise 2 ve 3 numaralı çıkışlarla alınır. Uygulanan gerilimin kesilmesi için bir açma-kapama anahtarı (A) ile gerilimin terslenmesi için de tersleyici anahtar kullanılmıştır. Sabit gerilim uygulanırken akımların okunması doğrudan % 0.1 ohm toleranslı 1 ohm' luk direnç üzerindeki gerilimin okunmasıyla sağlanır. Uygulanan gerilim (V_a), açık devre gerilimi (V_o), akım (I), zaman ve ısı çift gerilimi (V_{TC}) Keithley 199 DMM Tarayıcı ile okunur. Okunan bu değerler bir arabirim aracılığı ile HP 85B bilgisayara aktarılır.

3.3. Deneyin Yapılışı

Deney sistemi helyum girişinden mekanik pompayla pompalanır. Yaklaşık olarak yarım saatlik pompalamadan sonra basınç 30 mtorr'a düşürülür. Daha sonra pompa kapatılarak helyum girişinden helyum gazı gönderilmeye başlanır.

Fırın ısıtılırken akışölçer vasıtasıyla YSZ tüp içine 20 cc/dak hızla oksijen gazı gönderilir. Isıtma işlemi sırasında YBCO pozitif, oksijen referansı da negatif gerilimde tutularak örneğin elektrokimyasal yolla oksijen alması sağlanmıştır. Aksi takdirde helyum gazı ortamında örnek, oksijenini dışarı vererek üstüniletken özelliğini kaybedecektir.

Elektrokimyasal pilin elektriksel bağlantıları Şekil 3.2.'de verilmiştir. Fırın 550°C' de dengeye getirildikten sonra (A) anahtarı açılarak açık devre gerilimi okunur. Daha sonra sabit gerilim kaynağının çıkışı +1V'a ayarlanır. (A) anahtarı kapatılarak oksijen referansından örneğe oksijen pompalanması sağlanır. Bu durumda YBCO (+),



Şekil 3.2. Elektrokimyasal pilin elektriksel bağlantıları

oksijen referansı da (-) gerilimdedir. 10 dakika sonra anahtar açılarak gerilim kesilir. Yaklaşık olarak 3'er saniye aralıklarla okunan akım değerleri HP 85B bilgisayarın kasetlerine kaydedilir.

Aynı deney sıcaklığında açık devre gerilimi okunduktan sonra tersleyici anahtar vasıtasıyla sabit güç kaynağının çıkışı terslenir. (A) anahtarı kapatıldığında artık YBCO (-), oksijen referansı da (+) gerilimdedir. Uygulanan gerilim -1V olup, örnekten oksijen alınmaktadır. Yine 10 dakikalık zaman aralığı için okunan değerler kaydedilir.

Yukarıdaki sıraya uygun olarak örneğe oksijen verme ve alma olayı 6 defa tekrarlanmıştır. Daha sonra aynı işlemler 600°C için de tekrarlanarak yapılmıştır. Uygulanan gerilim ve kullanılan örnek aynıdır.

Tüm ölçümler bittikten sonra fırın 100°C/saat hızla oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur. Soğutma işlemi sırasında örneğin oksijenini kaybetmemesi için elektrokimyasal pile +1V sabit gerilim uygulanmıştır. Buna rağmen çıkan örnek üstüniletken özelliğini kaybetmiştir.

4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Sonuçlar

550°C' de örneğe oksijen verilirken, aynı şartlarda yapılan altı deneyin her biri için difüzyon katsayıları hesaplanmıştır. Alınan veriler tekrarlanabilir olduğundan sadece bir tanesi için grafik değerleri verilmiştir. VI No'lu deney için Şekil 4.1'de akımın zamanla değişimi, Şekil 4.2' de uzun zaman yaklaşımı için $\ln(I)$ -t değişimi ve Şekil 4.3' de de kısa zaman yaklaşımı için I -t^(-1/2) değişimi verilmiştir.

Difüzyon katsayıları hesaplanırken, I-t eğrisinin altında kalan alanın istenilen zaman aralıklarına göre integre edilmesiyle Q değerleri bulunur. L değeri 0.5 mm dir.

Uzun zaman yaklaşımında $\ln(I)$ -t değişimleri için 200 ve 600 saniye aralığındaki değerlere doğrusal fit yapılmıştır. 'Eş. 2.9' daki akım ifadesine göre uzun zaman yaklaşımı için iki tane difüzyon katsayısı bulunabilir. Bunlardan biri doğrusal fitin $\ln(I)$ eksenini kestiği noktaya göre, diğeri ise doğrusal fitin eğiminden hesaplanır. Her bir deneyde uzun zaman yaklaşımı için iki tane D değeri bulunmuştur. Bulunan bu iki değer aritmetik ortalaması alınarak tek bir değer elde edilmiştir.

Kısa zaman yaklaşımında I -t^(-1/2) değişimleri için 11 ile 100 saniye aralığındaki değerlere doğrusal fit yapılmıştır. 'Eş. 2.8' deki akım ifadesine göre doğrusal fitin eğiminden yararlanarak kısa zaman için bir D değeri bulunur. Her iki yaklaşım için bulunan değerler Çizelge 4.1'de verilmiştir.

550°C' de gerilim uygulanmadığı andaki açık devre gerilimi okunup 'Eş. 2.3' deki Nernst bağıntısında yerine konulursa YBCO için kısmi basınç değeri bulunur. Ancak bu değer tam olarak hiçbir sıcaklık için okunamamıştır. Gerilim değerinin sıcaklıkla artması ve denge sıcaklığında sabit olması gereklidir. Okunan değer -20 mV ile 30 mV mertebesinde salınmaktadır. Dolayısıyla kısmi basınç değeri tam olarak bilinmemektedir. Bu değer 550°C ile 600°C arasında 10⁻⁶

atm. mertebesinde olduğu bilinmektedir (Bormann ve Nölting). Elektrokimyasal pile 1V ' luk gerilim uygulandığında YBCO için kısmi basınç değeri 3.10^{24} atm. olarak bulunur. Dolayısıyla YBCO' daki oksijen konsantrasyonu arttırılmış olup örnek içine oksijen difüzyonu sağlanmış olur.

Aynı sıcaklık değerinde örnekten oksijen alırken V no'lu deney için hesaplanan difüzyon katsayıları Çizelge 4.2' de, akımın zamana bağlı değişimleri sırasıyla Şekil 4.4., Şekil 4.5. ve Şekil 4.6.'da verilmiştir. -1V ' luk gerilim değeri için YBCO için kısmi basınç değeri 3.10^{24} atm. olarak hesaplanmıştır. Oksijen konsantrasyonu azaltıldığı için YBCO'dan dışarı doğru bir oksijen difüzyonu olur.

600°C 'de örneğe oksijen verirken IV 'nolu deney için hesaplanan difüzyon katsayıları, Çizelge 4.3'de, örnekten oksijen alırken III nolu deney için hesaplanan difüzyon katsayıları ise Çizelge 4.4' de verilmiştir. Örneğe oksijen verirken akımın zamanla değişimleri sırasıyla Şekil 4.7, Şekil 4.8 ve Şekil 4.9' da, örnekten oksijen alırken akım zaman değişimleri sırasıyla Şekil 4.10, Şekil 4.11 ve Şekil 4.12'de verilmiştir.

Bu sıcaklık için aynı gerilim değeri için oksijen alma durumunda YBCO' daki oksijen kısmi basınç değeri 1.10^{23} atm. ve oksijen verme durumunda ise 1.10^{-23} atm. olarak hesaplanmıştır.

Her sıcaklık için yapılan deneylerden bulunan difüzyon katsayılarından standart sapmalar hesaplanmıştır. Bu değerlerden yararlanılarak hata hesabı yapılmıştır. Çizelge 4.5'de her sıcaklık için bulunan difüzyon katsayıları hata hesaplarıyla birlikte verilmiştir.

Kısa ve uzun zaman yaklaşımları için bulunan değerler her sıcaklık için aynı mertebededir. Aynı şekilde oksijen alma ve verme durumlarındaki değerler de her sıcaklık için kendi aralarında uyumludur. Sıcaklığın artmasıyla difüzyon katsayısı da artmaktadır.

Çizelge 4.1. 550°C'de örnek oksijen aldığıında hesaplanan difüzyon katsayıları

Deney No	550°C	
	uzun zaman yak.	kısa zaman yak.
I	$2.80 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$	$1.62 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$
II	$2.74 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$	$0.61 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$
III	$2.85 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$	$0.54 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$
IV	$3.48 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$	$0.98 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$
V	$4.11 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$	$1.44 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$
VI	$1.72 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$	$1.09 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$

Çizelge 4.2. 550°C'de örnek oksijen verdiğiinde hesaplanan difüzyon katsayıları

Deney No	550°C	
	uzun zaman yak.	kısa zaman yak.
I	$1.22 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$	$1.67 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$
II	$2.93 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$	$3.24 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$
III	$3.94 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$	$0.81 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$
IV	$3.26 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$	$2.38 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$
V	$2.52 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$	$1.02 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$
VI	$2.21 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$	$1.44 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$

Çizelge 4.3. 600⁰ C' de örnek oksijen aldığıında hesaplanan difüzyon katsayıları

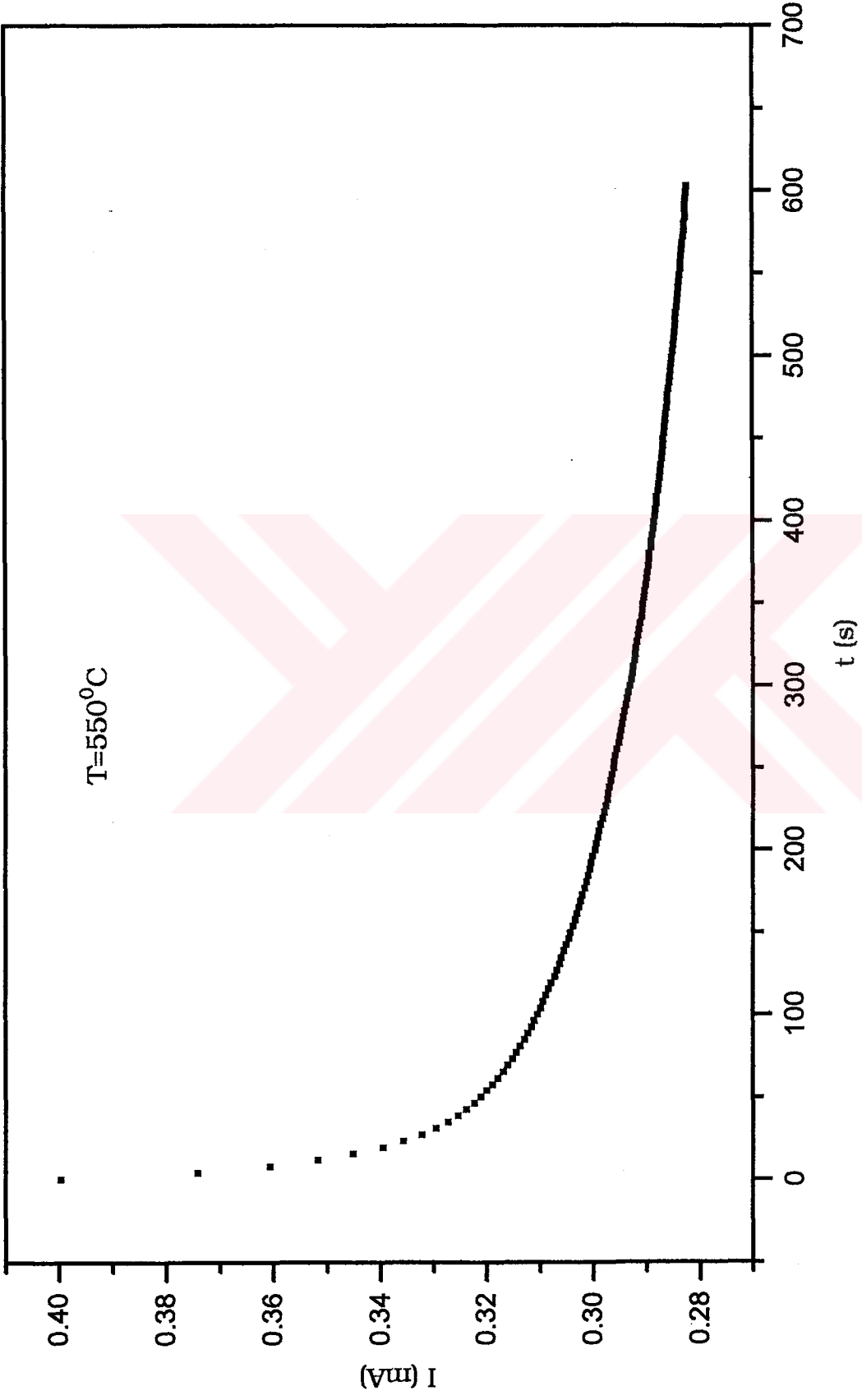
Deney No	600 ⁰ C	
	uzun zaman yak.	kısa zaman yak.
I	$5.39.10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$	$0.79.10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$
II	$2.76.10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$	$4.88.10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$
III	$5.75.10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$	$1.54.10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$
IV	$4.52.10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$	$2.43.10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$
V	$4.43.10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$	$1.15.10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$
VI	$3.63.10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$	$0.41.10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$

Çizelge 4.4. 600⁰C' de örnek oksijen verdiğiinde hesaplanan difüzyon katsayıları

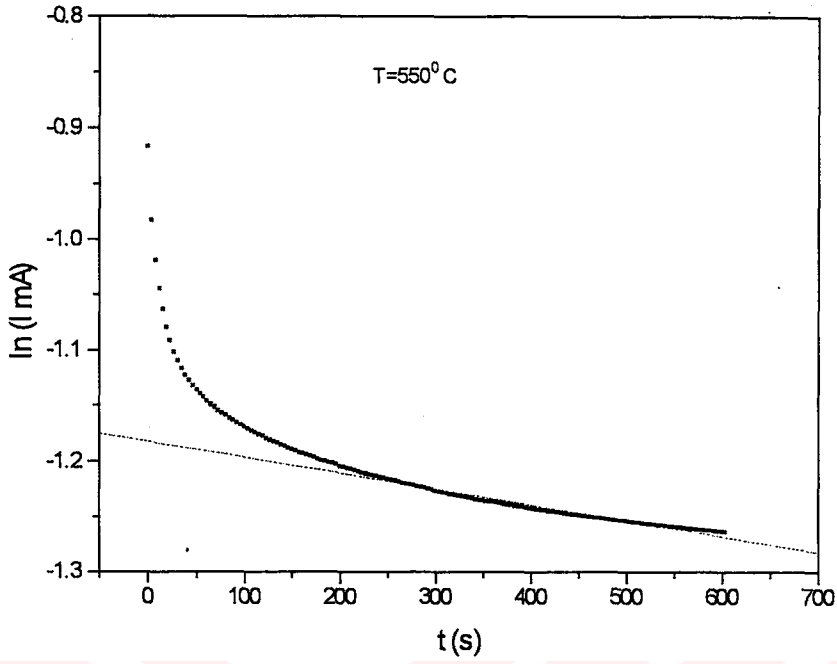
Deney No	600 ⁰ C	
	uzun zaman yak.	kısa zaman yak.
I	$5.02.10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$	$1.99.10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$
II	$2.29.10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$	$1.24.10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$
III	$2.86.10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$	$4.24.10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$
IV	$.2.9610^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$	$1.52.10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$
V	$3.25.10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$	$5.01.10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$
VI	$2.96.10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$	$1.42.10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$

Çizelge 4.5. 550°C ve 600°C için hesaplanan difüzyon katsayıları

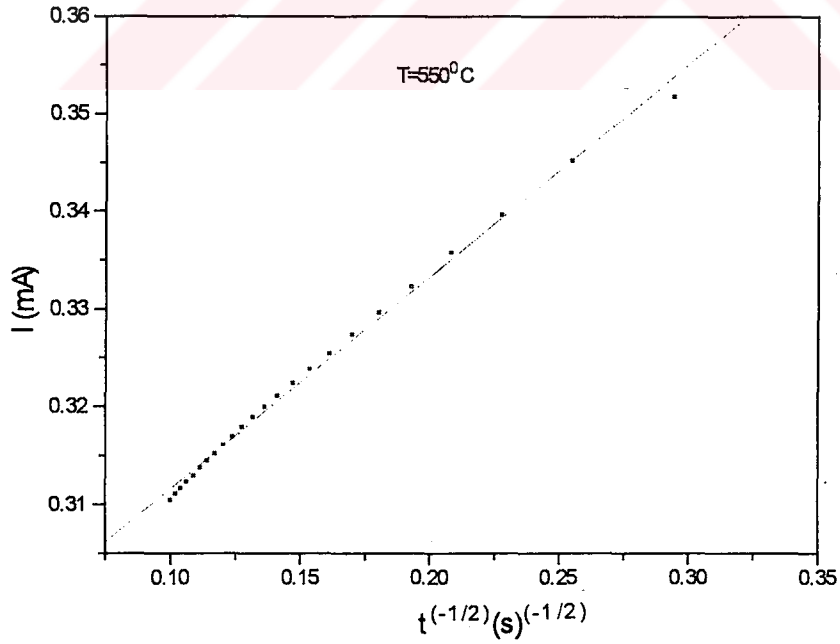
	Uzun zaman yaklaşımı için hesaplanan difüzyon katsayıları	Kısa zaman yaklaşımı için hesaplanan difüzyon katsayıları
T=550°C örnek oksijen aldığında	$2.95 \pm 0.84 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$	$1.04 \pm 0.45 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$
T=600°C örnek oksijen aldığında	$4.41 \pm 1.17 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$	$1.86 \pm 1.72 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$
T=550°C örnek oksijen verdiğinde	$2.68 \pm 0.99 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$	$1.76 \pm 0.92 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$
T=600°C örnek oksijen verdiğinde	$3.18 \pm 0.99 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$	$2.57 \pm 1.72 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$



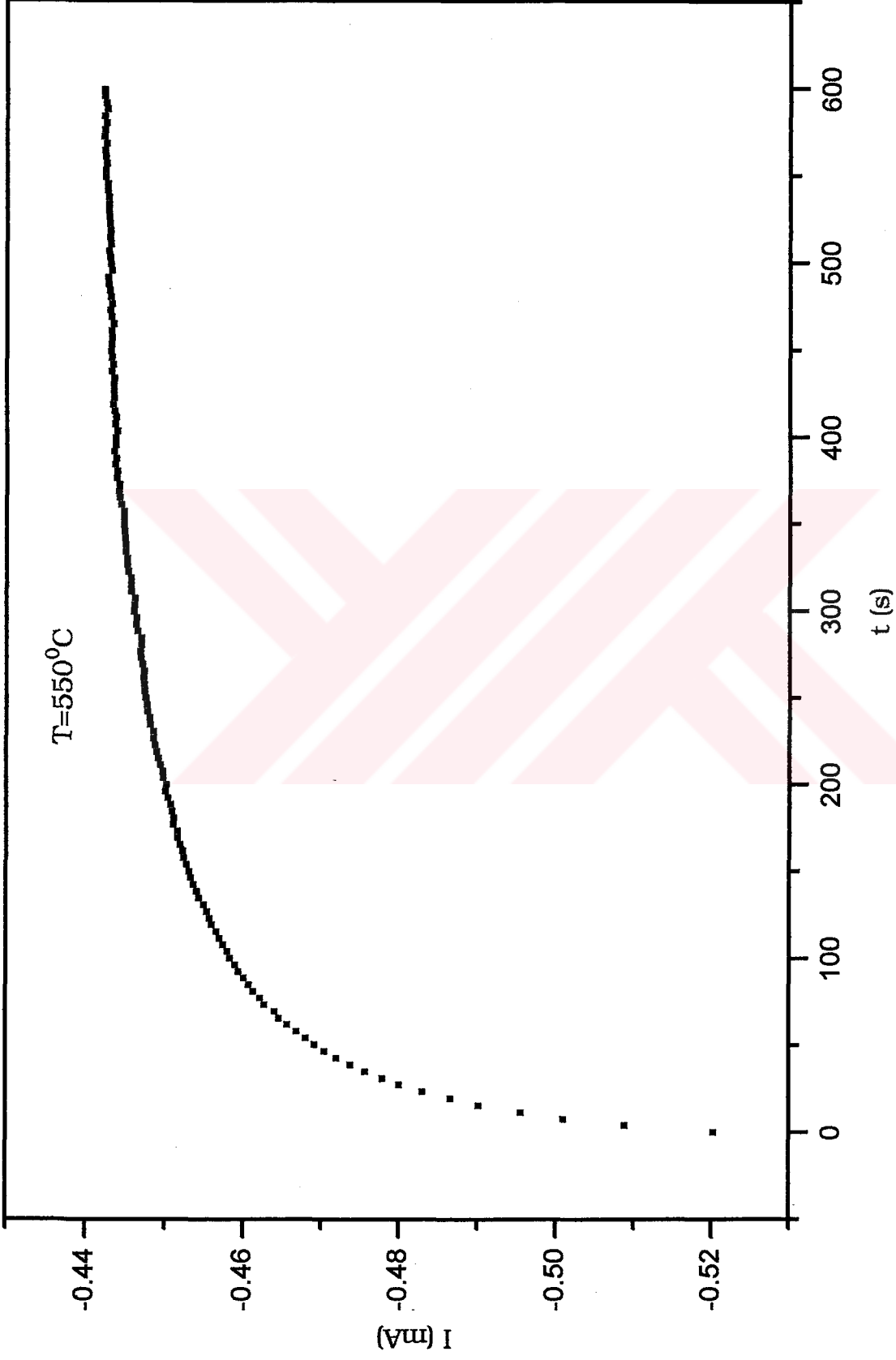
Şekil 4.1.VI no'lu deney için örnek oksijen akımının zamana göre değişimi



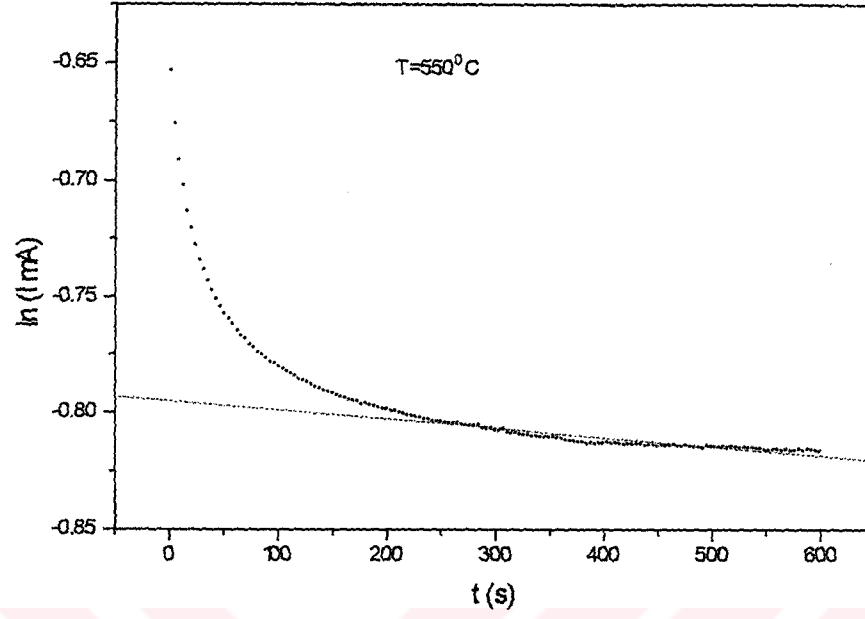
Şekil 4.2. VI no'ludeneý için örnek oksijen aldığıında $\ln I$ 'nın zamana göre değişimi



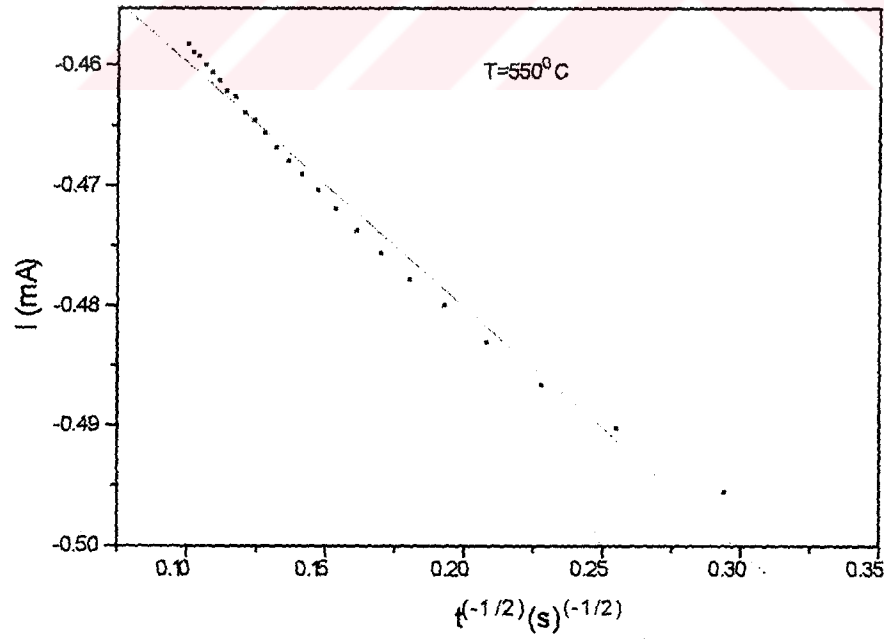
Şekil 4.3. VI no'lu deney için örnek oksijen aldığıında akımın $t^{(-1/2)}$ 'ye göre değişimi



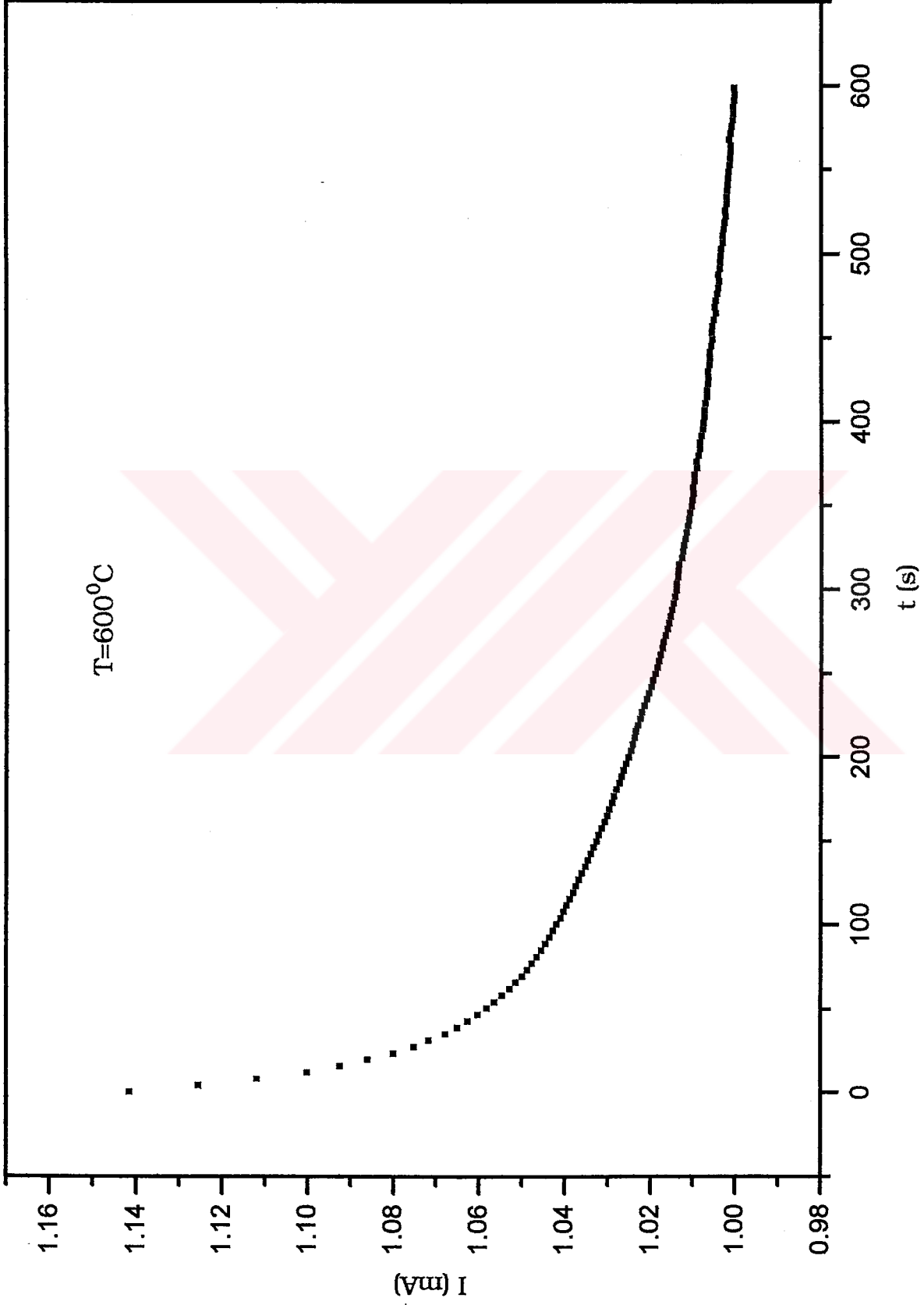
Şekil4.4. V no'lu deney için örnek oksijen verdiğinde akımın zamana göre değişimi



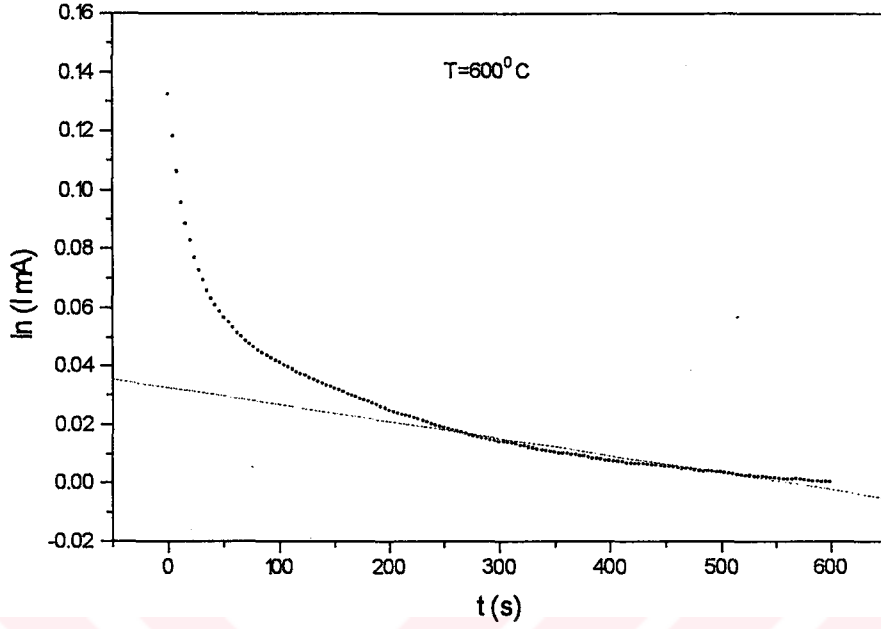
Şekil 4.5. V no'lu deney için örnek oksijen verdiğiinde $\ln I$ 'nın zamana göre değişimi



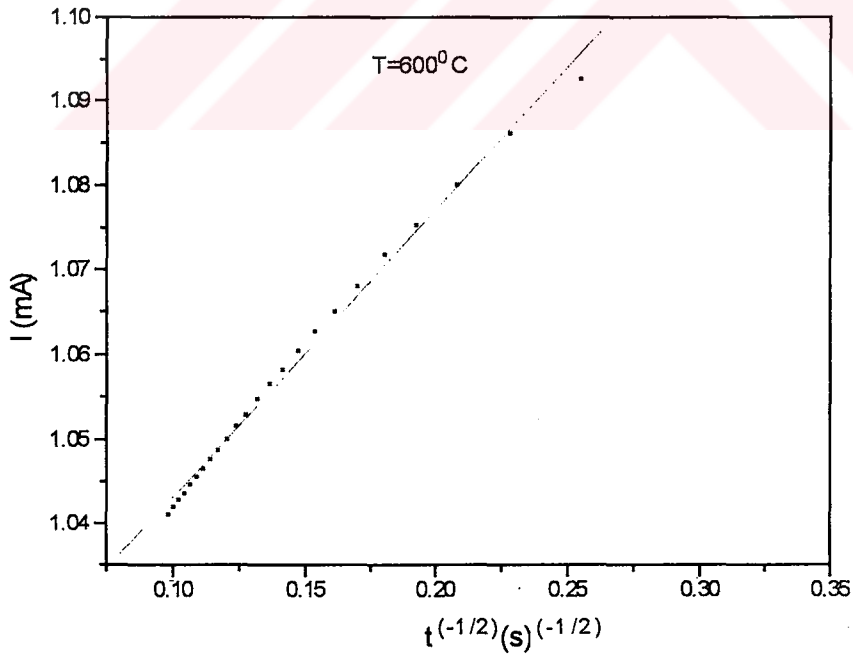
Şekil 4.6. V no'lu deney için örnek oksijen verdiğiinde akımın $t^{-1/2}$, ye göre değişimi



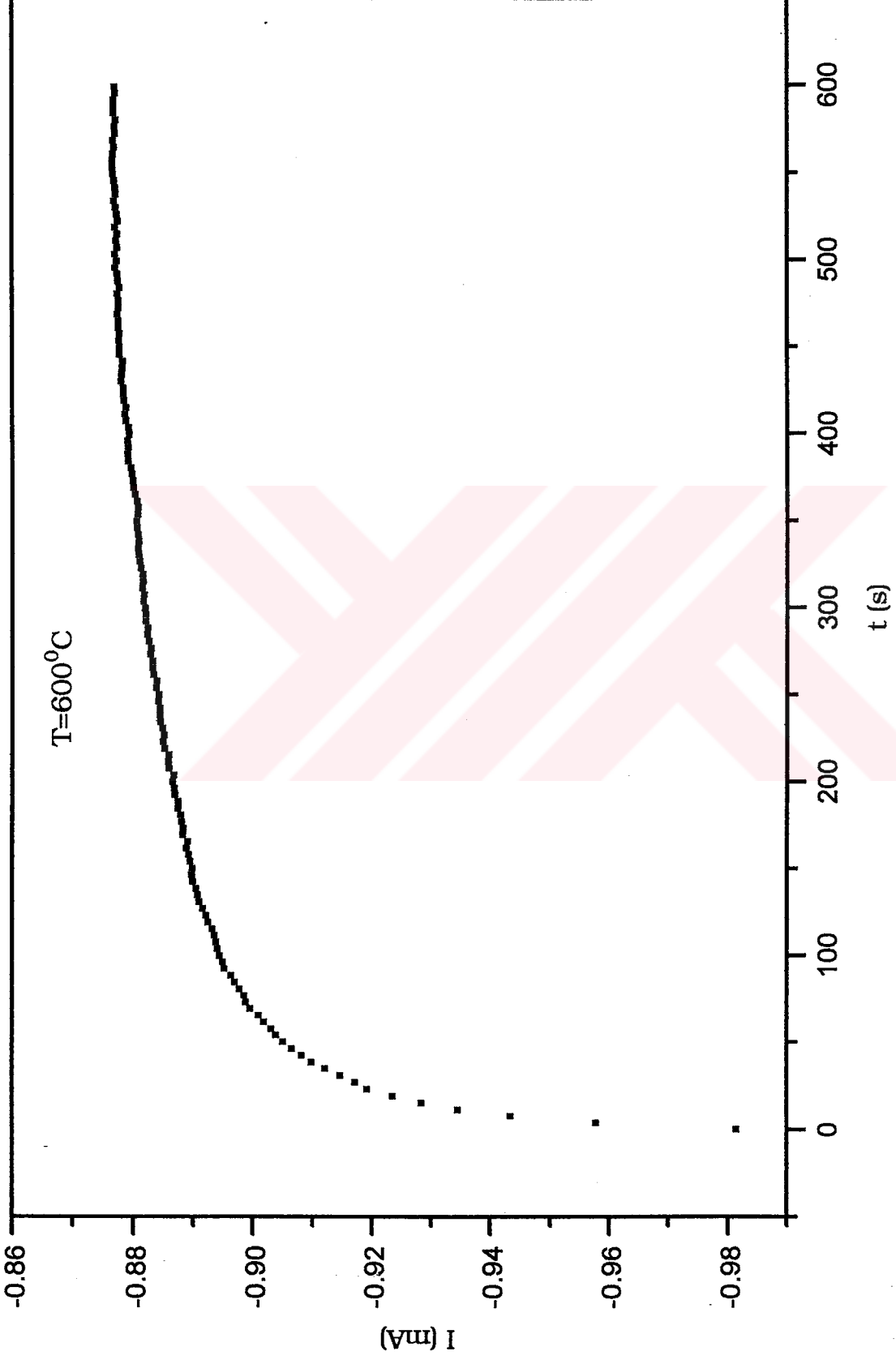
Şekil 4.7.IV no'lu deney için örnek oksijen akımında zamanla zamana göre değişimi



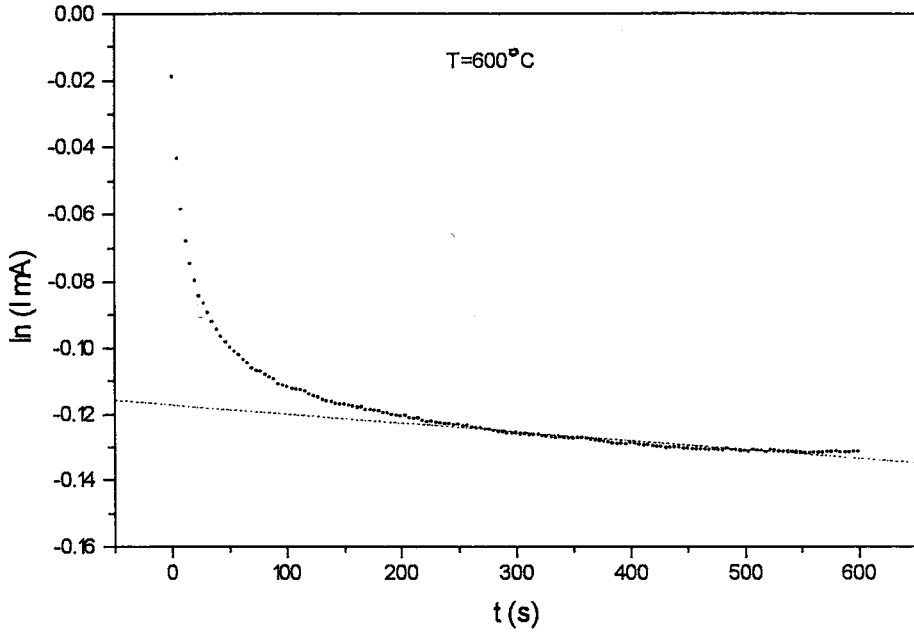
Şekil 4.8. IV no'lu deney için örnek oksijen alırken ln 'nin zamana göre değişimi



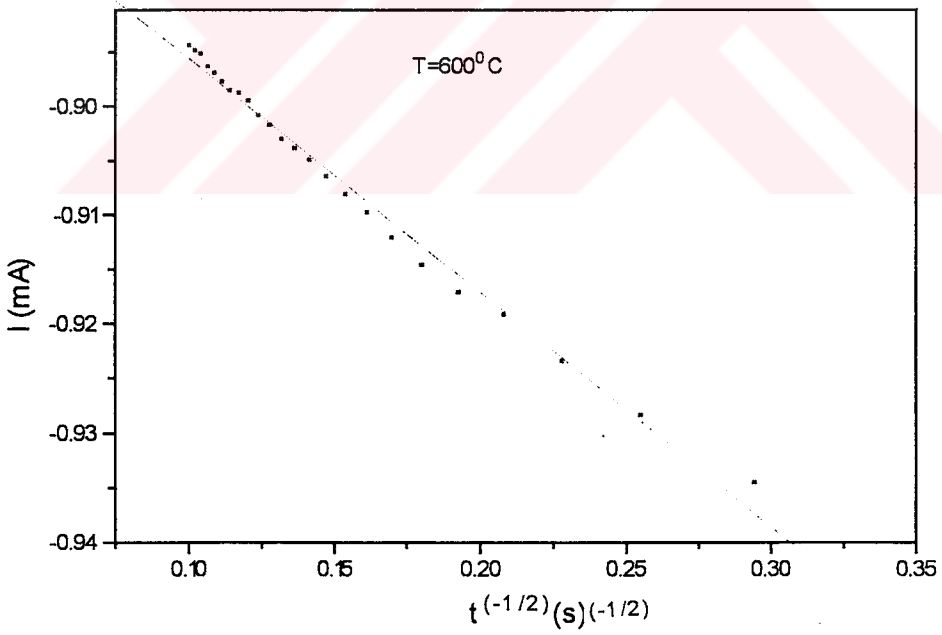
Şekil 4.9. IV no'lu deney için örnek oksijen alırken akımın $t^{(-1/2)}$ 'ye göre değişimi



Şekil 4.10.III no'lu deney için örnek oksijen verdiğiinde akımın zamana göre değişimi



Şekil 4.11. III' no'lu deney için örnek oksijen verdiğiinde $\ln I$ 'nın zamana göre değişimi



Şekil 4.12. III no'lu deney için örnek oksijen verdiğiinde akımın $t^{(-1/2)}$, ye göre değişimi

4.2. TARTIŞMA

4.2.1. Kısa Zaman Yaklaşımı

Kısa zaman yaklaşımı için $I-t^{(-1/2)}$ değişimini gösteren Şekil 4.3, Şekil 4.6, Şekil 4.7 ve Şekil 4.8' de doğrusal fitin başlangıç noktasından geçmediği görülmektedir. Bu durumda bir kaçak akım vardır. Bu da örnek etrafının oksijen kaçırmayacak şekilde yeterli derecede kapatılmadığını göstermektedir. Bir miktar oksijen difüzyon yoluyla örnek içine girmektedir (Gür, 1993)

Kısa zaman yaklaşımında oksijen konsantrasyon profili henüz pelet kalınlığına ulaşmamıştır. İlk akım değerlerinde kaçak akımdan dolayı bir belirsizlik vardır. Bu nedenle kısa zaman yaklaşımı için 11 ile 100 saniye aralığındaki akım değerlerine doğrusal fit yapılmıştır.

4.2.2. Uzun Zaman Yaklaşımı

Kullanılan örneklerde, örnek kalınlığı boyunca çatlakların olması durumunda uzun zaman yaklaşımının kullanılması daha doğru olur. Çatlaklar aracılığıyla hızlı bir oksijen gaz difüzyonu olur. Bu da örnek içindeki oksijen konsantrasyon profillerinin pelet kalınlığı boyunca daha hızlı olmasına sebep olur. Bu durumda kısa zaman yaklaşımını kullanmak doğru olmaz (Gür, 1993).

4.2.3. Difüzyon Katsayıları

YBCO için 550°C ve 600°C ' de hesaplanan difüzyon katsayıları Çizelge 4.5' de verilmişti. Kısa ve uzun zaman yaklaşımları için hesaplanan değerler birbirleriyle uyum içindedir. Bunun yanında sıcaklık arttıkça difüzyon katsayıları da artmaktadır. Bu beklenen bir durumdur. Difüzyon katsayısının sıcaklığa bağlılığı aşağıdaki gibidir:

$$D = A \exp^{-\left(\frac{Q}{RT}\right)} \quad (4.1)$$

'Eş. 4.1'de D difüzyon katsayısı, A bir sabit, Q aktivasyon enerjisi, R gaz sabiti ve T'de sıcaklığı ifade eder. Difüzyon katsayısı sıcaklıkla artmaktadır (Shi, 1989).

YBCO için çeşitli sıcaklıklarda farklı yöntemlerle hesaplanan difüzyon katsayıları Çizelge 4.6' da verilmiştir.

Örnek oksijen verdiği 550°C' de uzun zaman yaklaşımı için hesaplanan difüzyon katsayısı $(2.68 \pm 0.99) \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ ' dır. Bu değer aynı sıcaklık ve yaklaşım için O' Sullivan' ın hesapladığı $5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ değeri ile uyum içindedir.

MacManus 600°C'de örnek oksijen verdiği difüzyon katsayısını $1 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ olarak hesaplamıştır. Aynı sıcaklık değerinde örnek oksijen verdiği uzun ve kısa yaklaşımları için hesaplanan $(3.18 \pm 0.99) \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ ve $(2.57 \pm 1.72) \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ sonuçları bu değerle kıyaslanabilir niceliktedir. Bu değerler MacManus'un ikinci bir çalışmada hesapladığı $8 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ değerine daha yakındır.

Çizelge 4.6' da verildiği gibi aynı sıcaklıklarda hesaplanan difüzyon katsayıları arasında bir uyum yoktur. Bu kullanılan yöntemlerin farklılığından ileri gelmektedir. Bunun yanında elektrokimyasal yöntemle yapılan çalışmalarda bulunan sonuçlar arasında da farklılıklar vardır. Örneğin, O'Sullivan'ın 550°C' de $5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ olarak bulduğu difüzyon katsayısını, Gür 800°C' de yine $5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ olarak bulmuştur. Her iki çalışmada da katı elektrolit olarak YSZ ve referans olarak hava kullanılmıştır. Ancak Gür'ün çalışmasında yığın örnek altın macunla kapatılıp pyrex tozlarıyla çevrelenmiştir. O'Sullivan'ın çalışmasında ise kullanılan örnek ince filmidir.

MacManus 1989 yılında yaptığı çalışmada 600°C ve 750°C için difüzyon katsayıları hesaplamıştır. Bu çalışmada kullanılan referans $\text{Cu}_2\text{O} - \text{CuO}$ toz karışımı olmuştur. Bunun yanısıra, katı elektrolit olarak $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.82}(\text{Y}_2\text{O}_3)$ ve disk şeklinde yığın örnek kullanılmıştır. 1989 yılında 600°C için yaptığı ikinci bir çalışmada silindirik şeklindeki yığın örnek aynı tip katı elektrolit içine sıkıştırılmıştır. Yaptığı iki farklı çalışma için 600°C' de hesaplanan difüzyon

Çizelge 4.6. Çeşitli sıcaklıklarda farklı metodlarla hesaplanan difüzyon katsayıları

METOD	SICAKLIK (°C)	D (cm ² /s)
Elektrokimyasal (MacManus, 1989)	600	8.10^{-7}
	750	1.10^{-4}
Elektrokimyasal (O'Sullivan, 1988)	550	5.10^{-8}
Elektrokimyasal (MacManus, 1990)	600	1.10^{-7}
Elektrokimyasal (Gür, 1993)	800	5.10^{-8}
TGA (Kishio, 1988)	750	5.10^{-6}
Direnç Ölçümü (Tu, 1989)	800	$2.6.10^{-8}$
Optik Mikroskop (Shi, 1989)	500	$3.4.10^{-6}$
	600	$6.2.10^{-6}$
	700	$1.3.10^{-5}$
	800	$1.8.10^{-5}$

katsayıları $1.10^{-7} \text{cm}^2/\text{s}$ ve $8.10^{-7} \text{cm}^2/\text{s}$ ' dir. Bu değerler birbirleriyle uyusmaktadır.

4.2.4. Oksijen Kaçakları

Oksijen difüzyonunun sağlanması için örnek ve YSZ arayüzeyinin çok sıkı temas halinde olması ve örneğin etrafının tamamen kapatılması gerekmektedir. Bu durum Kesim 2.5' de anlatılmıştı. Buna benzer bir çalışma için örnek yüzeyi ve kenarları altın buharlaştırma yöntemiyle kaplandı. Bu örneğin etrafına örnek ile aynı kalınlıkta, dış çapı örnek çapından 0.5 mm. büyük olan pyrex halka yerleştirildi. 850°C ' de oksijen atmosferinde ısı işlem uygulandığında pyrex halkanın örnek etrafını tamamen kapatacak şekilde erimeye başladığı ve altın tabakasının ise buharlaştığı gözlemlendi. Bu durumda örnek ile YSZ arasındaki oksijen kaçaklarını önlemek mümkün olmadı. Ayrıca kullanılan yığın örneklerin presleme işlemi esnasında yüzeyinde oluşan çatlaklar da oksijen kaçağının artmasını sağlamaktadır.

Oksijen kaçaklarının fazla olması nedeniyle, örnek helyum gazı ortamında oksijenini kaybetmektedir. Bu sebeple kullanılan üstüniletken örneğin deney sonunda oksijen stokiyometrisini tayin etmek mümkün olmamıştır.

4.2.4. Oksijen Stokiyometrisi

Elektrokimyasal yöntemlerin kullanıldığı çalışmalarda oksijen stokiyometrisini bulmak için ampirik bağıntılardan yararlanılmıştır (Huang, 1993 ; Wolf, 1988). Huang'ın verdiği ampirik eşitlik şöyledir:

$$7-x = -5.733c + 73.829 \quad (4.2)$$

Bu eşitlikte c latis parametresini göstermektedir. X- ışını kırınım deseninden faydalanıp, c parametresi hesaplanarak x değeri bulunabilir. Örnek elektrokimyasal yolla oksijen aldıktan sonra çekilen X-ışını kırınım desenlerinde c eksenini pikleri başlangıç örneğinden elde edilen piklere göre bir miktar kaymıştır. Bunun

dışında oksijen stokiyometrisi daha duyarlı olarak idometrik titrasyon yöntemiyle de bulunabilir.

Daha basit olarak YBCO için verilen üstün iletkenlik geçiş sıcaklığının oksijen stokiyometrisine bağlı değişimlerinden de oksijen stokiyometrisi tayin edilebilir. Örnek elektrokimyasal yolla oksijen aldıktan sonra ölçülen geçiş sıcaklığı başlangıç örneğinin geçiş sıcaklığına göre daha yüksektir. Bu da oksijen stokiyometrisinin arttığına bir göstergesidir.



KAYNAKLAR

Bednorz, J. G. and Müller, K. A. ,1986, Possible High T_c Superconductivity in the Ba - La - Cu - O System, Z. Phys.,B **64**,189

Bormann, R. , and Nölting J. ,Stability Limits of the Perovskite Structure in the Y-Ba-Cu-O System, Appl. Phys. Lett. , **54** ,2148
Cell , Appl. Phys. Lett. , **52**, 1441

Garvie, R.C. , Zirconium Dioxide and Some of its Binary Systems in High Temperature Oxides , Part II. , A.M. Alper Editor, New York Academic Press. ,1970

Gür, T. M. , Belzner, Andreas. , and Huggins, Robert A. , 1992 , A New Class of Oxygen Selective Chemically Driven Nonporous Ceramic Membranes. Part I. A - Site Doped Perovskites, Journal of Membrane Science, **75**, 151-152

Gür, T. M. and Huggins, R. A., 1993, High Temperature Oxygen Transport and Electrochemical Behavior of $YBa_2Cu_3O_x$, J. Electrochemical Soc. , **140**, 1990

Huang, H. and Grovenor, C.R.M. , 1993, An Elektrochemical Method For Studying High Oxygen Activity Effects in Textured $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ Bulk and Thick Film Samples , Physica C , **210**, 87-96

Karpinski, J. , Conder, K. , and Kaldis, E. , 1988 , Physica C. , **153-5** , 401-2

Kishio, K. , Shimoyama, J. , Hasegava T. , Kitzawa, K. , and Fueki K. , 1987, Japan. J. Appl. Phus. , **26** , 1228-30

Kumar, R. V. , Fray, D. J. , Evetts, J. E . ,Williams, H.W. , Mission, A. , 1993 , Application of High Temperature Electrochemical Techniques to $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, J. Electrochemical Soc. , **140** , 2895

MacManus, Judith. , Fray, Derek. , and Evetts, J. , 1989 , A Solid - State Electrochemical Method For Oxygen Stoichiometry Control In $\text{YB}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, Supercond. Sci. Technol. , **1** , 291

MacManus, Judith. , Fray, Derek. , and Evetts, J. , 1990, An Electrochemical Method For The Determination of The Chemical Diffusion Coefficient In $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ as a Function of Vacancy Concentration , Physica C , **169**, 193-200

Monod, P. , Rittautt, M. , D' Yvorie, F. , Jegoduez, J. , Collin, G. , Revcolevschi, A. , 1987, J. Physique. , **48** ,1369

O' Sullivan, Eugene J. M. , and Chang, Bertha P. , 1988 , Study of Oxygen Transport in $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7.8}$ Using a Solid State Electrochemical Cell , Appl. Phys. Lett. , **52** ,1441

Phillips, J.C. , Physics of High T_c Superconductors, Academic Press, Inc. , New York. ,1989

Shi, D. , Krucpzak, J. , Tang, M. , Chen, N. , and Bhadra, R. , 1989, J. Appl. Phys. , **66**, 4325

Ulmer, Gene C. ,Research Techniques for High Pressure and High Temperature, 1971, Springer - Verlag New York Inc. ,50

Vischjager, D. J. , vanZomeran, A. A. , Schoonman, J. and Kontoulis, I., Steele, B.C.H., 1990, Ionic Conductivity of Ceramic Superconductors, Solid State Ionics, **40/41**, 810

Wen, C. J. , Ho, C. ,Boukamp, B. A. , Raistrick, I. D. , Weppner, W. , and Huggins, R. A. , 1981 , Int. Met. Rev. , **5** ,253

Weppner, W. , and Huggins, R. A. , 1978 , Ann. Rev. Mat. Sci. ,**8**, 269

Wolf, T. , Apfelstedt, I. , Goldacker, W. , Küpper, H. , Flükiger, R. ,1988 , Preparation and Characterization of Isotropic and Textured $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ with High Density and Low Residual Resistivity , Physica C, **153-155** ,351-352



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : H. Eray Bertizlioğlu

Dođum Yeri : Merzifon

Dođum Yılı : 1971

Medeni Hali : Bekar

Eđitim ve Akademik Durumu:

Lise 1985 - 1988 Yenimahalle Yahya Kemal Beyatlı Lisesi

Lisans 1988 - 1993 H.Ü. Müh. Fak. Fizik Mühendisliđi

Yabancı Dil : İngilizce

İş Tecrübesi :

1994 - 1996 H.Ü. Müh. Fak. Fizik Müh. Böl. Araş. Gör.