**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ**
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Gönül AKÇA**

# (Li-Ho) KATKILI BPSCCO İÇİN SÜPERİLETKENLİK ÖZELLİKLERİ

**FİZİK ANABİLİM DALI**

**ADANA, 2010**

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ**
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**REFeAsO1-δ ALAŞIMLARDA SÜPERİLETKENLİK VE MANYETİZMA**

**Gönül AKÇA**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**FİZİK ANABİLİM DALI**

Bu Tez 09/08/2010 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından Oybirliği/~~Oyçokluğu~~ ile Kabul Edilmiştir.

| | | |
|---|---|---|
| ……..... | …….. | ……..... |
| Prof. Dr. Kerim KIYMAÇ | Doç. Dr. Mustafa TOPAKSU | Yrd.Doç. Dr. Faruk KARADAĞ |
| Danışman | Üye | Üye |

| | |
|---|---|
| ...……..... | ...…….. |
| Yrd.Doç. Dr. M.Zeki KURT | Yrd.Doç.Dr. Ahmet EKİCİBİL |
| Üye | II. Danışman |

Bu Tez Enstitümüz Fizik Anabilim Dalında hazırlanmıştır.
**Kod No:**

**Prof. Dr. İlhami YEĞİNGİL**
**Enstitü Müdürü**

Bu Çalışma Ç. Ü. Araştırma Projeleri Birimi Tarafından Desteklenmiştir.
**Proje No: FEF2009YL2**

**Not:** Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

# ÖZ

## YÜKSEK LİSANS TEZİ

## (Li-Ho) KATKILI BPSCCO İÇİN SÜPERİLETKENLİK ÖZELLİKLERİ

**Gönül AKÇA**

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ**
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**
**FİZİK ANABİLİM DALI**

Danışman :Prof. Dr. Kerim KIYMAÇ
Yıl: 2010, Sayfa: 115
Jüri :Prof. Dr. Kerim KIYMAÇ
:Doç. Dr. Mustafa TOPAKSU
:Doç. Dr. Faruk KARADAĞ
:Yrd. Doç. Dr. M.Zeki KURT
:Yrd. Doç. Dr. Ahmet EKİCİBİL (II. Danışman)

Bu çalışmanın amacı, Eritme-Döküm Yöntemi ile üretilen BSCCO süperiletken sistemine yapılan (Li-Ho) katkısının bu sistemi nasıl etkilediğini incelemektir. Bu amaçla çalışmada ilk olarak süperiletkenlik teorileri daha sonraki bölümlerde ise BSCCO yüksek sıcaklık süperiletkenlerinin yapısal, iletkenlik ve fiziksel özellikleri deneysel olarak incelendi. Bu amaçla BSCCO süperiletkenlerin DTA, TGA, XRD, SEM, EDX ve ρ-T analizleri yapıldı. Sonuçlar BSCCO sistemine yapılan (Li-Ho) katkılanmasının süperiletkenlik özellikleri olumsuz etkilediğini gösterdi.

**Anahtar Kelimeler:** BPSCCO, XRD, SEM, Kritik Sıcaklık, ρ-T

## ABSTRACT

## MSc THESIS

**SUPERCONDUCTING PROPERTIES OF (Li-Ho) CO-DOPED IN BPSCCO SUPERCONDUCTOR**

**Gönül AKÇA**

**ÇUKUROVA UNIVERSITY**
**INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES**
**DEPARTMENT OF PHYSICS**

Supervisor :Prof. Dr. Kerim KIYMAÇ
Year: 2010, Pages: 115
Jury :Prof. Dr. Kerim KIYMAÇ
:Assoc. Prof. Dr. Mustafa TOPAKSU
:Assoc. Prof. Dr. Faruk KARADAĞ
:Asst. Prof. Dr. M.Zeki KURT
:Asst. Prof. Dr. Ahmet EKİCİBİL(Co-advisor)

The purpose of this work is the investigation of (Li-Ho) co-doping effects on BSCCO superconductors which are prepared with melt-quenched method. In the first part of this thesis, the physical properties of Bi-based superconductors have been summarized. In the second part, the structural, resistivity and physical properties have been experimentally investigated. For this, superconducting samples have been analyzed by using the DTA, TGA, ρ-T, XRD, SEM and EDX analyses. According to the results of these analyses, it can be say that (Li-Ho) co-doping were slightly degrades superconductivity.



**Key Words**: BPSCCO, XRD, SEM, Critical Temperature, ρ-T

**TEŞEKKÜR**

Yüksek lisans tez çalışmalarım süresince danışmanlığımı yapan, beni her konuda bilgilendiren ve yönlendiren, araştırmalarımın her aşamasında bilgi, öneri ve yardımlarını esirgemeyerek bilimsel katkılarının yanı sıra engin fikirleriyle yetişme ve gelişmeme de katkıda bulunan danışman hocam sayın Prof. Dr**.** Kerim KIYMAÇ'a, en içten teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Yine çalışmalarım süresince her zaman yanımda olan ve her türlü desteği ve yardımı büyük bir öz veri ile bana sunan, günün yirmi dört saati çalışmalarımı takip eden ve ikinci danışmanım sayın Yrd.Doç.Dr. Ahmet EKİCİBİL'e teşekkür ederim.

Ayrıca ölçümlerimde yardımcı olan Hacettepe Üniversitesi Öğretim üyelerinden sayın Prof. Dr. Tezer FIRAT'a ve malzemelerim hazırlanması ve analizleri konusunda her türlü desteği veren Muğla Üniversitesi Öğretim Üyesi sayın Yrd.Doç.Dr. Atilla COŞKUN'a teşekkürlerimi sunarım.

Bunun yanı sıra, tez çalışmalarım sırasında her zaman bana destek ve yardımcı olan grup arkadaşlarım Arş.Gör.Selda KILIÇ ÇETİN, Sultan DEMİRDİŞ Ali Osman AYAŞ, Mustafa AKYOL'a teşekkür ederim.

Çalışmalarım süresinde her zaman bana destek olan eşim Yunus AKÇA'ya, maddi ve manevi olarak bana destek olan, anlayış ve hoşgörü ile yaklaşan aileme, babam Şükrü DAYAN'a, annem Zöhre DAYAN'a, moral kaynağım kardeşim Tuğba DAYAN'a ve ardında sadece adını bırakan çok sevdiğim abim merhum Cumali DAYAN'a teşekkürlerimi bir borç bilirim.

**İÇİNDEKİLER** **SAYFA**

ÖZ……..I
ABSTRACT ..... II
TEŞEKKÜR..... III
İÇİNDEKİLER .....IV
TABLOLAR DİZİNİ……..……VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ ..... X
SİMGELER VE KISALTMALAR ..... XIV
1. GİRİŞ ..... 1
1.2. Süperiletkenliğin Özellikleri ..... 7
1.2.1. Sıfır Direnç Özelliği ..... 7
1.2.2. Kritik Manyetik Alan..... 8
1.3. Süperiletkenlerin Termodinamik Özellikleri..... 9
1.3.1. Süperiletkenlerin Serbest Enerjisi ..... 9
1.3.2. Süperiletken Durumda Entropi (S)……. ..... 11
1.3.3. Süperiletkenlerin Öz ısısı ..... 13
1.3.4. Aktivasyon Enerjis ..... 14
1.4. Nüfuz Etme Derinliği (λ)..... 15
1.5. Eş Uyum Uzunluğu (ξ)..... 16
1.6. Ginzburg-Landau Parametresi..... 17
1.7. I.tip ve II.tip Süperiletkenler..... 18
1.8. Akı Kuantumlanması ..... 22
1.9. Kritik Akım..... 23
1.10. Tünelleme ve Josephson Olayı ..... 25
1.10.1. dc Josephson Olayı ..... 26
1.10.2. ac Josephson Olayı ..... 27
1.11. Yüksek Sıcaklık Süperiletkenliği..... 27
1.12. Yüksek Sıcaklık Süperiletkenlerinin Özellikleri ..... 29
1.13. Bizmut Tabanlı Yüksek Sıcaklık Süperiletkenleri ..... 30

1.14. Özdirenç ve Magnetik Duygunluk ..... 32
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR ..... 35
3. MATERYAL ve METOD ..... 49
3.1. Malzeme Hazırlama Yöntemleri ..... 49
3.1.1. Katıhal Tepkime Yöntemi ..... 49
3.1.2. Eritme-Döküm Yöntemi ..... 50
3.1.3. Çökeltme Yöntemi ..... 51
3.2. Örneklerin Hazırlanması ..... 52
3.2.1.1. $Bi_2Pb_{0.5}$ $Sr_2Ca_4Cu_6O_y$ Örneğinin Hazırlanması ..... 52
3.2.1.2. $Bi_2Pb_{0.5}$ $Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_{0.1}O_y$ Örneğinin Hazırlanması ..... 52
3.2.1.3. $Bi_2Pb_{0.5}$ $Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_{0.2}O_y$ Örneğinin Hazırlanması ..... 53
3.2.1.4. $Bi_2Pb_{0.5}$ $Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_{0.3}O_y$ Örneğinin Hazırlanması ..... 53
3.2.1.5. $Bi_2Pb_{0.5}$ $Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_{0.4}O_y$ Örneğinin Hazırlanması ..... 53
3.2.1.6. $Bi_2Pb_{0.5}$ $Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_{0.5}O_y$ Örneğinin Hazırlanması ..... 54
3.3. Deneysel Yöntemler ..... 55
3.3.1. Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ..... 55
3.3.2. Termogravimetri Analizi (TGA) ..... 57
3.3.3. ρ-*T* Analizi ..... 59
3.3.4. XRD Analizi ..... 59
3.3.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ..... 60
4. BULGULAR VE TARTIŞMA ..... 61
4.1. $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_xO_y$ $(0.0 \leq x \leq 0.5)$ örneklerine ait DTA Analizi ..... 61
4.2. $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_xO_y$ $(0.0 \leq x \leq 0.5)$ örneklerine ait TGA Analizi ..... 66
4.3. $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_xO_y$ $(0.0 \leq x \leq 0.5)$ örneklerine ait ρ-T Analizi ..... 71
4.4. $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_xO_y$ $(0.0 \leq x \leq 0.5)$ örneklerinin Aktivasyon Enerjisinin Hesabı ..... 79
4.5. $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_xO_y$ $(0.0 \leq x \leq 0.5)$ örneklerine ait XRD Analizi ..... 82
4.6. $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_xO_y$ $(0.0 \leq x \leq 0.5)$ örneklerine ait SEM Analizi ..... 89
4.7. $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_xO_y$ $(0.0 \leq x \leq 0.5)$ örneklerine ait EDX Analizi ... 100
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER ..... 103

5.1. Sonuçlar ..... 103
5.2. $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_xO_y$ örneklerinin DTA Analizi Sonuçları..... 103
5.3. $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_xO_y$ örneklerine ait TGA Analiz Sonuçları ..... 103
5.4. $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_xO_y$ örneklerine ait $\rho$-$T$ Analiz Sonuçları ..... 104
5.5. $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_xO_y$ ($0.0 \leq x \leq 0.5$) örneklerine ait Aktivasyon Enerjisinin Hesabı..... 105
5.6. $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_xO_y$ örneklerine ait XRD Analiz Sonuçları ..... 105
5.7. $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_xO_y$ örneklerine ait SEM Analiz Sonuçları ..... 106
5.8. Öneriler..... 107
KAYNAKLAR..... 109
ÖZGEÇMİŞ ..... 115

**TABLOLAR DİZİNİ** **SAYFA**

Tablo 4.1. $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_xO_y$ örneklerin $T_{c.onset}$ ve $T_{c.offset}$ geçiş Sıcaklıkları……78

Tablo 4.2. Tablo 4.2. $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_xO_y$ örneklerinin oluşum şartları, ***a,b*** ve ***c*** örgü parametreleri ve kristal yapısı..... 89

Tablo 4.3. Debye-Scherrer eşitliği kullanılarak hesaplanmış parçacık boyutları ..... 90

Tablo 4.4. $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_xO_y$ ($x$ =0.0,0.1,0.5) örnekleri için atomik ve element yüzdeleri ..... 101

**ŞEKİLLER DİZİNİ** **SAYFA**

Şekil 1.1. Meissner Olayı ..... 2
Şekil 1.2. Normal bir metal olan gümüşün ve bir süperiletken olan kalayın ($T_c$=3.7 K) ρ özdirençlerini sıcaklıkla değişimleri ..... 8
Şekil 1.3. Kritik $H_c$ alanının sıcaklıkla değişimi ..... 9
Şekil 1.4. Bir süperiletkenin manyetik alanla serbest enerjisinin değişimi (Serway, 1998) ..... 11
Şekil 1.5. Süperiletken ve normal durumdaki kalayın entropi değişimi ..... 13
Şekil 1.6. Uygulanan manyetik alanın bir süperiletken içine girişi ..... 16
Şekil 1.7. Süperiletkenler uygulanan alana karşı göstermiş oldukları manyetik davranışlarından dolayı I. ve II. tip süperiletkenler olmak üzere iki grup altında incelenmektedir ..... 20
Şekil 1.8. Etrafında süperakımların dolaştığı normal durumdaki silindirler içeren karışık durumların şematik gösterimi ..... 21
Şekil 1.9. I.tip süperiletkenlerin Eş Uyum Uzunluğu ve Nüfuz Etme Derinliği ..... 21
Şekil 1.10. II.tip süperiletkenlerin Eş Uyum Uzunluğu ve Nüfuz Etme Derinliği ..... 21
Şekil 1.11. Kritik yüzey faz diyagramı ..... 25
Şekil 1.12. İnce bir yalıtkan tabakayla ayrılmış iki süperiletkenin oluşturduğu eklem ..... 26
Şekil 1.13. BSCCO sisteminin kristal yapıları (Tarascon, 1988) ..... 32
Şekil 1.14. $HoBa_2Cu_3O_7$ için Magnetizasyon ve Özdirenç Eğrisi ..... 33
Şekil 2.1. $Bi_2Sr_2Ca_4Cu_6Pb_{0.5}Li_xO_y$ örneğinin $x = 0.0$, 0.1 ve 0.3 için XRD deseni; H: Yüksek, $T_c$ Fazı, L: Düşük $T_c$ fazı (Khalil,2007) ..... 43
Şekil 2.2. Gd1(a), Gd2(b), Gd3(c), Gd4(d) ve Gd5(e) örneklerine ait XRD deseni (Terzioğlu, 2008) ..... 44
Şekil 2.3. $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_2Cu_{3-x}Li_xO_y$ örneklerinin kritik sıcaklığının katkı oranı ile değişimi (Kocabaş,2008) ..... 45
Şekil 2.4. Ho katkısı ile örgü parametrelerinin değişimi ..... 46
Şekil 3.1. Bir camın diferansiyel termal analiz eğrisi ..... 56
Şekil 4.1. $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6O_y$ örneğinin DTA eğrisi ..... 63
Şekil 4.2. $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_{0.1}O_y$ örneğinin DTA eğrisi ..... 64
Şekil 4.3. $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_{0.2}O_y$ örneğinin DTA eğrisi ..... 65

Şekil 4.4. $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_{0.3}O_y$ örneğinin DTA eğrisi ..... 66
Şekil 4.5. $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6O_y$ örneğinin TGA eğrisi ..... 68
Şekil 4.6. $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_{0.1}O_y$ örneğinin TGA eğrisi ..... 69
Şekil 4.7. $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_{0.2}O_y$ örneğinin TGA eğrisi ..... 70
Şekil 4.8. $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_{0.3}O_y$ örneğinin TGA eğrisi ..... 71
Şekil 4.9. $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6O_y$ örneğinin $\rho$-$T$ eğrisi ..... 74
Şekil 4.10. $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_{0.1}O_y$ örneğinin $\rho$-$T$ eğrisi ..... 74
Şekil 4.11. $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_{0.2}O_y$ örneğinin $\rho$-$T$ eğrisi ..... 75
Şekil 4.12. $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_{0.3}O_y$ örneğinin $\rho$-$T$ eğrisi ..... 75
Şekil 4.13. $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_{0.4}O_y$ örneğinin $\rho$-$T$ eğrisi ..... 76
Şekil 4.14. $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_{0.5}O_y$ örneğine ait $\rho$-$T$ eğrisi ..... 76
Şekil 4.15. Hol sayısının (Li-Ho) katkısı ile değişimi ..... 78
Şekil 4.16. Termoelektrik Güç'ün (Li-Ho) katkısı ile değişimi ..... 79
Şekil 4.17. $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6O_y$ örneğinin $\ln(\rho_0/\rho)$'nin 1/T'ye karşı grafiği ..... 80
Şekil 4.18. $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_{0.1}O_y$ örneğinin $\ln(\rho_0/\rho)$'nin 1/T'ye karşı grafiği ..... 81
Şekil 4.19. $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_{0.2}O_y$ örneğinin $\ln(\rho_0/\rho)$'nin 1/T'ye karşı grafiği ..... 81
Şekil 4.20. $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_{0.3}O_y$ örneğinin $\ln(\rho_0/\rho)$'nin 1/T'ye karşı grafiği ..... 82
Şekil 4.21. $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_{0.4}O_y$ örneğinin $\ln(\rho_0/\rho)$'nin 1/T'ye karşı grafiği ..... 82
Şekil 4.22. $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_{0.5}O_y$ örneğinin $\ln(\rho_0/\rho)$'nin 1/T'ye karşı grafiği ..... 83
Şekil 4.23. $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6O_y$ örneğinin XRD deseni ..... 86
Şekil 4.24. $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_{0.1}O_y$ örneğinin XRD deseni ..... 86
Şekil 4.25. $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_{0.2}O_y$ örneğinin XRD deseni ..... 87
Şekil 4.26. $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_{0.3}O_y$ örneğinin XRD deseni ..... 87
Şekil 4.27. $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_{0.4}O_y$ örneğinin XRD deseni ..... 88
Şekil 4.28. $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_{0.5}O_y$ örneğinin XRD deseni ..... 88
Şekil 4.29. $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_xO_y$ örneklerinin örgü parametrelerinin (Li-Ho) katkısına göre değişimi ..... 89
Şekil 4.30. $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6O_y$ örneğinin SEM Fotoğrafı ..... 93
Şekil 4.31. $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_{0.1}O_y$ örneğinin SEM Fotoğrafı ..... 94

Şekil 4.32. $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_{0.2}O_y$ örneğinin SEM Fotoğrafı ..... 96
Şekil 4.33. $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_{0.3}O_y$ örneğinin SEM Fotoğrafı ..... 97
Şekil 4.34. $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_{0.4}O_y$ örneğinin SEM Fotoğrafı ..... 99
Şekil 4.35. $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_{0.5}O_y$ örneğinin SEM Fotoğrafı ..... 100
Şekil 4.36. $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6O_y$ örneğinin EDX analizi ..... 101
Şekil 4.37. $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_{0.1}O_y$ örneğinin EDX analizi ..... 102
Şekil 4.38. $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_{0.5}O_y$ örneğinin EDX analizi ..... 102
Şekil 5.1. $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_xO_y$ örneklerine ait ρ-T eğrileri..... 105
Şekil 5.2. $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_xO_y$ örneklerine ait XRD desenleri ..... 106

**SİMGELER VE KISALTMALAR**

Å : Angström

**B** : Manyetik Alan

BCS : Bardeen-Cooper-Schrieffer Teorisi

°C : Santigrat Derece

C : Öz ısı

$C_n$ : Normal durumun özısısı

$C_s$ : Süperiletken durumun özısısı

$C_v$ : Isınma ısısı

dak : Dakika

DTA : Diferansiyel Termal Analiz

**E** : Elektrik alanı

e : Elektronun yükü

EDX : Energy Dispersive X-Ray (Enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi)

eV : Elektron volt

$\mathbf{F_e}$ : Elektriksel Kuvvet

$g_s$ : Süperiletken Durumun Serbest Enerjisi

h : Planck Sabiti

$H_{ter}$ :Tersinmezlik çizgisi

(hkl) : Miller indisleri

**H** : Dış manyetik alan

$\mathbf{H_c}$ : Kritik manyetik alan

$\mathbf{H_{c1}}$ : Alt kritik manyetik alan

Ho : Holmiyum

$\mathbf{H_{c2}}$ **:** Üst kritik manyetik alan

K **:** Kelvin

$k_B$ **:** Boltzman sabiti

$\lambda_L$ **:** London nüfuz derinliği

$\xi$ **:** Eşuyum uzunluğu

$\kappa$ **:** Ginzburg – Landau Parametresi

$J_c$ **:**Kritik Akım Yoğunluğu

Li **:** Lityum

$\mu_0$ **:** Manyetik Geçirgenlik

M **:** İzotopik Kütle

$p$ **:** Hol Sayısı

$S_n$ **:** Normal Durumdaki Entropi

$S_s$ **:** Süperiletken Durumdaki Entropi

SEM **:** Taramalı elektron mikroskobu

T **:**Mutlak sıcaklık

$T_c$ **:** Kritik sıcaklık

$T_{c.onset}$ **:** Süperiletkenlik geçiş sıcaklığı başlangıç değeri

TEP **:** Termoelektrik Güç

$\varphi$ **:**Manyetik akı

$\mu$ **:** Manyetik dipol moment

TG **:** Termalgravimetri

$U_a$ **:** Aktivasyon enerjisi

$w$ **:** Açısal Frekans

XRD : X-Ray Difraksiyonu

$\sigma$ : Öz iletkenlik

$\rho$ : Öz direnç

$\rho_0$ : Normal durumdaki özdirenç

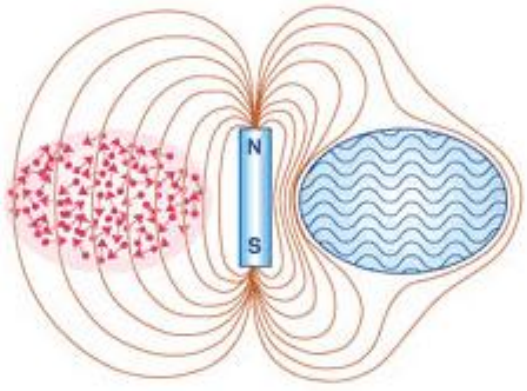
$c$ : Manyetik duygunluk

# 1. GİRİŞ

Bilindiği gibi elektrik akımını pozitif veya negatif yükler oluşturur. Metallerde akım bir metal boyunca akan elektronlardan kaynaklanır. Metaller genellikle düzenli kristaller oluşturan atomlar örgüsüne sahiptir ve bu örgü içindeki kimi elektronlar ait oldukları atomlardan kurtularak serbest hale gelir. İşte elektrik akımına kaynaklık eden elektronlar bunlardır. Bu elektronlara iletim elektronları denir. Elektronlar aslında düzenli kristal örgü boyunca serbestçe hareket edebilirler. Ancak, bazen örgünün düzenli yapısını bozan herhangi bir kusur oluştuğunda bu kusur elektonların serbest hareketini engeller bu da akıma karşı bir dirence yol açar. Bu elektriksel direncin temel olarak iki kaynağı vardır. Bunlar; örgüdeki kayıp atomların oluşturduğu boşluklar nedeniyle kristal örgüde oluşan kusurlar ve örgü titreşimleridir. Mutlak sıfırın üzerindeki sıcaklıklarda örgü içindeki atomlar iyonlaşır ve bu iyonlar sıcaklık etkisi ile titreşirler; ortaya çıkan titreşim kristal örgü boyunca yayılır. Aynı ışığı oluşturan fotonlar gibi dalga ya da parçacık gibi davranan ve bir katının titreşiminin parçacık özelliğini betimleyen niceliklere fonon adı verilir. Oda sıcaklığında bakır tel ya da normal bir iletkende hızla hareket eden çok sayıda fonon vardır. İşte, bu tür iletkenlerdeki direncin nedenlerinden birisi elektronların metal boyunca hareket ederken bu fononlarla karşılaşması yani elektronlarla fononların çarpışmasıdır. Metal bir tel soğutulduğunda ya da sıcaklığı oda sıcaklığının altına düşürüldüğünde direnci azalır. Çünkü bu nedenle örgü titireşimleri azalır ve elektron akışı kolaylaşır. 1911'de Heike Kammerling Onnes katı civanın 4.2 K' de elektriksel direncinin ölçülemeyecek kadar küçük bir değere düştüğünü buldu (Onnes, 1911). Aynı deney kalayın direncinin de 3.72 K'de sıfıra düştüğünü gösterdi. Bazı malzemeler belli sıcaklık değerleri altında açıkça farklı bir duruma geçiyorlardı. Onnes bu yeni keşfettiği duruma süperiletkenlik adını verdi. Süperiletkenliğin keşfinden sonra bilim adamları bu alanda yoğun araştırmalar yapmışlardır.

1933' de Meissner ve Oschenfeld süperiletken bir maddenin, bir manyetik alan etkisinde kritik sıcaklığının altındaki bir sıcaklığa soğutulduğunda, iç kısmındaki tüm manyetik akıyı dışarı attığını buldular (Meissner ve Ochsenfeld, 1933). Benzer şekilde, madde kritik sıcaklığının altına kadar soğutulduktan sonra

manyetik alan uygulandığında, manyetik akının süperiletkene girmediğini gördüler. Bu yüzden bir süperiletken tam bir diyamagnet gibi davranır. Diyamanyetik bir atomdaki yörüngesel elektronlar dönme hareketlerini dıştan uygulanan manyetik alana karşı koyacak bir net manyetik moment oluşturmak üzere düzenlerler. Lenz yasasına göre, manyetik akı bir devre içinde değiştiği zaman devrede akıdaki değişime karşı koyacak yönde bir indüksiyon akımı meydana gelir. Süperiletken bir malzemeye dış manyetik alan uygulandığı zaman hareketleri tıpkı bir atomdaki gibi engellenmemiş olan elektronlar, Cooper çiftleri oluşturarak hareketlerini uygulanan alana karşı koyan bir manyetik alan oluşturacak şekilde ayarlarlar ve süperiletken malzeme safsa yalnız yüzey akımları, saf değilse normal bölgeleride çevreleyen girdap (vorteks) akımları oluştururlar. Bu durumda süperiletken eğer safsa tek bir diyamanyetik atom gibi davranır, yani uygulanan alana eşit ve zıt yönlü bir indüksiyon alanı oluştuğu için içerisindeki akı yok olur, işte bu Meissner olayıdır. Şekil 1.1.'de Meissner olayı gösterilmektedir. Süperiletkenlerin iki ana özelliği, manyetik akının dışlanması ve akım akışına direncin bulunmayışı birbiriyle ilişkilidir. Dış manyetik alan uygulandığında akı dışlamasını sürdürmek için kalıcı dirençsiz bir yüzey akımının olması zorunludur.




Şekil 1.1. Meissner Olayı (Maharishi Vastu)

1950'de yapılan deneyler, aynı elementin farklı izotoplarından oluşmuş kristalin kritik sıcaklığının izotopik kütleye bağlı olduğunu açıkladığı zaman süperiletkenlik olayında örgü titreşiminin oynadığı önemli rol kanıtlanmış oldu. M, katının ortalama izotopik kütlesi olup, $M^{1/2}T_c$ =sabit ile verilen bu bağımlılığa izotop

etkisi denir. Bu bağıntı, örgü titreşimleri olmadığında ($M \to \infty$ olduğunda) kritik sıcaklığın sıfıra gideceğini (böylece süperiletkenlik yok) göstermektedir. Örgü titreşimlerinin önemi, süperiletkenlik olayından elektron-fonon etkileşmesinin sorumlu olduğu bir durumu önermektedir.

1951 yılında Ginzburg ve Landau tarafından süperiletken durum ve bu durumdaki düzen parametresinin teorisi verilmiştir. 1953 yılında ise Pippard, süperiletken ve normal faz bölgeleri arasındaki ara yüzey enerjisinin kaynağını açıklayacak bir uzunluk bulmuş ve bu uzunluğa "Eş Uyum Uzunluğu" demiştir.

1957'de Bardeen, Cooper ve Schrieffer, elektron-fonon etkileşmelerini de içine alan BCS teorisi olarakta bilinen ayrıntılı bir mikroskopik teori ileri sürdüler (Barden, Cooper ve Schrieffer, 1957). Teoriye göre, negatif yüklü bir elektron örgü içerisinde ilerlerken pozitif yüklü iyonları kendine doğru saptırır. Örgüde oluşan hareketlilik de bir fonon salımına neden olup bu da elektronun etrafında bir pozitif yük katmanı oluşturur. İyonları saptıran elektron örgüyü terk etmeden yani örgü eski haline dönmeden ikinci bir elektron daha gönderilirse normalde birbirilerini itmesi gereken elektronlar birleşerek uyumlu bir çift oluştururlar. Bunu görmek için, ağır iki topu bir yatak boyunca yuvarlamayı düşünelim. Birinci top yatağın yaylarını bastırır. İkinci top ilk topun etkisi kaybolmadan önce yuvarlanırsa ilk top tarafından oluşturulan çukur yere doğru sapar. Diğer bir deyişle, iki top arasında bir çekim kuvveti varmış gibi görünür (Buğdaycı, 2008). BCS teorisi, elektronların kristal örgüyle etkileşerek birbirilerini çekebileceklerini başarılı bir şekilde açıklamaktadır. BCS teorisinin öngörüleri deneysel sonuçlarla mükemmel bir uyum içindedir. Şimdi bu teorinin nitel bir modelini inceleyelim.

Örgüdeki bitişik iyonların yakınından geçen bir elektron bu iyonların her birine momentum kazandıracak bir dizi Coulomb etkileşmeleri ile etkiyebilir. Örgünün esnek özelliklerinden dolayı bu artırılmış pozitif yük yoğunluğu bölgesi, örgü içinde momentum taşıyan bir dalga gibi yayılacaktır. Yani, fononun taşıdığı momentum momentumu azalan elektron tarafından sağlanır. Eğer daha sonra ikinci bir elektron hareket halindeki artmış pozitif yük yoğunluğu bölgesinden geçerse çekici bir Coulomb etkileşmesi görecek ve dolayısıyla hareket eden bölgenin taşıdığı bütün momentumu soğurabilecektir. Yani ikinci elektron birinci elektron tarafından

sağlanan momentumu yutmak suretiyle fononla etkileşir. Net etki, iki elektronun birbirleriyle bir miktar momentum değiş tokuşu yapması ve böylece birbirleriyle etkileşmesidir. Her ne kadar etkileşme, fononu bir araç olarak içeren iki basamaklı bir olay ise de, kesinlikle iki elektron arasında bir etkileşmedir. Ayrıca, bu çekici bir etkileşmedir. Çünkü basamaklardan herhangi birinde görülen elektron çekici Coulomb etkileşmelerine katılmıştır. BCS teorisi, fonon değiş tokuş dizisinden ileri gelen iki elektron arasındaki bu çekim kuvvetinin belirli koşullarda yüklerin aralarındaki doğrudan Coulomb etkileşmesinden (perdelenmiş) meydana gelen itme kuvvetini biraz aşabileceğini göstermektedir. O zaman elektronlar birbirlerine zayıfça bağlı kalacak ve Cooper çifti denilen çiftleri oluşturacaklardır.

Cooper çiftleri zayıfça bağlı olduklarından sürekli parçalanırlar ve sonra genellikle farklı eşlerle olmak üzere yeniden oluşurlar. Yine zayıfça bağlı oldukları için sayıca fazladırlar. Bir çiftin iki elektronu arasındaki uzaklığın $10^4$ Å mertebesine kadar olabileceği bilinmektedir. Bu yüzden çiftin elektronları tarafından tutulan bölgede çiftleşme olayına katılmak isteyen daha birçok elektron vardır. Eğer elektronlar böyle oluşturulabilirse sistem son derece sıkı bağlı ve daha kararlı olacaktır. Uygulanan elektrik alan olmadığında sistem her çiftin toplam lineer momentumunu sıfıra eşit tutarak bunu başarır. Çiftin oluşması tartışması, her çiftin toplam momentumunun sabit olduğunu göstermektedir. Çünkü iki elektron arasındaki fonon değiş tokuşu sonucu çiftin toplam momentumunun korunması gerekir. Eğer bütün çiftler aynı sabit toplam momentuma sahip olurlarsa, o zaman eski çiftlerin parçalanması ve yeni çiftlerin oluşması olayları haliyle engellenemeyecektir. Çünkü herhangi bir çift fonon değiş tokuşuyla başka bir çiftle değiştirilebilecektir ve böylece maksimum sayıda çift ortaya çıkacaktır. Verdiğimiz nitel arguman nedeniyle bu sonuç akla yatkındır. Çiftlerin hepsi aynı toplam momentuma sahip oldukları zaman çift oluşumunu betimleyen dalga fonksiyonları aynı fazda ve yapıcı bir şekilde birleşirler. Çift oluşumu için büyük bir olasılığa yol açtıklarını gösteren BCS teorisinin nicel hesaplarıyla bu durum tamamen somut bir temele oturtulmaktadır. Uygulanan elektrik alan olmadığı zaman simetri özellikleri açıkça çiftin toplam momentumunun ortak değerinin sıfır olmasını zorunlu kılar. Her çiftin elektronunun böyle koşullarda neden eşit büyüklükte ama ters yönde lineer

momentumlara sahip olmaları gerektiği görülür. Ayrıca, sistemin temel durumunun son derece düzenli olduğu da anlaşılır. Çünkü örgüdeki bütün çiftlerin kütle merkezlerinin hareketi tamamen aynıdır. Bu düzen sadece çift tarafından tutulan bölgede değil bütün örgüde sürmektedir. Çünkü çiftlerin sayısı çoktur ve bu yüzden çok sayıda üst üste gelme vardır. Düzenlilik üst üste gelen bitişik bölgelerden kaynaklanmaktadır.

Dış elektrik alan uygulandığında, iki elektron yüküne sahip parçacıklar gibi davranan çiftler bu alanın etkisi altında örgü içinde hareket ederler. Fakat, bunu sayılarını maksimumda tutarak düzenin korunması sürecek şekilde yaparlar. Böylece çiftler bütün kütle merkezleri aynı momentuma sahip olacak şekilde hareket etmek suretiyle akım taşırlar. Her çiftin hareketi kalanların hepsinin hareketine kenetlemektedir ve bu yüzden hiç biri düşük sıcaklık direncine sebep olan örgü kusurlarından gelişigüzel saçılmalara karışmazlar. Bu nedenle sistem simetriktir.

Süperiletkenlikten Cooper çiftlerinin sorumlu oldukları düşünülmektedir. Süperiletkenliğe izin verecek kadar çok sayıda Cooper çiftlerinin oluşması için şu koşullar gerekmektedir;

**(1)** Örgüdeki keyfi ısısal fonon sayısını azaltmak için sıcaklığın düşük tutulması ki bu durum süperiletkenlikle ilgili düzenli olayları kolaylaştıracaktır.

**(2)** Elektron-fonon arasındaki etkileşimin kuvvetli olması, öyleki, iletim elektronlarının ısısal örgü titreşimleriyle zayıfça etkileşmesinden dolayı oda sıcaklığında kısmen düşük bir dirence sahip olan madde düşük sıcaklıklarda süperiletken olmayacaktır.

**(3)** Fermi enerjisinin hemen altında yer alan durumlardaki elektron sayısının büyük olması ki bunlar enerjik olarak Cooper çiftlerini oluşturabilen elektronlardır.

**(4)** İki elektronun anti-paralel spine sahip olmaları, bu durumda uzay öz-fonksiyonu ad-değiş tokuşuna göre simetrik olacaktır ki, bu da elektronların bir çift oluşturacak kadar birbirilerine yakın olmaları demektir.

**(5)** Dışarıdan uygulanan elektrik alan olmadığında, çiftin iki elektronunun eşit büyüklükte ama ters yönde lineer momentumuna sahip olmaları gerekir. Bu durum çift oluşumundaki maksimum elektron sayısı katılımını kolaylaştırır.

BCS teorisine göre, mutlak sıfır sıcaklığında bir Cooper çiftinin bağlanma enerjisi yaklaşık 3.5- 4.6 $k_B T_c$' dir. Sıcaklık yükseldikçe bağlanma enerjisi azalır ve sıcaklık kritik $T_c$ sıcaklığına eşit olduğunda sıfıra gider. $T_c$' nin üzerinde Cooper çiftleri bağlı değildir. Normal durumda elektronlar Fermi-Dirac istatistiğine, süperiletkenlik geçiş sıcaklığının altında oluşan Cooper çiftleri ise bozonlar gibi davranır ve Bose-Einstein istatistiğine uyarlar.

1975'de metallerin yanı sıra $Ba(Pb,Bi)O_3$'ün 13 K'de süperiletkenlik göstermesi bütün dikkatleri seramik süperiletkenlere çekti. 1986 yılına kadar ancak 35 K'den küçük kritik sıcaklıkların altında birçok element, bileşik ve alaşımın süperiletken oldukları keşfedilmiştir. Süperiletkenlik konusundaki en önemli keşif, CuO'in İtriyum ve Baryumla alaşımlandırılması ile elde edilen bileşiğin $T_c$ değerinin 90 K'e yükselmesidir. 1986'dan sonra kritik sıcaklıkları 90 K ve üzerinde olan ve yüksek sıcaklık süperiletkenleri olarak adlandırılan seramik tipi bileşikler keşfedilmiştir.

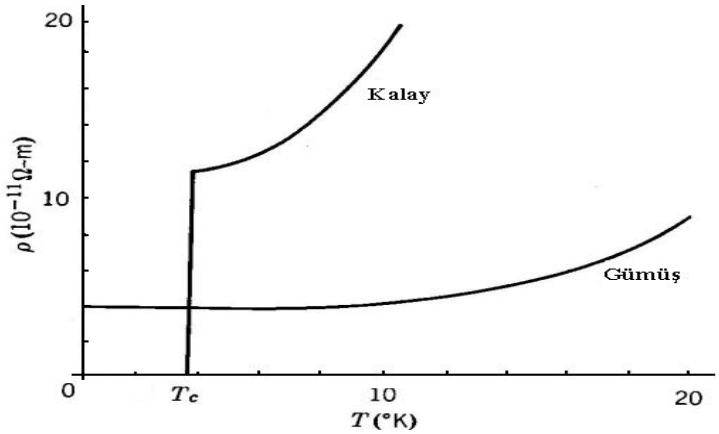
1988 yılının başında Tsukuba Laboratuvarında Meada ve arkadaşları süperiletkenlik geçiş sıcaklığını Bi-Sr-Ca-Cu-O sisteminde 110 K olarak buldular (Maeda, 1988). Bundan kısa birsüre sonra Hazen ve arkadaşları, Bi yerine Tl'u kullanarak Tl-Ba- Ca-Cu-O sisteminde geçiş sıcaklığını 125 K olarak saptadılar (Hazen, 1988). Literatüre geçen en yüksek geçiş sıcaklığı ise Gao ve arkadaşları tarafından Hg-Ba-Ca-Cu-O sisteminde 164 K olarak bulunmuştur (Gao, 1994). 2001 Ocak ayında, Japonya'da düzenlenen bir sempozyumda Akimitsu'nun grubunca sunulan çalışmada, Magnezyum diboridin ($Mg_2B_2$) 39 K'de süperiletken olduğu anlaşıldı (Nagamatsu, 2001). Bu keşif, uluslararası düzeyde çalışmaların yoğunlaşmasını sağladı.

Günümüzde süperiletkenlikle ilgili yapılan çalışmalar daha çok oksit süperiletkenler ve ($Mg_2B_2$) üzerinde yoğunlaşmıştır. Süperiletkenlik konusunda yapılan bu çalışmaların hedefi, oda sıcaklığında süperiletkenlik kazanacak alaşımların veya bileşiklerin geliştirilmesi ve bu malzemelerin yüksek elektrik akımı taşıyacak mekanik özelliklere sahip olarak üretilmesidir.

## 1.2. Süperiletkenliğin Özellikleri

### 1.2.1. Sıfır Direnç Özelliği

Elektronlar dalga yapısına sahip olduklarından metal içinde ilerleyen elektron aynı yönde ilerleyen bir düzlem dalga ile temsil edilir. Böylece elektronlar kristal içinde momentum kaybetmeksizin serbestçe ilerleyebilirler (Korolay, 2007). Kristal örgüde safsızlık atomları veya yapı kusurları varsa mükemmel periyodikliği bozar. Metallerde direnç; elektronların, fononlar, safsızlıklar ve kristal kusurlarından saçılmaları ile oluşmaktadır. Mükemmel saf metallerde direnç sadece sıcaklık etkisi ile doğan fononların elektronları saçmasından kaynaklanmaktadır. Bu nedenle saf metallerde sıcaklık 0 K'e giderken dirençte sıfıra gidecektir. Ancak herhangi bir metalin daima safsızlıklara sahip olması nedeniyle elektronlar sıcaklıktan bağımsız olarak da saçılacaklar ve böylece 0 K'de dahi bir direnç göstereceklerdir. Öte yandan süperiletken bir malzemeninde sıcaklığının düşmesiyle direnci önce sürekli olarak azalır fakat kritik sıcaklığa gelindiğinde direnç aniden sıfıra gider. Süperiletkenlik durumunda, doğru akım için elektriksel direnç sıfırdır yani süperiletken durumda akımda herhangi bir kayıp yoktur. Bundan dolayı süperiletken bir halkada akım çok uzun süre kayıpsız akabilir. Süperiletkenlik durumunun belirlenmesinde kullanılan temel özelliklerden biri sıfır direnç özelliğidir. Şekil 1.2, süperiletken olan kalay ve süperiletken olmayan gümüş için çok düşük sıcaklıklarda özdirencin sıcaklıkla değişimini göstermektedir. Şekilden, süperiletken olmayan gümüşün özdirencinin yaklaşık olarak 10 K'in altındaki sıcaklıklarda hemen hemen sıcaklıktan bağımsız, sabit değerli ve süperiletken olan kalayın özdirencinin ise 7 K'de aniden sıfıra düştüğü ve elektriksel iletkenliğinin sonsuz değerler aldığı görülür.




Şekil 1.2. Normal bir metal olan gümüşün ve bir süperiletken olan kalayın ($T_c$=3.7 K) ρ özdirençlerinin sıcaklıkla değişimleri

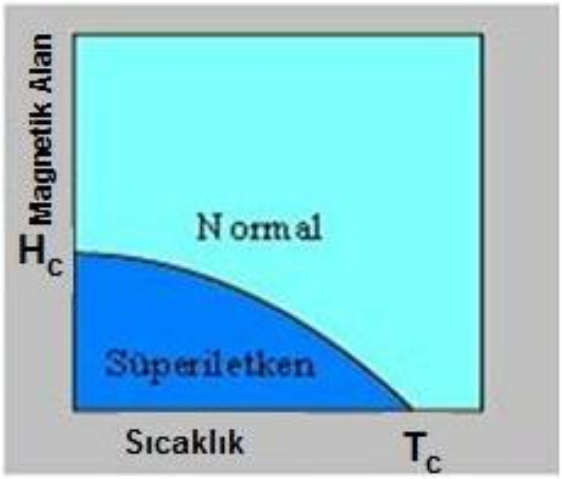
### 1.2.2. Kritik Manyetik Alan ($H_c$)

Süperiletken geçişleri en az kritik sıcaklık kadar belirleyen bir başka temel özellik de kritik manyetik alandır. Nasıl ki bir süperiletken kritik sıcaklığın üzerinde normal direnç, altında sıfır direnç gösteriyorsa bir süperiletken için kritik manyetik alanda öyledir. Süperiletken durumda malzemeye dış bir manyetik alan uygulandığında, alanın belirli bir değerine kadar malzeme süperiletkenliğini korurken yeteri kadar güçlü bir manyetik alan süperiletkenliği yok edebilir ve normal direnç tekrar ortaya çıkabilir. Süperiletkenliği bozan ve sıcaklığın bir fonksiyonu olan bu alan kritik manyetik alan ($H_c$) olarak tanımlanır. Bir süperiletken için kritik alanın sıcaklığın fonksiyonu olarak değişimi Şekil 1.3.'te görülmektedir. Kritik manyetik alanının sıcaklık bağımlılığı

$$H_c = H_c(0)\,[1-(T/T_c)^2] \qquad (1.1.)$$

ile verilmektedir.

Kritik manyetik alan sıcaklık kadar malzemenin cinsine de bağlıdır. Süperiletken malzemelerin teknolojinin her alanında ekonomik olarak uygulanabilmesi için öncelikle kritik sıcaklık ve alanı büyük değerlere taşımak gerekmektedir.




Şekil 1.3. Kritik $H_c$ alanının sıcaklıkla değişimi

### 1.3. Süperiletkenlerin Termodinamik Özellikleri

Süperiletken durum ile normal durum arasındaki geçiş, sıvı ve gaz fazlar arasındaki geçiş gibi tersinir bir olaydır ve bu geçişin tersinir olması termodinamik açıdan incelenmesini mümkün kılar. Süperiletken malzemeler geçiş sıcaklığının altına kadar soğutulduğunda entropide belirgin bir şekilde azalma olur. Entropideki bu azalma süperiletkenlik durumunun normal durumdan daha düzenli olduğunu söyler ( Kittel, 1976).

Süperiletken durumun serbest enerjisi kalometri veya manyetik yöntemlerle ölçülebilir. Kalometri yönteminde, süperiletken ve normal durumlar arasındaki ısı sığası farkı süperiletken durumun dengedeki serbest enerjisini verir.

#### 1.3.1. Süperiletkenlerin Serbest Enerjisi

Bir iletken belli bir kritik sıcaklığın altına kadar soğutulduğunda süperiletken faza dönüştüğünde, malzemenin serbest enerjisi, normal durumdaki enerjisinden daha az olmalıdır. Aksi takdirde malzeme normal durumda kalırdı. Manyetik alan yokken ($H_a$ = 0) belli bir $T$ sıcaklığında süperiletken durumda bulunan örneğin serbest enerjisi $g_s(T,0)$ ve normel durumdaki aynı örneğin serbest enerjisi ise $g_n(T,0)$ olsun. Uzun bir çubuk boyunca $H_a$ değerinde bir manyetik alan uygulandığında

çubuğun I ile gösterilen manyetizasyondan dolayı birim hacim başına düşen serbest enerjisi aşağıda verilen eşitlikteki miktar kadar değişir.

$$\Delta g(H_a) = -m_0 \int_0^{H_a} I dH \tag{1.2.}$$

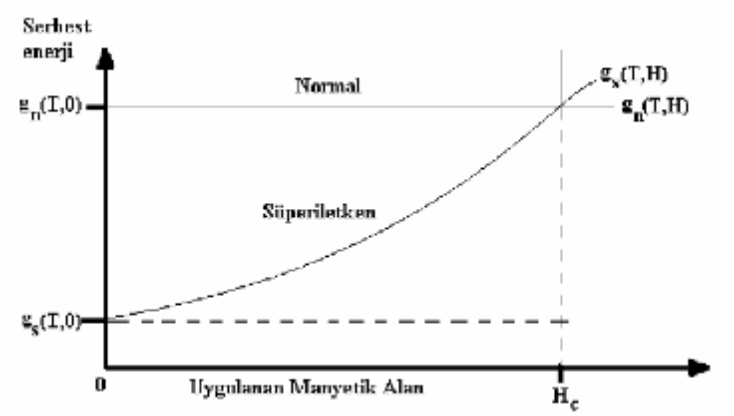
Malzeme süperiletken malzeme ise bilindiği gibi manyetik alanın uygulanması süperiletken malzeme içine sızan alanı sıfır yapacak değerde negatif yönde bir manyetizasyon meydana getirir ve uygulanan manyetik alanın örnek içinde meydana getirdiği akı yoğunluğu tamamen yok eder (Meissner Olayı). Böylece $I = -H$ olur. Bundan dolayı da birim hacim başına düşen serbest enerji aşağıdaki değere yükselir.

$$g_s(T, H_a) = g_s(T,0) + m_0 \int_0^{H_a} |I| dH \tag{1.3.}$$

Gerçekte $|I| = H_a$ olur. Böylece manyetik alan serbest enerjisi yoğunluğunu,

$$g_s(T, H_a) = g_s(T,0) + \frac{m_0}{2} H_a^2 \tag{1.4.}$$

değerine yükseltir. Bu durum Şekil 1.4'de görülmektedir. Böylece süperiletken bir malzemeye manyetik alan uygulandığında serbest enerjisi yeni manyetizasyon değerine uygun bir değere yükselir. Normal durumda malzemenin manyetik olmamasından dolayı, uygulanan dış manyetik alan içinde iken meydana gelen manyetizasyon ihmal edilebilir. Sonuç olarak; süperiletken bir malzemeye manyetik alanın uygulanması serbest enerjisini yükseltmesine rağmen normal durumdaki örneğin serbest enerjisini yükseltmez. Eğer manyetik alan şiddeti yeterince yükseltilirse süperiletken fazın serbest enerjisi normal fazın serbest enerjisinin üzerine çıkacaktır. Bu durumda süperiletken örnek kararsız hale gelecek ve normal duruma dönecektir. Bu dönüşüm $g_s(T,0) \geq g_n(T,0)$ olduğu zaman meydana gelecektir.




Şekil 1.4. Bir süperiletkenin manyetik alanla serbest enerjisinin değişimi (Serway, 1998)

### 1.3.2. Süperiletken Durumda Entropi (S)

Normal durumda bulunan bir metalin serbest enerji yoğunluğu ($g_n$) herhangi bir $H_a$ şiddetindeki bir alandan bağımsız olmasına rağmen, manyetik alanın uygulanması ile süperiletken durumdaki metalin serbest enerji yoğunluğu ($g_s$), $\frac{1}{2} m_0 H_a^2$'lik bir miktar ile artar. Kritik alan $H_c$, süperiletken durumun serbest enerjisini normal durumun üzerine çıkarmak için gerekli olan alan şiddetidir. Bu nedenle $H_a<H_c$ şiddetinde bir manyetik alan uygulandığında, normal ile süperiletken durumların serbest enerjileri farkı;

$$g_n - g_s(H_a) = \frac{1}{2} m_0 (H_c - H_a)^2 \qquad (1.5.)$$

şeklinde verilir. Manyetik bir cismin serbest enerjisi,

$$G = U + TS + pV - m_0 H_a M \qquad (1.6.)$$

şeklindedir. Burada U; içenerji, $T$; sıcaklık, S; entropi, p; basınç, V; hacim, $H_a$; uygulanan manyetik alan ve M; manyetik momenttir. Uygulanan manyetik alan şiddeti ve basınç sabit tutulup, sıcaklık dT kadar değiştirilirse serbest enerjideki değişim,

$$dG = dU - TdS + pdV - m_0 H_a dM - SdT \tag{1.7.}$$

şeklinde olur. Termodinamiğin birinci yasasından iç enerjideki değişim

$$dU = TdS - pdV + m_0 H_a dM \tag{1.8.}$$

şeklinde verildiğine göre,

$$dG = -SdT \tag{1.9.}$$

olduğundan

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,\,Ha} \tag{1.10.}$$

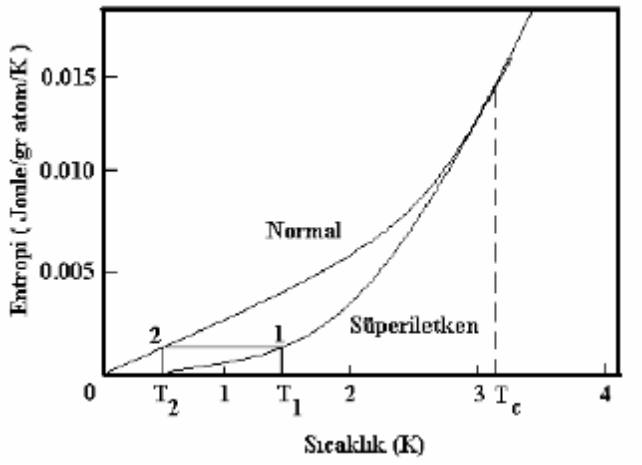
olur. Birim hacim başına düşen entropi ise,

$$S = -\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_{p,\,Ha} \tag{1.11.}$$

ile verilir. Bu ifade Eş. 1.5'de yerine yazılırsa $H_a$, $T$'ye bağlı olmadığından süperiletken metaller için,

$$S_n - S_s = -m_0 H_c \left(dH_c / dT\right) \tag{1.12.}$$

ifadesi elde edilir. Kritik manyetik alan sıcaklıkla ters orantılıdır. Böylece $dH_c/dT$ her zaman negatif olduğundan Eş.1.12'nin sağ tarafı her zaman pozitif olur. Bu nedenle, kritik manyetik alan sıcaklığa bağlı değişimine termodinamik yasaları uygulandığında, süperiletken durumun entropisinin normal durumun entropisinden daha az olduğu sonucu çıkarılabilir. Diğer bir deyişle süperiletken durum, normal durumdan daha yüksek bir düzen derecesine sahiptir. Kritik sıcaklık artarken, $H_c$ kritik alan sıfıra düşer. Böylece $T_c$ sıcaklığında süperiletken ve normal durumlar arasındaki entropi farkı sıfır olur (Şekil 1.5).




Şekil 1.5. Süperiletken ve normal durumdaki kalayın entropi değişimi

### 1.3.3. Süperiletkenlerin Öz ısısı

Süperiletkenlerin ısıl işlemleri geniş olarak araştırılmış ve aynı metalin normal durumdaki özellikleri ile karşılaştırılmıştır (Kittel, 1976). Normal durumdaki bir metalin düşük sıcaklıklardaki öz ısısı sıcaklığa bağımlı olarak değişirken, süperiletken durumda elektronik öz ısısı kritik sıcaklığın altında büyük oranda değişime uğrar. Normal bir metalin iki tane öz ısı bileşeni vardır. Bunlar örgünün sahip olduğu öz ısı ve elektronik öz ısıdır. Normal bir iletken süperiletken duruma geldiğinde örgünün özellikleri değişmez ve bu yüzden örgünün öz ısısı normal ve süperiletken durumda aynıdır. Bu nedenle normal ve süperiletken durumda öz ısı arasındaki fark sadece elektronik öz ısıdaki bir değişimle artar. Süperiletkenliğe geçiş sıcaklığının hemen altında, süperiletken durumun öz ısısı normal durum öz ısısından oldukça büyük olması gerçeğine uygun bir şekilde, süperiletken durumda bulunan bir metalin bu bölge boyunca soğutulması halinde iletim elektronlarının entropisi sıcaklığa bağlı olarak normal durumdakinden daha hızlı bir şekilde azalır (Şekil 1.5).

Süperiletkenlerin öz ısılarını deneysel olarak doğru bir şekilde belirlemek düşük sıcaklıklar nedeniyle çok zordur. Buna rağman dönüşüm sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda yapılan deneysel çalışmalar sonucunda süperiletken bir metalin özısısı sıcaklıkla üstel olarak değişmektedir. Böyle bir üstel değişim, sıcaklık artarken elektronların taban durumlarının üzerindeki enerji aralığı kadar uyarıldığını ifade

etmektedir. Kısaca süperiletkenlerin bir yasak enerji aralığına sahip oldukları kanıtlanmaktadır.

### 1.3.4. Aktivasyon Enerjisi

Endotermik veya ekzotermik bütün tepkimeleri başlatmak için mutlaka bir uyarma enerjisine gereksinim vardır. Çünkü tepkimenin başlayabilmesi için taneciklerin belirli bir şiddette ve belirli bir sıklıkta çarpışması gerekir ki mevcut bağların kopacağı ve yeni bağların oluşabileceği uygun bir düzenlemeye ulaşabilsinler. Bu nedenle tüm tepkimelerin başlayabilmesi için enerji gerekir (Atasoy, 2004). Bu enerji aktivasyon enerjisidir. Çarpışma teorisi ve geçiş hali teorisinde tanımlanan aktivasyon enerjisi, reaksiyona giren maddeleri aktifleşmiş kompleks haline getirmek için gerekli olan enerjidir. Aktivasyon enerjisi tepkimeye giren maddelerin iç enerjisini yükselterek onları daha aktif hale getirmektedir. Aktivasyon enerjisi verilmedikçe termodinamik olarak bir tepkimenin gerçekleşmesi mümkün değildir ve bağlarının zayıflatılması ya da koparılması, itme kuvvetlerini yenip moleküllerin birbirlerine yaklaştırılması gibi işlemler için harcanır. Aktivasyon enerjisi tepkime vermek üzere çarpışan taneciklerin kinetik enerjilerinden sağlanır. Aktivasyon enerjisi ne kadar büyük ise reaksiyon hızının sıcaklığa bağlılığı da o denli önemlidir. Küçük aktivasyon enerjili reaksiyonların hızları, artan sıcaklıkla hafif ölçüde artar. Büyük aktivasyon enerjili reaksiyonların hızları ise sıcaklığa çok fazla bağlılık gösterir.

Aktivasyon enerjisinin hesaplanması için değişik teknik ve yöntemler kullanılmaktadır. Örneklerin, DTA analizleri ve özdirenç ölçümlerinden yola çıkarak örneklere ait aktivasyon enerjileri hesaplanabilir. DTA analizleri camlardaki kristalleşme kinetiklerinin incelenmesinde ve aktivasyon enerjilerinin hesaplanmasında önemli bir yere sahiptir. DTA verilerini kullanarak Augis- Bennet metodu ve Kissenger tarafından geliştirilen Kissenger yöntemi ile örneklerin aktivasyon enerjileri hesaplanabilir. R-T analizlerinden yararlanılarak da aktivasyon enerjisini hesaplamak mümkündür. Bu çalışma da aktivasyon enerjisinin hesabında Arhenius aktivasyon enerjisi bağıntısı kullanıldı.

$$r = r_O e^{-\frac{Ua}{k_B T}} \tag{1.13.}$$

Bağıntıda $U_a$: aktivasyon enerjisi, ρ: $T$ sıcaklığındaki özdirenç, $\rho_0$: ilk sıcaklıktaki özdirenç ve $k_B$: Boltzman sabitidir.

### 1.4. Nüfuz Derinliği (λ)

London nüfuz etme derinliği süperiletkeni karakterize eden bir uzunluk olup, manyetik alanın süperiletken içine girebilmesinin bir ölçüsüdür. Manyetik alanın süperiletken içerisine ne kadar nüfuz ettiğini bulmak için II. London denkleminin çözümü kullanılır. Süperiletken bölge $x > 0$ olmak üzere, $x = 0$ noktasında başlasın. $B_0$ dış manyetik alan x ekseni boyunca uygulanırsa bu başlangıç şartlarında London denklemi $d^2B/dx^2 - l^{-2}B = 0$ ile verilir. Meissner etkisi sınır şartları $B(0) = B_0$ ve $H(\infty) = 0$ 'dır. London denkleminin çözümü,

$$B(x) = B_0 e^{-(x/l)} \tag{1.14.}$$

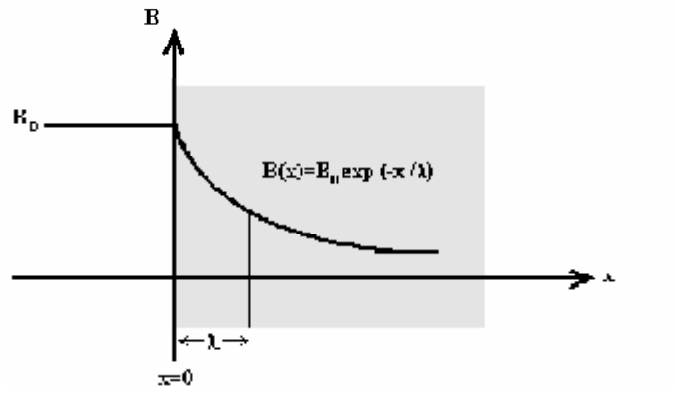
ile verilir. Bu formülden anlaşılacağı gibi manyetik alan malzemeye üstel olarak azalarak girer. Bu durum Şekil 1.6. de gösterilmiştir. Yani perdeleme akımı, içinden aktığı tabakanın kalınlığına eşit bir uzaklığa kadar azalarak devam eder ve sıfıra gider. Manyetik alanın süperiletken içerisine nüfuz etme derinliği

$$l = \left(mc^2 / 4pn_s e^2\right) \tag{1.15.}$$

şeklinde tanımlanır. Nüfuz etme derinliğinin değeri sabit değildir, sıcaklığa ve malzemenin cinsine bağlıdır. $\lambda_o$, 0 K deki nüfuz derinliği olmak üzere nüfuz derinliği sıcaklıkla

$$l(T) = l_0 \left[1 - \left(T/T_c\right)^2\right]^{-1/2} \tag{1.16.}$$

bağıntısına göre değişmektedir. Nüfuz etme derinliği, düşük sıcaklıklarda hemen hemen sıcaklıktan bağımsız olup sıcaklık $T_c$'ye doğru yaklaştıkça sonsuza doğru ulaşacağı görülebilmektedir ve $T = T_c$ durumunda uygulanan manyetik alanın malzemeye kayıpsız olarak girebileceği anlamına gelir. Buda beklenen bir olgudur çünkü malzeme $T \geq T_c$ için normal duruma geçer.




Şekil 1.6. Uygulanan manyetik alanın bir süperiletken içine girişi

### 1.5. Eş Uyum Uzunluğu (ξ)

Bir süperiletkeni karakterize eden diğer bir uzunluk ise eş uyum uzunluğudur (ξ). İlk olarak 1953 yılında Pippard tarafından ortaya atılan eş uyum uzunluğu ile ilgili birçok tanımlama vardır. Bunlardan bazıları şöyle sıralanabilir:

- Eş uyum uzunluğu, Cooper çiftindeki elektronların bir arada bulunabileceği uzunluk olarak düşünülebilir.

- Eş uyum uzunluğu, üzerinde süperiletkenliğin yaratılabildiği veya yok edilebildiği en küçük boyut olarak düşünülebilir.

- Eş uyum uzunluğu, konuma bağlı manyetik alanda önemli bir ölçüde değişmeyen enerji band aralığının bir ölçüsüdür. Yani, normal ve süperiletken fazlar arasındaki bir ara seviyenin minimum genişliğinin bir ölçüsüdür.

- Eş uyum uzunluğu, bir metalin normal durumda elektronlarının ortalama serbest yolunun uzunluğunun bir ölçüsüdür. Ortalama serbest yolu büyük olan bir metalin süperiletken durumda eş uyum uzunluğu da büyük olabilmektedir. Öyleyse

eş uyum uzunluğu metalin saf olup olmamasına bağlıdır. Metaldeki safsızlıklar ve kusurlar, normal durumda elektronların ortalama serbest yolunu azaltarak nüfuz derinliğini arttırırken eş uyum uzunluğunu azaltmaktadırlar ($\lambda$ ve $\xi$ ters orantılıdır). Süperiletken malzemenin eş uyum uzunluğu ne kadar büyükse malzeme o kadar iyi bir süperiletken olarak tanımlanır.

### 1.6. Ginzburg – Landau Parametresi

London teorisinin açıklayamadığı sorulardan biri normal-metal-süperiletken ara yüzeyinin enerjisinin işaretidir. London teorisinde bu enerji her zaman negatiftir. Ancak deneysel çalışmalar bunun aksini 1950'li yıllarda kanıtlanmıştı. Bu anlaşmazlık Ginzburg-Landau teorisi ile ortadan kaldırıldı. Süperiletkenliğin ilk kuantum teorisi, Ginzburg-Landau teorisidir.

Kuantum teorisi, manyetik alanın yokluğunda normal duruma göre daha düzenli bir durum olan süperiletkenlik fazına geçişin ikinci dereceden bir faz dönüşümü olduğunu söyler. İkinci derece faz geçişi süreksiz olarak sistemin simetrisinin bozulması olayıdır. Bir süperiletken için düzen parametrisinin $T < T_c$ durumunda sıfırdan farklı ve $T \geq T_c$ durumunda sıfır olacağını söyler. Ginzburg-Landau teorisi, geçiş sıcaklığı ($T_c$) yakınlarında çok küçük olan düzen parametresi ile serbest enrjinin seriye açılmasını önerir. Teori, kritik sıcaklığa çok yakın sıcaklıklarda geçerlidir. Ginzburg –Landau, sıcaklığa bağımlı nüfuz derinliği $\lambda$'nın yanısıra yine sıcaklığa bağımlı olan $\xi$'yı teorik olarak elde etmişlerdir. Ginzburg-Landau parametresi olarak bilinen $\kappa$ bu iki uzunluğun oranıdır.

$$k = {}^{l}\!\!\diagup\!\!{}_{x} \tag{1.17.}$$

$\kappa$ değeri malzemenin süperiletken tipinin belirlenmesinde önemli rol oynamaktadır. Normal ve süperiletken bölgeler arasındaki sınırda geçiş aniden olmamakta ve akı, süperiletken yüzeyden bir miktar, nüfuz derinliği kadar girebilmekte ve bu sınırda $k << 1$ durumu pozitif yüzey enerjisine, bu pozitif yüzey enerjisi de I.tip

süperiletkenliğe yol açar. $k >> 1$ durumu negatif yüzey enerjisine ve sonuç olarak II. tip süperiletkenliğe yol açar. Ara yüzey enerjisi süperiletken durumun hacmine ilişkin ekstra enerji olarak tanımlanabilmektedir. Pozitiften negatife geçişin $k = 1/2$ değerinde olduğu orijinal Ginzburg-Landau makalesinde gösterilmiştir. Ginzburg-Landau parametresinin $k >> 1/2$ için negatif yüzey enerjisi verdiği durumun anlaşılması ve değerlendirilmesi Abrikosov tarafından yapılmıştır.

### 1.7. I. Tip ve II. Tip Süperiletkenler

Süperiletken malzemeler uygulanan manyetik alandaki davranışlarına göre iki sınıfa ayrılırlar (Şekil 1.7.). I. tip süperiletken grubunu genellikle saf metaller oluşturur iken alaşımlar ve geçiş metalleri II. tip süperiletken özellik gösterirler. I. tip ve II. tip metalik süperiletkenlerin süperiletkenlik mekanizmalarında farklılık yoktur. Her ikisi de sıfır manyetik alanda süperiletken-normal geçişinde benzer özelliklere sahiptir. I.tip ve II. tip süperiletkenler arasında Meissner etkisi farklılık gösterir. I. tip süperiletkenlerde manyetik alanın dışlanması indüksiyon ile oluşan yüzey akımlarından kaynaklanmaktadır. Bu süperiletkenler uygulanan manyetik alanı dışarıda tutar, ancak kritik manyetik alan değerinde manyetik alanın tümü içeriye girer ve malzeme normal hale geçer. Yine benzer şekilde I. tip süperiletkenlerde kritik manyetik alan değerine kadar mıknatıslık negatif yönde hemen hemen lineer olarak artar, ancak kritik manyetik alan değerinde keskin bir şekilde düşerek ölçülemeyecek kadar küçük değerlere gider ve neredeyse sıfır olur.

I. tip süperiletkenlerde normal-süperiletken geçişler keskindir ve ayrıca I. tip süperiletkenlerin kritik manyetik alan değerleri $H_c$ çok düşük olduğundan süperiletken mıknatıs yapımında kullanışlı değillerdir. Yüksek kritik manyetik alan değerine sahip olan II. tip süperiletkenler mıknatıs yapımında kullanılmaktadır ve bu nedenle teknolojik uygulamalarda önemli bir yere sahiptir.

II. tip süperiletkenler $H_{c1}$ kritik manyetik alan değerine kadar I. tip süperiletkenlerin özelliğini gösterirler yani $H_{c1}$ değerine kadar alanı dışarıda tutar ve negatif yönde mıknatıslanırlar (Meissner durumu). Bu kritik manyetik alan değerine

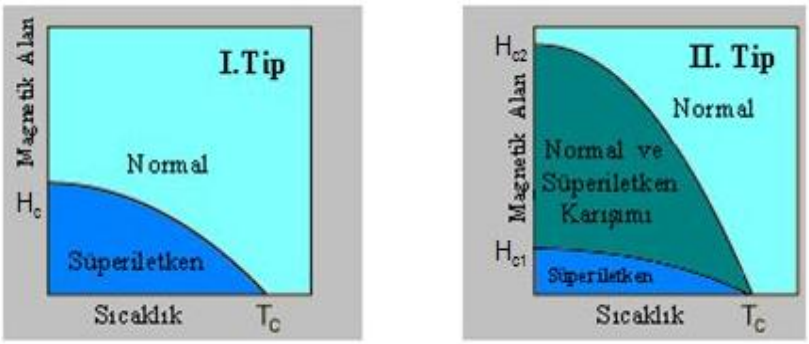
alt kritik manyetik alan denir. Bu değerin üstünde uygulanan alanlarda alanın bir kısmı dışlanmakta ve bir kısmı da malzemeye nüfuz edebilmektedir ve bu durumda dahi malzeme süperiletkenliğini sürdürmeye devam etmektedir. Ancak manyetik alan $H_{c2}$ olarak ifade edilen üst kritik manyetik alan değerine ulaştığında alan tümüyle malzemeye girer ve süperiletkenlik yok olur. $H_{c1}$ ile $H_{c2}$ değerleri arasında uygulanan alanlarda, madde "karışık durumda" olarak tanımlanmıştır. Bu durumda manyetik alan süperiletken malzemeye akı çizgileri ve akı tüpleri şeklinde girer. Süperiletken bölgeler tarafından sarılmış çok sayıdaki küçük silindirik normal bölgeler formundaki bu akı çizgileri vorteks olarak adlandırılır (Şekil 1.8). Manyetik alanın artışı ile vorteksler sayıca artar ve bu artışla beraber vorteksler birleşip büyüyerek malzemeyi normal hale geçirirler. Karışık durumda malzeme süperiletken-normal-süperiletken-normal bölgeler şeklinde yapılaşmakta ve manyetik alan normal bölgelere tamamen, süperiletken bölgeler içerisinde ise belirli bir derinliğe ($\lambda$) kadar azalan şiddette girebilmektedir. Normal ve süperiletken bölgeler arasında kimyasal ve kristaloğrafik açıdan bir fark bulunmamaktadır. Ana eksen boyunca akı çizgileri uygulanan alana paraleldir ve bu manyetik alan vorteksler etrafında bir dolanım akımı oluşturur. Bu akım dolanımı normal durumu süperiletken durumdan ayırır. Ancak bu akım bilinen geçiş akımı olmayıp ideal diyamagnetizmaya neden olan I. tip süperiletkenlerdeki perdeleme akımlarıdır. Vortekslerin etrafındaki akım dolanımı her bir vorteksin ince bir mıknatıs gibi davranmasına yol açar ve böylelikle II. tip süperiletkenlerden bir akım geçirildiğinde bu akımın etkisiyle vortekslere Lorentz kuvveti etkiyecek ve vorteksler bu kuvvetin etkisi ile hareket edeceklerdir. Vortekslerin bu hareketi devreden enerji çeken ve dolayısıyla direnç etkisi yapan akıma paralel bir elektrik alan indükleyecektir. Bu elektrik alan elektronları harekete geçirmeye başlarsa bunun sonucunda akımda artışın meydana gelmesi beklenir. Ancak bu mümkün değildir. Çünkü oluşan potansiyel fark elektron çiftlerinin yavaşlamasına neden olacak ve direnç meydana gelecektir.

I. ve II. tip süperiletkenlerin, normal durumda iletim elektronlarının ortalama serbest yolları farklıdır. Çünkü ortalama serbest yolun büyüklüğü süperiletken tipinin belirlenmesinde kullanılan nüfuz derinliği ve eş uyum uzunluğunu belirlemektedir. I. tip süperiletkenler için eş uyum uzunluğu nüfuz etme derinliğinden büyüktür ki bu

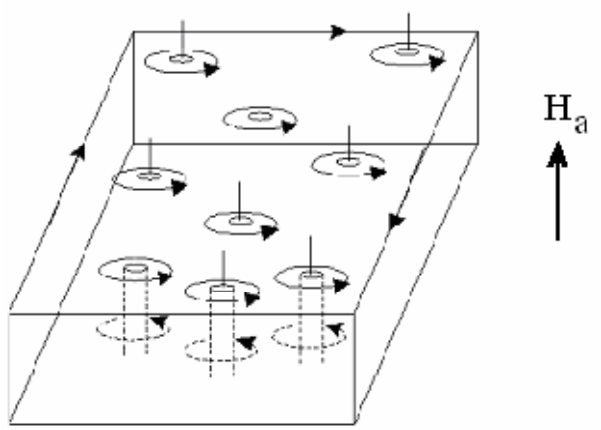
durum süperiletken-normal geçişte pozitif ara yüzey enerjisine neden olur (Şekil 1.9.). II. tip süperiletkenlerde ise durum I.tip süperiletkenlerinkinin tam tersi şeklinde olup, nüfuz etme derinliği eş uyum uzunluğundan daha büyüktür ve bu durum süperiletkende girdaplara ve süperiletken-normal geçişinde negatif ara yüzey enerjisine neden olur (Şekil 1.10.). Eş uyum uzuluğu ve nufüz etme derinliğinin önemi, bir metal içinde süperiletken ve normal bölgeler arasındaki sınır bölgeyi oluşturmak için gereken enerji düşünüldüğünde ortaya çıkar. Bu enerjiye iki katkı vardır.

-Manyetik enerji yoğunluğu, normal metal içinde sıfırdan süperiletken bölge içinde $B_c^2 / 2m_0$'a yükselir. Değişiklik, kalınlığı λ mertebesinde akı girmesi ile tanımlanan bir bölgede meydana getirir.

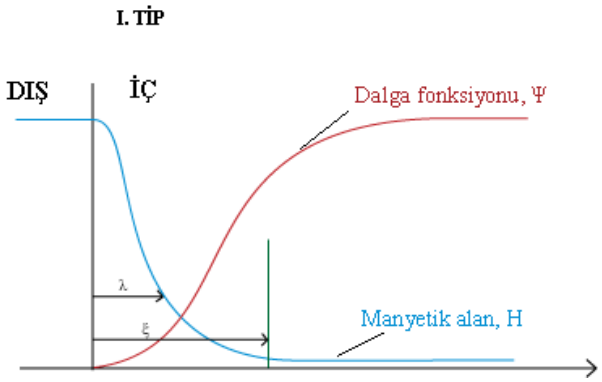
-Elektron enerjisi, Cooper çiftlerinin oluşumu ile ilişkili negatif enerji yoğunluğundan dolayı süperiletken durumunda daha düşüktür. Bu nedenle kalınlığı ξ olan bir bölgede meydana gelir.



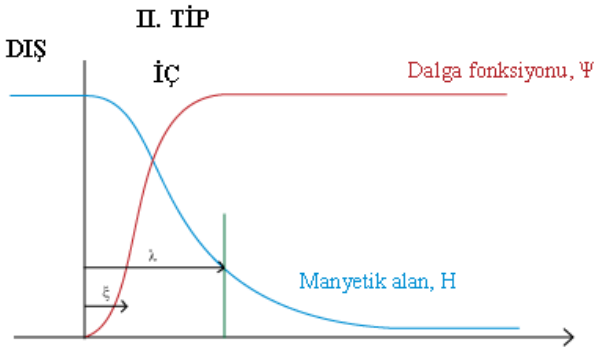

Şekil 1.7. Süperiletkenler uygulanan alana karşı göstermiş oldukları manyetik davranışlarından dolayı I. ve II. tip süperiletkenler olmak üzere iki grup altında incelenmektedir.




Şekil 1.8. Etrafında süperakımların dolaştığı normal durumdaki silindirler içeren karışık durumların şematik gösterimi




Şekil 1.9. I.tip süperiletkenlerin Eş Uyum Uzunluğu ve Nüfuz Etme Derinliği




Şekil 1.10. II.tip süperiletkenlerin Eş Uyum Uzunluğu ve Nüfuz Etme Derinliği

### 1.8. Akı Kuantumlanması

Akı kuantumlanması 1950 yılında Fritz London tarafından öngörülmüştür. 1950'li yıllara kadar kuantumlanmanın sadece mikroskobik olduğu düşünülürken London süperiletkenliğin temelde bir kuantum olayı olduğunu göz önüne alarak kuantumlanmanın makroskobik olduğu varsayımını getirmiştir. Kuantumlanmanın makroskobik ölçekte olduğunun varsayımını veya beklentisini bir süperiletkendeki elektron sisteminin ileri düzeyde korelâsyonlu oluşu getirmiştir. Çünkü süperiletkendeki her elektron çiftinin hareketi diğerlerinin hareketine bağlanmıştır. Metal bir halkada kalıcı bir süperiletken akımın dolaştığı düşünülürse, bu akımın davranışı bir atomun orbitalindeki bir elektronun hareketine benzemektedir. Kuantum teorisine göre böyle bir elektronun durumunu tanımlayan nicelikler kesikli değerler alır (kuantum kümesi n, l, m). Atomda doğrudan gözlemleyemediğimiz bu mikroskobik kuantumlanma olayı ile karşılaşırken süperiletkenlerde makroskobik bir nicelik olan elektrik akımının kuantumlandığını görmekteyiz. Böylece süperiletken bir halkadaki akımın sürekli değerler almayacağı yani kesikli olduğu gösterilmiştir.

Elektrik akımı gibi manyetik akı da kesikli değerler alabilmektedir. Sonuçta süperiletken halkadan geçen manyetik akı $f = B.A$ kuantumlanmıştır. Yani, $f_0$ temel akı kuantumu ve n tamsayı olmak üzere halkadan geçen manyetik akı

$$f = nf_0 \tag{1.18.}$$

olmaktadır. $f_0 = hc/2e$ olarak bulunmuştur ve London $f_0$' a fluksoid adını vermiştir. London' ın yaptığı çalışmalar sırasında süperiletkenlik teorisi henüz ortaya çıkmadığı yani elektron çiftlenmesi bilinmediği için yukarıda ki $f_0$ değerinin iki katı büyüklüğünde bir değer elde etmişti ( $f_0 = hc/e$ ).

Akı kuantizasyonu birçok II. tip süperiletkenleri ve aynı zamanda yüksek sıcaklık süperiletkenleri için gözlenilebilmekte, ancak I.tip süperiletkenler için böyle bir numune bulunmamaktadır. Bu I.tip ve II. tip süperiletkenler arasındaki açık bir

farklılıktır. Bir ilmek etrafındaki dalga fonksiyonunun fazının çözümü kuantum mekaniksel bir açıklamadır. Türetilmesi yapılmıştır ve akı kuantumu ya da fluxiod olarak geçer.

$$f_0 = hc/2e = 2.0678\times10^{-15}\,\text{Weber}$$

şeklindedir. Akı kuantizasyonunun en önemli sonucu, süperiletkene giren herhangi bir manyetik alanın kuantize olacak oluşudur. Aslında, manyetik alan bir defada bir akı kuantumu şeklinde girer, her biri süperiletken bölge tarafından kuşatılmış olarak kalan vorteks bölgeleri olurlar. Bundan başka akı çizgileri kendilerini "Abrikosov örgüsü" olarak bilinen düzenli bir modele uydurur. Bu konfügürasyon, bir süperiletkenin enerji kaybı olmadan ne kadar akım taşıyabileceğini belirleyen "akı çivilemesi" için çok önemlidir.

### 1.9. Kritik Akım

Kritik akım, bir süperiletkende akımın bir dirençle karşılaştığı andaki büyüklüğü olarak tanımlanır. İlk olarak direnç yüzeyin herhangi bir kısmında toplam manyetik alan değeri kritik manyetik alan değeri $H_c$' ye eriştiğinde görülür. Ancak cisimlerin geometrik şekilleri (demagnetizasyon faktörü) nedeniyle manyetik alan tüm yüzeylere aynı oranda etkimeyebilmektedir. Örneğin, manyetik alandaki bir kürenin ekvator çevresi manyetik akı çizgilerinin yoğunluğu nedeniyle kritik manyetik alan $H_c$ değerine daha çabuk ulaşarak ekvator çevresini normal hale geçirir ve diğer bölgeler süperiletken olmaya devam eder. Ancak bu durum II. tip süperiletkenlerdeki süperiletken-normal durum geçişleri ile karıştırılmamalıdır.

Kritik akım yoğunluğunu incelemek için silindirik yapıda, r yarıçaplı yeterince ince ($r = \lambda$) süperiletken bir tel düşünelim. Bu telden I akımı geçirilirse Amper Yasasına göre;

$$\oint B dl = m_0 I \qquad (1.19.)$$

süperiletken teli çevreleyen bir B alanı oluşur. Bu eşitlikten $B.2\pi r = \mu_o.I$ eşitliği elde edilir ve B değeri kritik $H_c$ değerine ulaştığında teldeki akımda kritik değerine ulaşır, çünkü kritik akım süperiletkende kritik manyetik alan oluşturan akımdan büyük olamaz. Şekil 1.11. Kritik akım yoğunluğunun manyetik alan ve sıcaklıkla değişimini gösteren kritik faz diyagramını göstermektedir. Kritik akım durumunda tel süperiletken olma özelliğini tamamen kaybeder bu durumda kritik akım

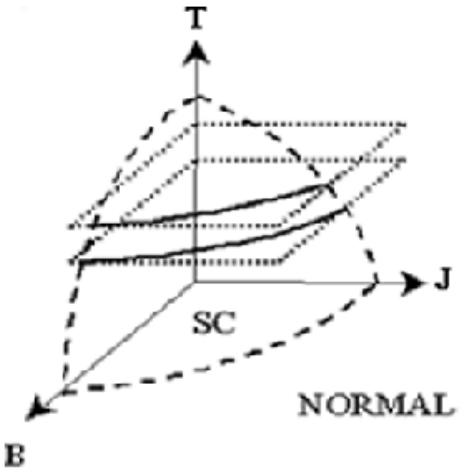
$$I_c = 2\pi r B_c/\mu_o \qquad (1.20.)$$

ve kritik akım yoğunluğu da

$$J_c = 2B_c/\mu_o r \qquad (1.21.)$$

şeklinde ifade edilir.

Süperiletkenlik durumu üç önemli faktör olan, kritik sıcaklık $T_c$, kritik manyetik alan $H_c$, kritik akım yoğunluğu $J_c$'e oldukça bağlımlıdır. Bu parametrelerden herhangi birinde meydana gelen değişiklik diğer parametreleri de etkilemektedir. Süperiletken durumun sürdürülebilmesi, bu üç parametrenin kritik değerlerin altında bulunmasına bağlı olmaktadır. Şekil 1.11'da, $T_c$, $H_c$ ve $J_c$ arasındaki ilişkiyi gösteren faz diyagramı bulunmaktadır. 0 K'de $H_c$ ve $J_c$ için en yüksek değerler meydana gelirken, en yüksek $T_c$ değeri $H_c$ ve $J_c$'in 0 olduğu durumda meydana gelmektedir. Bu üç parametre aynı anda dikkate alındığında, grafiği kritik bir yüzeyle tanımlamak mümkün olmaktadır. Bu yüzeyden orijine doğru hareket edildiğinde malzeme süperiletkenlik özelliklerini korumaktadır. Bu yüzey dışındaki bölgelerde ise malzeme normal özellik veya karışık durum göstermektedir.



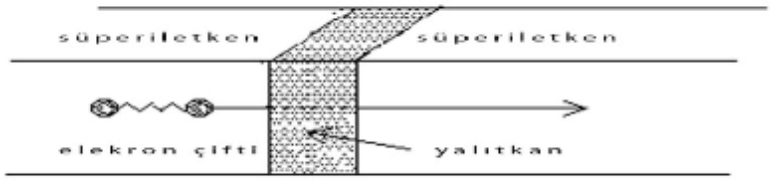

Şekil 1.11. Kritik yüzey faz diyagramı

### 1.10. Tünelleme ve Josephson Olayı

1960 yılında, elektronların iki süperiletkeni ayıran çok ince yalıtkan bir filmden tünelleme yoluyla geçerek oluşturdukları akımın incelenmesiyle süperiletken bir metaldeki enerji aralığının deneysel olarak doğrudan ölçülmesi sağlanmıştır (Şekil 1.12.). Tünelleme sırasında enerji korunmalı, yani sistemin tüm enerjisi tünelleme öncesi ve sonrası aynı olmalıdır. Ayrıca elektronların tünelleme yapacakları boş parçacık durumları bulunmalıdır aksi takdirde tünelleme gerçekleşmez. Tünelleme için gerekli bir diğer şartta metaller arasındaki mesafenin çok büyük olmamasıdır, süperiletken için bu mesafe eş uyum uzunluğu mertebesinde olmalıdır.

Normalde, elektron çiftlerinin (Cooper çiftleri) tünelleme olasılığının tek bir elektronun tünelleme olasılığından daha düşük olması beklenmektedir. Ancak deneysel sonuçlar tünelleme olasılığının Cooper çiftleri ve tek parçacıklar için aynı olduğunu göstermiştir.

1962 yılında Brian Josephson farklı iki süperiletkenden yapılan bir eklemde dışarıdan voltaj uygulamaksızın bir doğru akım geçebileceği dc Josephson Olayını ve daha sonra ekleme dışarıdan bir voltaj uygulandığında eklemden bir alternatif akım geçebileceği ac Josephson Olayını teorik olarak öngörmüştür. Bu iki olayı incelemeye çalışalım:




Şekil 1.12. İnce bir yalıtkan tabakayla ayrılmış iki süperiletkenin oluşturduğu eklem

### 1.10.1. dc Josephson Olayı :

Uygun koşullarda iki süperiletken arasına konmuş çok ince yalıtkan tabakalı bir eklemi düşünelim. Bir süperiletken içindeki bütün elektron çiftleri aynı faza sahip olduğundan özdeş iki süperiletkene dışarıdan bir voltaj uygulanmadığı ve sıcaklığın mutlak sıfırın üzerinde olduğu durumlarda iki yöne tünelleme yapmaları olasılığı eşit olduğundan net bir akım gözlenmez. Buna karşın eğer iki farklı süperiletken ile bir eklem oluşturulursa bir voltaj uygulanamasa da eklemeden akım geçecektir. Bu eklemde elektronlar çiftler halinde tünelleme yaparlar ve engeli geçtikten sonra da momentum çiftlenimlerini korurlar. Bu şekilde bir voltaj farkı olmadan geçen akıma Josephson akımı denir ve bu akım, eklemi oluşturan süperiletken tabakalardaki elektronların dalga fonksiyonlarının faz farkı $f = f_1 - f_2$ ile belirlenir. Akımı sağlayan aslında iki taraftaki elektron çiftlerinin bu faz farkıdır. Akım yoğunluğu ise; $J_o$, maksimum akım yoğunluğu ve $f$, faz farkı olmak üzere

$$J = J_0 \sin f \qquad (1.22.)$$

ile verilir. Bu dc Josephson Olayı olup Josephson' un teorik önerisinden kısa bir süre sonra 1963' te Anderson ve Rowell tarafından gözlenmiştir.

### 1.9.2. ac Josephson Olayı

ac Josephson Olayı teorik öngörüsünden sonra 1965 yılında gözlenebilmiştir. Farklı süperiletkenlerden oluşturulan ekleme dc voltaj (doğru akım voltajı) uygulandığında herhangi bir ac devresi gibi deneysel olarak tespit edilebilecek elektromanyetik dalga yayar. Ekleme sabit V voltajı uygulandığında elektron çiftleri yalıtkan tabakayı geçecek ve 2eV değerinde bir enerji kazanacaktır. Normal bir metalde bu enerji direnci yenmek için kullanılırken süperiletkende akım geçişinde hiç enerji harcanmadığından elektron çiftinin kazandığı bu enerji $w = 2eV/\mathbf{h}$ frekansında bir ışık kuantumu olarak yayınlanacaktır. Bu yayınlanma yukarıda bahsettiğimiz gibi deneysel olarak gözlenebilmektedir. Buradaki akım yoğunluğu ise

$$J = J_0 \sin(f - wt) \qquad (1.23.)$$

şeklinde verilir.

Hacimsel süperiletkenler basitçe tane sınırları ile birbirlerinden ayrılmış kristallerden oluşmuştur. Kristal-tane sınır eklemi Josephson eklemine benzerdir ve akım bu şekilde akar. Bu eklemin akım yoğunluğunun eşik değeri hacim materyallerindeki $J_c$'ye karşılık gelir ki bu değer aynı süperiletken materyalin tek kristalinin $J_c$ değerinden çok küçüktür.

### 1.11. Yüksek Sıcaklık Süperiletkenliği

1986 yılından önce ve sonra keşfedilen Cu-O düzlemi içermeyen bütün süperiletkenler geleneksel (bilinen) veya düşük sıcaklık süperiletkenleri olarak adlandırılır ve yüksek sıcaklık süperiletkenliği deyimi $T_c$ değerine bakılmaksızın günümüzde sadece Cu-O düzlemi içeren tabakalı yapıya sahip süperiletkenler için kullanılmaktadır. 1986 yılına kadar yapılan süperiletkenlik çalışmalarında kritik sıcaklığın 30 K civarında olduğu bulunmuştur. Ancak 1986 yılından itibaren ard arda bulunan La-Ba-Cu-O, Y-Ba-Cu-O, Bi-Sr-Ca-Cu-O, Tl-Ba-Ca-Cu-O ve Hg-Ba-Ca-Cu-O sistemleri ile bilinen en yüksek kritik sıcaklık, günümüzde Hg-tabanlı

süperiletken sistem için 166 K'e kadar yükseltilmiştir. Bu yüksek sıcaklık süperiletken sistemlerinden görüldüğü gibi yüksek $T_c$'li malzemelerin hemen hepsi bakır-oksit tabakası içermektedir. Tüm bakır-oksit tabakalara ait çok önemli bir gözlemde bulunmak mümkündür. Bu bileşiklerdeki bakır-oksit tabakalarının sayısı ile kritik sıcaklık arasında doğrudan bir ilişki olduğu görülmektedir. Bakır-oksit tabakalarının, yapı periyodik olarak kendini tekrarlayıncaya kadar eklenmesi $T_c$'yi artırır. CuO ve $CuO_2$ tabakalarındaki bakırın değerliğinin ve kimyasal bağ doğrultusunun rolü araştırılmaktadır. Buna göre, bu karmaşık oksitlere fazladan bakır-oksijen tabakası eklenmesinin kritik sıcaklığı daha yüksek değerlere çıkarması beklenebilir. Bu sonuçlardan yola çıkan bazı araştırmacılar, $T_c$ için 200 K'nin üzerindeki değerlere erişilebileceği beklentisi içerisindedirler.

Süperakımların maksimum değerlerinin, bakır-oksit düzlemlerinde yüksek ve bu düzlemlere dik doğrultuda çok düşük olduğu gerçeği kesin olarak bilinmektedir. Gerçekten de $YBa_2Cu_3O_{7-\&}$ ince filmlerindeki bakır-oksijen düzleminde $10^{10}$ $A/m^2$' lik kritik akım yoğunlukları literatürde yayınlanmıştır. c-doğrultusundaki akım yoğunlukları çok daha düşüktür. Bu aslında akımın iki boyutlu olması anlamına gelmektedir. Maalesef, sınır etkileri gibi faktörler yüzünden, hacimli (bulk) seramiklerde akım yoğunluğu çok daha düşüktür. Örneğin çok kristalli yapıdaki $YBa_2Cu_3O_{7-\&}$ örneklerinde kritik akım yoğunluğu $10^5$-$10^7$ $A/m^2$ arasındadır. Pek çok uygulama için bu değerlerin çok düşük olduğu görülmüştür. Bu malzemelerde içinde akımın çok iyi aktığı tanecikler ve bu tanecik ara yüzeylerinde yalıtkan gibi davranan safsızlıklar mevcuttur. Akım hem taneciklerden hem de tanecikleri ayıran sınırlardan geçmek zorundadır. Bundan dolayı tanecikler arası akım sadece zayıf bağ davranışı olarak bilinen Josephson olayı ile geçer. Pek çok bilim adamı, bu malzemelerdeki kritik akımı bu etkilerin sınırladığına inanmaktadır.

Yüksek sıcaklık süperiletkenlerinde eş uyum uzunluğu nüfuz derinliğinden çok küçük olduğundan bu materyallerin hemen hepsi II. tip süperiletkenlerdir. Yüksek sıcaklık süperiletkenlerinin alt kritik manyetik alan $H_{c1}$ değeri düşük, üst kritik manyetik alan $H_{c2}$ değeri çok yüksektir; böylelikle manyetik vortekslerin sabitlenmesi zayıflamakta ve bu durum kritik akım $I_c$' yi azaltmaktadır. Yeni oksit süperiletkenlerde fluksoidler için enerji bariyer büyüklüğünün bilinen

süperiletkenlerden daha küçük olduğu ve küçük eş uyum uzunluğunun küçük enerji bariyerine neden olduğu belirlenmiştir (Yeshurun ve Malozemo). Hemen hemen tamamı izotropik olan düşük sıcaklık süperiletkenlerinin aksine, yüksek sıcaklık süperiletkenlerinde yüksek uzaysal anizotropi görülmektedir. Anizotropi; kritik alan, kritik akım yoğunluğu, manyetik alanın girme derinliği ve direnç ölçümlerinde kendisini göstermektedir. Bi-tabanlı bileşikler La ve Y tabanlı bileşiklerden daha anizotropiktir, Tl bileşikleri ise muhtemelen hepsinden daha anizotropiktir. Anizotropi, yüksek sıcaklık süperiletkenliği için esas olduğu varsayılan tabakalı kristal yapıdan kaynaklanmaktadır. Yüksek kritik sıcaklıklı yeni materyaller yapmak için araştırmacılar yüksek sıcaklık süperiletkenlerine çeşitli nadir toprak elementleri katkıladılar. Bu değişimlerin bazıları $T_c$'yi arttırmasına rağmen bazılarının azalttığı bulunmuştur. Düşük sıcaklık süperiletkenleri ile yüksek sıcaklık süperiletkenleri arasındaki önemli bir farklılıkda yüksek sıcaklık süperiletkenlerinin homojen olmamalarıdır. Süperiletken materyaller için serbest gözenek, yüksek yoğunluk, tanecikler arası güçlü bağlantı ve şekillendirilebilir homojen yapı gibi özellikler önemlidir.

## 1.12. Yüksek Sıcaklık Süperiletkenlerinin Özellikleri

Yeni bulunan yüksek sıcaklık süperiletkenlerinin sıfır direnç ve diyamagnetizma gibi, süperiletkenlerin iki belirgin özelliğine sahip oldukları gerçeği de iyice yerleşmiştir. Buna ek olarak bu malzemelerin aşağıdaki özelliklere de sahip oldukları bilinmektedir:

- Bu malzemeler, üst kritik alanları 100 T'dan daha büyük olan II. tip süperiletkenlerdir.
- Bu malzemeler aşırı derecede anizotropiktirler, yani yöne bağımlı özelliklere sahiptirler. Bunun en belirgin delili; direncin, bakır-oksijen düzleminde çok küçük, bu düzleme dik doğrultuda ise çok büyük olmasıdır.

- Bunlar tanecikli veya seramik yapıdadırlar. Seramik yapıda olmalarından dolayı; esnek olmamak ve kırılgan olmak gibi uygun olmayan mekanik özelliklere sahiptirler.
- Bu malzemelerin süperiletkenlik özellikleri ile kristal yapıları arasında doğrudan bir ilişki olduğu görülmektedir. Bu kristal yapı, oksijen eksiği olan bakır-oksit tabakaları ve zincirleri olan bir yapıdır. Bakır-oksit tabakalarındaki atomların yerine başka atomların yerleştirilmesi süperiletkenliği bozmakta ve yok etmektedir. Başka konumlara yapılan yerleştirmelerin süperiletkenliğe etkileri ise çok küçüktür.
- Band aralıkları, yüksek sıcaklık özdirençleri, kritik akım yoğunlukları, kritik manyetik alanlar ve benzeri özellikleri farklı olmalarına rağmen; hemen hemen tüm 1-2-3 malzemelerinin $T_c$ kritik sıcaklıkları 90 K' e yakındır.
- Hacimli (bulk) çok kristalli yapıdaki malzemeler için kritik akım yoğunlukları çok düşüktür. Bu akım iyi yönlendirilmiş ince filmlerde çok daha yüksektir.

Yüksek sıcaklık süperiletkenleri düşük akım yoğunluğuna sahip olduklarından dolayı kullanım açısından problem oluşturmaktadır. Taneli ve seramik yapıda bulunduklarından kırılgandırlar. Nemden dolayı havada kolay oksitlenirler. Ayrıca düşük sıcaklıklara inip çıkıldığı için mekanik hasarlar meydana gelir.

### 1.13. Bizmut tabanlı yüksek sıcaklık süperiletkenleri

Bizmut içeren süperiletkenliğin keşfi 1987 yılında Michel ve arkadaşları tarafından Bi-Sr-Cu-O sisteminin keşfi ile başlamıştır. Daha sonra Meada ve arkadaşları bu sisteme Ca ekleyerek sistemin kritik sıcaklığı 105 K yükselmiştir. Nadir toprak elementi içermeyen bu sistemin genel formülü $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+y}$ ile verilmekte olup $n = 1,\ 2$ ve 3 olmak üzere kimyasal formüle uygun olarak hazırlanan üç ayrı bileşiğe sahiplerdir. Bu bileşikler, $Bi_2Sr_2CuO_6$, $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$, $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$ şeklindedir. Bi: Sr: Ca: Cu: O katyonlarının oranlarına göre 2201, 2212, 2223 fazları olarak adlandırılırlar (şekil 1.13.). Bileşiklerden görüldüğü gibi $n$, bileşiği oluşturan bakır-oksit (Cu-O) düzlemlerinin sayısını belirtir. Bu sistemlerde süperiletkenlik geçiş sıcaklığının CuO tabakalarının artması ile arttığı bilinmektedir. Bu bileşiklerin süperiletkenlik geçiş sıcaklıkları, $T_c$ iki boyutlu $CuO_2$ düzlemlerinin

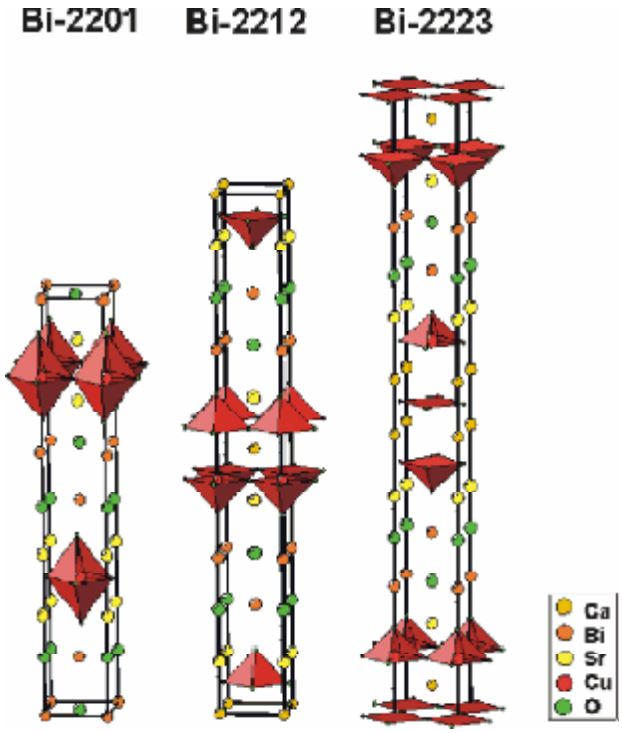
sayısına bağlıdır. $CuO_2$ ve Ca düzlemlerinin sayısı hariç olmak üzere tüm bu süperiletken bileşikler birbirinin aynısıdır. BSCCO sistemlerinin genel yapısal karakteristiklerinden birisi de tek faz olarak elde edilmelerinin zor olmasıdır. Bir diğer özellikleri ise sonuç stokiyometrilerinin başlangıç stokiyometrilerinden oldukça farklı olabilmeleridir. Tek bir tanecikte bile görülen bu karışık faz özelliği BSCCO sistemlerini bozuk ve karmaşık yapılı bir hale getirmektedir (Adıgüzel, 1995). Mikroyapıda bile görülen bu bozukuluk ve karışık faz özelliği, bu sistemlerin kritik sıcaklık, kritik akım yoğunluğu, kritik manyetik alan gibi özelliklerini etkilemektedir.

$n=1$ fazında Cu atomları O atomları ile kare piramidal bir yapı göstermektedir. Piramidal yapının alt ve üst kısımlarında Sr-O tabakaları bulunmaktadır. Bir birim hücrede dört tane Bi-O tabakası bulunmaktadır. Yalnızca Cu-O kare piramidal yapının üst kısmını düşünürsek, ilk Bi-O tabakası olan $BiO_3$, Sr-$O_2$ tabakasından 2.9 Å, ikinci Bi-O tabakası olan $BiO_2$ ise 2.0 Å uzaklıktadır. Bu uzaklıklar, benzer olarak alt Bi-O tabakaları için de geçerlidir. $n=1$ fazının, $a \approx b = 5.4$ Å ve $c = 24.4$ Å birim hücre boyutlarına sahip hacim merkezli tetragonal ya da $a \approx b = 3.9$ Å ve $c = 24.4$ Å birim hücre boyutlarına sahip ortorombik simetride olduğu ileri sürülmektedir (Tarascon, 1988: Mei, 1988).

$n=2$ fazı ise, $n=1$ fazından, Cu-O tabakaları arasında bir Ca-O tabakasının bulunması dışında farklı değildir. Yani, iki Sr-$O_2$ ve bir Cu-O tabakasından oluşan Sr-Cu-Sr düzeni bozulmakta, iki Sr-$O_2$ tabakası arasında ikinci bir Cu-O tabakası oluşmakta ve yine bu iki Cu-O tabakası arasına bir Ca-O tabakası girmektedir. Böylece, Sr-Cu-Ca-Cu-Sr düzeni oluşmaktadır. Bu fazda Cu-O tabakaları $CuO_5$ piramitleri şeklindedir. Birim hücre boyutları $a \approx b = 5.37$ Å ve $c = 30.80$ Å olarak verilmektedir (Tarascon, 1988). Kristal simetrinin ortorombik ya da psuedo tetragonal olduğu ileri sürülmektedir.

$n=3$ fazında ise, Bi-O ve Sr-O tabakalarının sayısı ve düzeni değişmemekte ve birer tane daha Cu-O ve Ca-O tabakalarının yapıya girmesi ile Sr-Cu-Ca-Cu-Ca-Cu-Sr düzeni oluşmaktadır. Son oluşan Cu-O tabakasında bakırın oksijen ile karesel bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Örgü parametreleri $a \approx b = 5.40$ Å ve

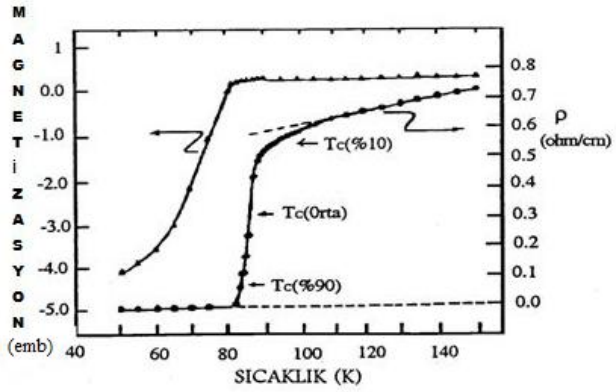
$c = 37.10$ Å boyutlarındadır ve kristal simetri tetragonaldir (Gupta, 1990:Zhu, 1991:Subramanian, 1988).




Şekil 1.13**.** BSCCO sisteminin kristal yapıları (Tarascon, 1988).

### 1.14. Özdirenç ve Manyetik Duygunluk

Sıfır direnç ve mükemmel diyamagnetizma (Meissner Olayı) süperiletkenliğin temel özelliklerini oluşturmaktadır. İdeal bir süperiletkende direnç ve manyetik ölçümler beraber yapılır. Birçok durumda sıcaklığa karşı özdirenç eğrisi, manyetik duygunluk eğrisininkinden daha keskindir ve özdirenç eğrisinin düşmeye başladığı sıcaklık manyetik duygunluk eğrisinden daha yüksektir. Çoğunlukla $T_c$ geçiş sıcaklığı, özdirenç eğrisinin değişmeye başladığı andan itibaren orta noktasından hesaplanır (Şekil1.14.).




Şekil 1.14. $HoBa_2Cu_3O_7$ için Magnetizasyon ve Özdirenç Eğrisi

Duygunluk ölçümleri numunenin tamamının manyetik durumunu belirler. Numunenin tamamının süperiletken duruma geçtiğinin iyi bir göstergesidir. Özdirenç ölçümleri daha ziyade sürekli süperiletken yollar meydana geldiğinde kendini gösterir. Manyetik duygunluk ölçümleri süperiletken durumun iyi bir göstergesi iken özdirenç ölçümleri de uygulamalı amaçlar için güzel bir pratik yoldur. Şekil 1.14. $HoBa_2Cu_3O_7$ için 50-150 K arasında elektriksel özdirenç ve magnetizasyon eğrisini göstermektedir (Ku ve Yang, 1987).

Direnç ve manyetik duygunluk ölçümlerinin birbirlerine göre üstün oldukları yönler bulunmaktadır. Direnç ölçümleri daha kolay olduğundan araştırmacılar tarafından tercih edilmektedir. Tanecikli yapılarda manyetik alan tanecikler arası bağlantıları koparabildiğinden genelde direnç ölçümleri duygunluk ölçümlerine göre daha yüksek kritik sıcaklıklar ve daha keskin geçişler göstermektedir. Buna karşın duygunluk ölçümleri süperiletken maddenin davranışını açıkladığı gibi magnetizasyonun termodinamik bir durum değişkeni olması sebebiyle, süperiletken durumun termodinamik davranışı hakkında bilgi verebilmektedir. Duygunluk ölçümleri aynı zamanda madde içerisindeki süperiletken fazın oranı hakkında da bilgi verebilmektedir. Aynı zamanda eğer numune gözenekli ise özdirenç ölçümlerinin tanecikler arasındaki problemler ve boşlukların varlığından dolayı istenilen şekilde yapılamadığı da unutulmamalıdır. İdeal bir homojen süperiletken maddede her iki ölçümde aynı geçiş sıcaklığını verir.

# 2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Süperiletkenlikle ilgili yapılan çalışmalar, yeni süperiletken malzemelerin bulunmasını ve bununla birlikte geçiş sıcaklığı $T_c$' nin yükseltilmesini amaçlamaktadır. Seramik yüksek sıcaklık süperiletken ailelerinin bulunuşu bu alandaki çalışmalara bir ivme kazandırmıştır. Yüksek sıcaklık süperiletken ailelerinden biri olan BSCCO sisteminde; $Bi_2O_3$ cam yapıcı Sr, Ca ve Cu elementleri cam düzenleyici olarak hareket ederler. Ancak, bu dört elementin yapı içerisinde hacimsel olarak belli bir kritik değerin üzerine çıkması veya çok altına düşmesi durumunda, cam oluşma eğiliminde değişmeler oluşmaktadır. Araştırma grupları BSCCO sistemine çeşitli katkılar yaparak cam oluşum bölgesini iyi yönde geliştirmeyi ve elektriksel özelliklerini artırmayı amaçlamışlardır. Yapılan bu çalışmaların bazıları aşağıdaki gibi sıralanmıştır.

Komatsu ve Tohge (1989), sırasıyla $Bi_{2-x}Pb_xCa_2Cu_3O_{10+y}$ ve $Bi_{1-x}Pb_xSrCaCu_2O_{8+y}$ sistemlerini incelemişler. Bu araştırmacılar tarafından ilk sistemde $0.2 \le x \le 0.6$ ve ikinci sistemde ise $0.1 \le x \le 0.3$ konsantrasyonları için cam oluşum bölgesinin genişlediği, yüksek sıcaklık fazının hacim oranının arttığı ve her iki sistemin de kararlı hale geldiği, ayrıca ikinci sistemde $x > 0.3$ konsantrasyonları için cam oluşum yeteneğinin azaldığı ve örneklerin elektriksel özelliklerinin kötüleştiği rapor edilmiştir.

Sato ve arkadaşları (1992), $Bi_{1.6-x}Pb_{0.4}Mo_xSr_2Ca_2Cu_3O_y$ sistemini $0.05 \le x \le 0.4$ katkı oranlarında incelemişler. Mo'nun sisteme eklenmesinin cam oluşumu üzerine etki etmediği, ancak küçük miktarda Mo eklenmesinin bile yüksek sıcaklık fazı üzerinde önemli bir etkiye neden olduğu rapor edilmiştir.

Kishore ve arkadaşları (1996), Katıhal Tepkime Yöntemi ile hazırladıkları $Bi_{1.6}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{2-x}Y_xCu_3O_y$ süperiletken örneklerinin normal durum özelliklerini oda sıcaklığında TEP ölçümleri ile süperiletkenlik özelliklerini; XRD, R-$T$ ve ac Duygunluk Ölçümleri ile araştırmışlar. XRD grafiklerinden, $0.0 \le x \le 0.02$ aralığında baskın fazın (2223) fazı ve $x > 0.05$ değerleri için baskın fazın (2212) fazı olduğu görüldü. Y'nin artışı ile hem (2223) hem de (2212) fazında deşik taşıyıcı konsantrasyonunun azaldığı ve bu azalmanın örneğin süperiletkenlik özelliklerinin

kötüleşmesinden ($T_c$'nin düşmesi, geçiş genişliği ΔT'nin artması, homojenliğin azalması vb.) sorumlu olabileceği rapor edilmiştir. Ayrıca sinterleme süresinin artışı ile ac duygunluğun sanal kısmındaki piklerin keskinleşmeye başladığı görülmektedir.

Yakıncı ve arkadaşları (1996), $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+y}$ sistemine %15 Vanadyum ekleyerek Vanadyum katkısının, sistemin aktivasyon enerjisini yükselttiğini, fakat sistemin elektriksel özelliklerini bozduğunu, daha fazla Vanadyum miktarının cam oluşumunu olumsuz etkilediğini rapor etmiştir.

Khan ve arkadaşları (1997), Bi-tabanlı (2223) süperiletken sistemde Ca yerine Ag, B, Nb katkılayarak örneklerin süperiletkenlik özelliklerini incelemişler. $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{2-x}M_xCu_3O_y$ $(x = 0.05,0.5,2.0,2.5)$, farklı atmosferlerde ve farklı sürelerde tavlanarak hazırlanan numunelerin XRD, DTA, R-$T$ ve $J_c$ ölçümlerini yapmışlar. B katkısı ile termal durgunluğun arttığı ve farklı atmosferlerde tekrarlandığında ise oksijen atmosferi altında arttığını, endotermik ve ekzotermik piklerin He atmosferinde daha belirgin olduğunu bulmuşlar. Direnç ölçümleri hem B hem de Nb katkısının $T_c$(R:0)'yi azalttığını göstermiştir. Ayrıca kritik akım yoğunluğunun 77 K'de Ag katkısının artışı ile artığını rapor etmişler.

Sandeep ve arkadaşları (1998), Katıhal Tepkime Yöntemi ile hazırladıkları $Bi_2Sr_2Ca_{1-x}Sm_xCu_2O_{8+\delta}$ $(0.0 < x < 1.0)$ ve $Bi_2Sr_2Ca_{1-x}Sm_xCu_{1,95}Co_{0,05}O_{8+\delta}$ $(0.0 < x < 0.6)$ sistemlerinin tümü için XRD, Elektriksel Özdirenç ve ac-duygunluk ölçümlerini yapmışlar. Sadece Sm katkılı örneklerde, Sm katkısının artması ile $T_c$'de önce artış daha sonra azalmanın meydana geldiğini ve $0.5 < x < 0.6$ aralığında süperiletkenliğin yok olduğunu gözlemişler. Sm-Co katkılı örneklerde ise benzer yönelimin bulunmamasının ($T_c$'nin doğrudan azalması) nedeninin aşırı deşik yerelleşmesinden kaynaklandığını bildirmişler ve bu nedenle süperiletkenliğin $0.3 < x < 0.4$ aralığında yok olduğunu gözlemişler. Ayrıca 0.15 Sm katkılı örnek ile 0.3 Sm-Co katkılı örneğin kritik sıcaklığının aynı olduğunu bildirmişler.

Singh ve arkadaşları (1999), Katıhal Tepkime Yöntemi ile hazırladıkları $Bi_2Sr_2Ca_{1-x}Tb_xCu_2O_y$ $(0.0 < x < 0.6)$ örneklerinin Elektriksel ve Termoelektrik Güç ölçümlerini yapmışlar. $x \le 0.4$ örneklerin süperiletken özellik, $x = 0.5$ ve 0.6 katkılı örneklerin ise yarıiletken özellik gösterdiklerini gözlemişler. Süperiletken örnekler

için TEP maksimum değerine ulaşana kadar sıcaklıkla lineer olarak arttığını, daha sonra $T_c$ civarında keskin bir şekilde azaldığını ve oda sıcaklığında katkı miktarı arttıkça da TEP değerlerinin arttığını rapor etmişler. Ayrıca katkı yapılmış örnekler arasında en yüksek kritik sıcaklığa $x = 0.1$ örneğinin sahip olduğunu bildirmişler.

Yakıncı ve arkadaşları (1999), $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+x}$ yüksek sıcaklık süperiletken cam-seramik çubukların termal özelliklerini de incelemişler. Bunun için $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+x}$ nominal kompozisyonuna sahip cam eriyiği grafit kalıplara dökerek 1mm çapında ve 25cm uzunluğunda çubuklar elde etmişler. Cam çubukları uygun ısıl işlemlerden geçirdikten sonra 30-200 K sıcaklık aralığında termal ölçümler yaparak Wiedemann-Franz yasası yardımıyla termal iletkenliklerini κ(T) hesaplamışlardır. Örneklerin κ(T) değerlerinin 2.6 ile 7.7 Mw/cmK arasında değiştiğini ve bu değişimin ısıl işlem zamanına bağlı olduğunu gözlemişler. Elde edilen κ(T) değerlerinden, $T_c$ sıcaklığının üzerindeki bölgelerde fonon-kusur saçılmasının, $T_c$'nin altındaki sıcaklıklarda ise kuvvetli çiftlenim mekanizmasının baskın olduğunun sonucuna varmışlar. Yine uzun süreli ısıl işlem gören çubuklarda, en iyi elektriksel değerleri $T_c = 110$ K ve $T_0 = 104$ K sıcaklıklarında elde etmişler.

Balcı ve arkadaşları (1999), BSCCO ($n$ = 3) sistemine titanyum katkısının etkilerini incelemişler. Bunun için, cam-seramik yöntemi kullanarak $Bi_{0.2}Ti_{0.4}Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+y}$ kompozisyonunu hazırlayıp değişik sıcaklık ve zaman periyotlarında ısıl işleme tabi tutmuşlar. X-ışını kırınım yöntemi ile yaptıkları analiz sonucunda titanyum katkısının yapıda önemli değişikliklere yol açtığını gözlemlemişler. R-T ölçümleri sonucunda, sistemin geçiş sıcaklığının, $T_c = 50$ K olduğunu bulmuşlar.

Kocabaş (1999), BiPbSrCaCuO süperiletken seramiklerde Cu yerine Pr katkısının yapısal karakteristiklerine etkisini inceledi. Bunun için yaptığı çalışmada Katıhal Tepkime Yöntemi ile hazırladığı $Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr_2CaCu_{3-x}Pr_xO_y$ seramik yapısına $x = 0.0$, 0.10, 0.15 ve 0.20 oranlarında Pr katkıladı. X-ışınları kırınım desenlerinden yapıya ait fazların katkı oranlarına göre değişimlerini saptadı. Pr'nin katkılanmasının sonucunda yapının deşik konsantrasyonunda meydana gelen değişimlere bağlı olarak yapısal parametrelerinde belirgin farklılıklar gözlemledi. Ayrıca AFM (Atomic Force

Microscope ) fotoğraflarındaki girintilerden de katkılama oranının artması ile birlikte yüzey pürüzlülüğünün belirgin bir şekilde arttığı rapor edildi.

Varilci ve arkadaşları (1999), elektron ışın buharlaştırma tekniği ile BiPbSrCaCuO ince filmini hazırlayarak, sinterleme sıcaklığının kristal yapı üzerine etkilerini araştırmışlar. İnce filmlerin 845°C ve 860°C sıcaklıklarında sinterlenmesinin sonucunda, Bi-2223 ve Bi-2212 fazlarının karışık durumda olduklarını gözlemlemişler. Kritik sıcaklığın 105 K civarında, kritik akım yoğunluğunun ise $6.10^4 A/cm^2$ değerinde olduğunu bulmuşlar.

Aksan ve arkadaşları (1999), daldırma yöntemi ile hazırlanmış BiSrCaCuO süperiletken kalın filmlerde manyetik yönlendirme çalışmışlar. Çalışmalarında, Bi-2223 süperiletken toz numuneleri Katıhal Tepkime Yöntemi kullanarak hazırlayıp, hazırlanan ham tozları gerekli ısıl işlemlerden sonra organik sıvı içerisinde çözelti haline getirmişler. %9 İtriyum, stabilize Zirkonyum tutucuları çözelti içine daldırarak 50–300 μm kalınlığında filmler elde etmişler. Filmleri daha sonra yönlendirmek amacıyla; 15, 30 ve 60 gün süreyle 0.5 T'lık manyetik alan sağlayan mıknatıslar arasına koymuşlar. Mıknatıslar arasından çıkarılan filmleri yüksek sıcaklıklarda ısıl işleme tabi tutarak X-ışını Kırınım Desenlerini ve Sıcaklık-Direnç Ölçümlerini yaparak karakterize etmişler. XRD sonuçlarından; yönelme süresi arttıkça filmlerin kristalografik yapısının daha düzenli hale geldiğini, Elektriksel Direnç Ölçümleri sonuçlarından ise uzun süreli yönlendirilmeye tabi tutulan filmlerin daha keskin bir düşüşle süperiletken oldukları sonucuna varmışlar.

Aksan ve arkadaşları (2000), $0.2 < x < 1.0$ aralığında Eritme-Döküm Yöntemi ile hazırladıkları $Bi_{2-x}Ga_xSr_2Ca_2Cu_3O_{10+y}$ süperiletken örneklerinin fiziksel, elektriksel ve manyetik özelliklerini belirleyebilmek için ölçümler yapmışlar. Ga'un artışı ile camsal problemlerin arttığı ve bununla birlikte süperiletken özelliklerin gelişmediğini görmüşler. $x = 0.1$ katkılı örneğin yarıiletken davranış gösterdiğini rapor etmişler. Ayrıca katkılama oranının artışının; geçiş sıcaklıklarını azalttığını, kritik akım yoğunlukları üzerinde zayıf bir etkiye sahip olduğunu göstermişler. Ga iyonlarının katı çözünürlük limitine sahip olduğunu ve bu limitin $x$ = 0.6 da geçildiğini ve daha iyi kritik akım yoğunluğu değerlerinin bu çözünürlük limitinin altında olduğunu bildirmişler.

Deniz ve arkadaşları (2001), farklı sinterleme koşullarında hazırlanan K katkılı Bi–2223 sisteminin süperiletkenlik özelliklerinin karakterizasyonunu çalışmışlar. Bi-tabanlı 2223 fazındaki yüksek sıcaklık süperiletken seramik yapılarında, Sr yerine $x = 0.01,\ 0.02,\ 0.03,\ 0.04$ oranlarında K katkısı yaparak elde edilen $Bi_{1.6}Pb_{0.3}Sr_{2-x}K_xCa_2Cu_3O_y$ yapısının süperiletkenlik özelliklerini R-$T$ ve ac duygunluk ölçümleriyle incelemişler. Örnekleri, Katıhal Tepkime Yöntemiyle ve karşılaştırmak üzere iki farklı sinterleme sıcaklığında hazırlamışlar. 850 °C sıcaklıkta 192 saat sinterlenen örneklerde, 840 °C de 120 saat sinterlenen örneklere göre, yüksek $T_c$ fazının daha baskın olduğunu ve katkı oranının artmasıyla birlikte süperiletken hale geçiş sıcaklığının yükseldiğini ve daha keskin bir geçişin olduğunu görmüşler.

Şakiroğlu ve arkadaşları (2001), BiPbSrCaCuO süperiletken seramik yapılarda Ca yerine Zn ve Ag katkısının yapısal karakteristiklere etkisini çalışmışlar. Çalışmalarında, Katıhal Tepkime Yöntemi ile hazırlanan Bi-tabanlı süperiletken seramiklerde farklı iyonik yarıçaplara sahip Zn ve Ag katkı atomlarının, Ca yerine katkılanmasıyla yapısal karakteristiklerdeki değişikliklerin incelenmesini ve karşılaştırmasını amaçlamışlardır. Bu amaçla hazırlanan bulk örneklerin karakterizasyonunu; Direnç-Sıcaklık, X-ışını kırınımı, SEM mikrofotoğrafları ve örneklerin yoğunluklarının ölçümleriyle yapmışlar. Deney sonuçları; katkı atomlarının iyonik yarıçapları ve katkı oranlarına bağlı olarak kritik sıcaklık ve kristal örgü parametrelerinde belirgin değişikliklerin oluştuğunu göstermiştir.

Yılmazlar ve arkadaşları (2001), BiPbSrCaCuO (2223) süperiletken sistemine, $Sm_2O_3$ katkısının sistem üzerine etkilerini çalışmışlar. $Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr_2Ca_{2-x}R_xCu_3O_y$ örneklerini Katıhal Tepkime Yöntemiyle hazırlayıp uygun tavlama sıcaklığının belirlenmesi için DTA analizlerini yapmışlar. DTA analiz sonuçlarından, katkısız ve Sm katkılı örnekler için uygun tavlama sıcaklıklarının sırasıyla 860 ve 960° C olduğunu belirlemişler. XRD sonuçlarından ana yapı içerisindeki $Sm_2O_3$ katkı miktarının arttırılmasıyla süperiletken yapıda yüksek sıcaklık fazından (2223) düşük sıcaklık fazına geçişin olduğunu gözlemişler. $Sm_2O_3$ katkısının daha fazla olması durumunda sistemin tamamıyla (2201) fazına geçiş yaptığını belirlemişler.

Fakat örnekleri ara öğütmelere ve sıcaklık ayarlamalarına tabi tuttukları zaman, örneklerin tekrar (2201) fazından (2212) fazına dönüş yaptığını gözlemişler.

Kölemen ve arkadaşları (2001), Bi-tabanlı yüksek sıcaklık süperiletkenlerine, Potasyum katkısının etkilerini araştırmışlar. Katkısız $Bi_{1.74}Pb_{0.26}Sr_2Ca_3Cu_4O_7$ ve katkılı $Bi_{1.74}Pb_{0.26}Sr_{1.9}K_{0.1}Ca_3Cu_4O_7$ yüksek sıcaklık süperiletkenlerini Katıhal Tepkime Yöntemiyle hazırlamışlar. Örneklerin, Özdirenç-Sıcaklık değişimini R-*T* ölçümleri ile element analizini XRF ile yapısal analizini XRD ile ve I-V akım voltaj karakteristiğini incelemişler. Yapılan incelemelerden yararlanarak düşük sıcaklık (2212) fazına sahip örnek için Özdirenç-Sıcaklık eğrisinden sıfır direnç geçiş sıcaklığı ($T_c$), XRD analizinden faydalanarak örgü parametreleri (a,b,c) ve I-V akım voltaj karakteristiğinden yararlanarak kritik akım $J_c$'yi belirlemişler.

Balcı ve arkadaşları (2001), BSCCO sisteminin termal karakterizasyonu üzerine çalışma yapmışlar. Çalışmalarında, cam-seramik yöntemini kullanıp BSCCO sisteminde (3223) ve (2223) kompozisyonlarını hazırlayarak parça ve toz örneklerin termal analizleri için DTA, DSC ve TGA ölçümlerini yapmışlar. Bu kompozisyonlara ait aktivasyon enerjilerini Augiss-Bennett, Tdhor ve Kissenger modellerini kullanarak hesaplamışlar. Ayrıca kristalleşme mekanizmasını, termal analiz sonuçlarını kullanarak araştırmışlar.

Coşkun ve arkadaşları (2002), Eritme-Döküm Yöntemini kullanarak hazırladıkları $Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr_2Ca_2Cu_4O_{12}$ (2234) nominal bileşimli süperiletken örneğinin kritik sıcaklığı $T_c$'nin sinterleme sıcaklığına bağlılığını çalışmışlar ve $T_c$'nin sinterleme sıcaklığının artışı ile arttığını bulmuşlar. R-*T* grafiğinde iki basamaklı geçiş gözlemlemişler ve bu iki basamaklı geçişin hem yüksek sıcaklık hem de düşük sıcaklık fazının varlığından kaynaklanabileceğini rapor etmişler. Bu iki geçiş sonrası $T_c$(R:0) = 60 K olarak bulmuşlar. Ayrıca SEM analizlerine dayanarak sinterleme süresinin artışı ile tanecik bölgelerinin büyümeye başladığını rapor etmişler.

Sỳkorová ve arkadaşları (2004), Bi tabanlı yüksek sıcaklık süperiletkenlerinin süperiletkenlik özelliklerine alkali metallerin katkılanmasının etkilerini araştırmışlar. $Bi_{3.2}Pb_{0.8}Sr_4Ca_5Cu_7A_xO_y$ ($A = Li$ ya da Cs $x = 0.0$, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80) örneklerini hazırlamışlar ve örneklerin karakterizasyonunu; XRD analizleri,

Özdirenç-Sıcaklık ve Manyetik Duygunluk ölçümleri ile araştırmışlar. Katkılı tüm örneklerin Özdirenç-Sıcaklık ölçümleri sonuçlarından, kritik sıcaklıklarının 104-110.5 K aralığında olduğu görülmüşler. Lityum katkılı örneklerde Bi-2223 durumunun $\Delta T$ geçiş sıcaklığının değeri yüksek katkı oranları ile artmaktadır. Cs katkılı örneklerde geçiş genişliği katkı oranının $x = 0.6$'dan büyük olması durumunda azalmaktadır. Lityum içeren örneklerin $J_c$ değeri Li katkısının artması ile azalmaktadır. Düşük Cs katkılı örneklerin kritik akım yoğunluğu katkısız örneğin kritik akım yoğunluğundan oldukça yüksektir. Bununla birlikte yüksek Cs katkılı örneklerin $J_c$ değerleri katkısız örneğin değerinden daha kötüdür. Lityum, $x = 0.6$ değeri hariç diğer tüm katkı oranlarında Bi-2223 durumu üzerinde pozitif bir etkiye sahiptir. Cs katkılı örneklerde Bi-2223 durumunun hacmi katkısız örneğin hacminden daha yüksek ancak Li katkılı örneklerin değeri kadar değildir.

Memon ve Tanner (2004), Katıhal Tepkime Yöntemini kullanarak hazırladıkları $Bi_{2-x}M_xSr_2Ca_2\ Cu_3O_y$ süperiletken örneğine $x = 0.3$ katkı oranı için Al ve Ni katkılayarak elektriksel ölçümler yapmışlar. Dört nokta tekniği kullanarak yapılan kritik sıcaklık ölçümlerinde kritik sıcaklığın Al katkılama durumunda 77 K' e ve Ni katkılama durumunda 70 K'e düştüğünü gözlemlemişler. Bu kritik sıcaklık değerlerinin de katkılama yapılmamış ( $x = 0.0$ ) durumdaki kritik sıcaklık ($T_c = 85$ K) değeri ile kıyaslanabileceğini rapor etmişler.

Morsy ve arkadaşları (2004), $x = y = 0.05$, 0.1 ve 0.2 için $Bi_{1-(x+y)}Nd_xTb_yPbSr_2Ca_2Cu_3O_{10}$ genel formüllü örnekleri geleneksel Katıhal Tepkime Yöntemini kullanarak hazırlamışlar. XRD analizlerinden örgü yapısında, (2212) ikincil fazın yanında (2223) süperiletken tetragonal fazında bulunduğunu ve katkı miktarının artışı ile c-eksen parametresinin azaldığını gözlemlemişler. SEM fotoğraflarından ortalama tanecik boyutunun 0.5 ve 1.36 μm olduğunu ve tanecik sınırlarında Nd veya Tb olmadığını, EDAX analizlerinden Nd-Tb katkısının sadece Bi yerine değil aynı zamanda Pb yerine de geçmiş olduğu görülmüştür. R-$T$ grafiğinden kritik sıcaklık değerinin $x = y = 0.1$ durumu için en yüksek (108 K) ve $x = y = 0.2$ için en düşük değerde olduğunu (103 K) rapor etmişler.

Gül ve arkadaşları (2005), Bi tabanlı süperiletken seramik yapılarda; Bi yerine V katkısının ve Sr yerine Ba katkısının yapısal karakteristiklere etkilerini çalışmışlar. $Bi_{1.6-x}V_xPb_{0.4}Sr_2Ca_2Cu_3O_y$ ve $Bi_{1.6-x}V_xPb_{0.4}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_y$ ($x = 0.0$, 0.1, 0.3, 0.4) şeklinde farklı örnekleri Katıhal Tepkime Yöntemi ile hazırlamışlar. XRD analiz sonuçlarından tüm örneklerde (2223) ve (2212) fazlarının bulunduğunu gözlemlemişler. $T_c$(R=0) değerinin (104- 108)±1 K aralığında değiştiğini ve V katkısının artışı ile her iki seride de kritik akım yoğunluğunun arttığını rapor etmişler.

Ekicibil ve arkadaşları (2006), $Bi_{1.7}Pb_{0.3-x}Nd_xSr_2Ca_3Cu_4O_{12+y}$ bileşiğine Nd katkısının yapısal ve fiziksel özellikler üzerine etkisini araştırmışladır. Yapılan analizler sonucunda Pb yerine yapılan Nd katkısının sistemin yapısal özelliklerini olumsuz yönde etkilediği görülmüştür. Özellikle R-*T* ve XRD ölçümlerinde bu olumsuzluk açık bir şekilde gözlenmiştir.

Biju ve arkadaşları (2006), stokiyometrik oranlarda (Bi,Pb)-2212 süperiletken örneğine Sr yerine nadir toprak elementi Gd'nin eklenmesinin etkilerini çalışmışlar. Örnekleri, Katıhal Tepkime Yöntemi ile polikristal bulk formunda hazırlamışlar. Örneklerin; XRD ile faz durumlarını, SEM ile mikroyapısını, EDAX ile elemental analizlerini ve katkılamanın süperiletkenlik ve elektriksel özelliklerine etkilerini R-*T* analizleri ile incelemişler. Sr yerine Gd'nin katkılanmasıyla hem kritik sıcaklığın hem de kritik akım yoğunluğunun arttığını açıklamışlar. $Bi_{1.7}Pb_{0.4}Sr_{2-x}Gd_xCa_{1.1}Cu_{2.1}O_y$ kompozisyonlarında maksimum kritik sıcaklık değerini $x = 0.3$ katkılı örnekte, maksimum kritik akım yoğunluğu değerinin ise $x = 0.2$ katkılı örnekte gözlemişler. $T_c$ ve $J_c$'deki artışların, $Sr^{+2}$ yerine $Gd^{+3}$ katkılanmasından dolayı oluşan kimyasal ve elektronik homojensizlikten kaynaklandığını bildirmişler. $T_c$ ve $J_c$'nin bu değerlerin altında azalmaya başladığını ve yüksek katkılama oranlarında ise bir metal yalıtkan geçişi meydana geldiğini bildirmişler.

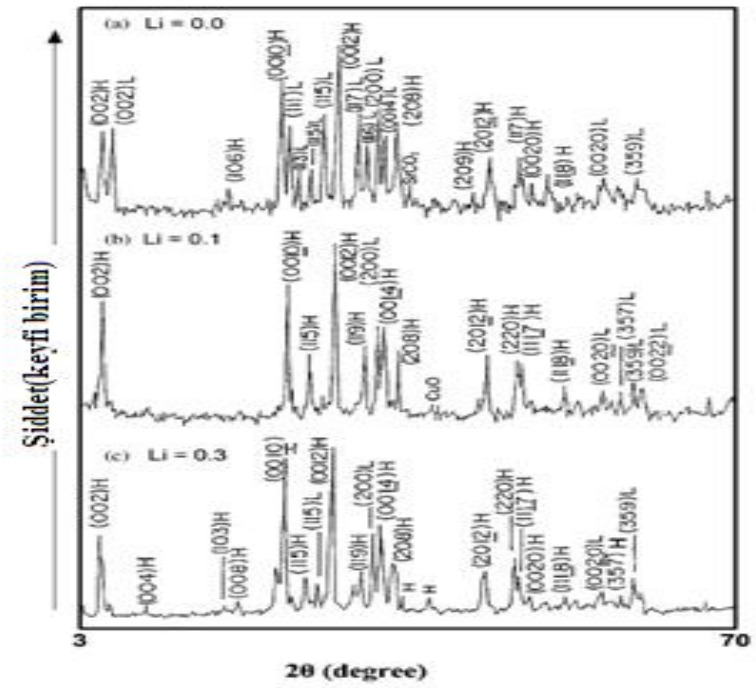
Biju ve arkadaşları (2006), $Bi_{1.7}Pb_{0.4}Sr_{2-x}Yb_xCa_{1.1}Cu_{2.1}O_y$ sisteminin yapısal, elektriksel ve süperiletkenlik özelliklerini farklı Yb konsantrasyonları için araştırmışlar. Örneklerini, polikristal bulk formunda Katıhal Tepkime Yöntemi ile hazırlamışlar. Sr yerine Yb Katkısının etkilerini; XRD, SEM, elektriksel ve süperiletkenlik özelliklerinin ölçümleri ile incelemişler. Kritik sıcaklık ve kritik akım

yoğunluğunun Yb katkısı ile arttığını gözlemlemişler. Kritik sıcaklık ve kritik akım yoğunluğunun maksimm değerlerini sırasıyla $x = 0.3$ ve $x = 0.2$ katkılama değerlerinde gözlemişler. Kritik sıcaklık ve kritik akım yoğunluğundaki artışın nedeninin $Sr^{2+}$ yerine $Yb^{+3}$ katkılanması sonucu $CuO_2$ tabakalarındaki deşik konsantrasyonunda meydana gelen değişim olduğunu açıklamışlar. Kritik sıcaklık ve kritik akım yoğunluğunun uygun değerlerin üzerinde ikinci durumların oluşumundan dolayı azalmaya başladığını ve yüksek katkılama oranlarında taşıyıcı konsantrasyonun değişiminin neden olduğu bir metal-yalıtkan geçişinin meydana geldiğini bildirmişler $(x > 0.5)$.

Biju ve arkadaşları (2007), $Bi_{1.7}Pb_{0.4}Sr_{2-x}Nd_xCa_{1.1}Cu_{2.1}O_y$ $(0.0 \le x \le 0.5)$ yüksek sıcaklık süperiletken örneklerinde Sr yerine Nd'nin katkılanmasının kristal yapı, normal ve süperiletkenlik durum özelliklerine etkilerini de araştırmışlar. XRD analizlerinden örgü parametrelerinin değiştiğini, SEM analizlerinden taneciklerin kötüleştiği ve EDAX analizlerinden kristalin Sr atomları yerine Nd iyonlarının yerleştiğini gözlemlmişler. Sıcaklık ile TEP'nin değişimi, sistemin deşik konsantrasyonu ile elektron-fonon etkileşiminin arttığını göstermiştir. κ büyüklüğü Nd katkısından özellikle *x'* in büyük değerlerinden etkilenmiştir. κ değerinde keskin bir artış $T_c$'nin altında gözlemlenmiştir. Nd'nin katkısı sistemin elektriksel özelliklerini büyük ölçüde etkilemiştir. Uygun x konsantrasyonlarında $T_{c.\ onset}$ ve $T_c$(zero) değerleri ölçülmüştür. Aynı zamanda Nd katkısı kritik akım değerini de büyük ölçüde etkilediğini rapor etmişler.

Khalil (2007), $Bi_2Sr_2Ca_4Cu_6Pb_{0.5}Li_xO_y$ (BSCCO) $0.0 \le x \le 0.5$ nominal kompozisyonlu tablet örnek serilerini Toz Reaksiyon Yöntemi ile hazırlamış ve Toz Kırınım Yöntemi (XRD) ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizlerini, Elektriksel Özdirenç (ρ) ve Termoelektrik Güç (TEP) Ölçümlerini yapmış. XRD sonuçlarından, Lityum elementinin BSCCO sistemine interkalasyonunun yüksek sıcaklık Bi-2223 fazlarının oluşumunu hızlandırdığı görülmüş (Şekil 2.1.). Lityum elementi, standart BSCCO kompozisyonundan daha iyi süperiletkenlik özellik oluşturma etkisine sahiptir. $x = 0.3$ interkalasyonlu örneğin $T_c^0$ değerinin maksimum olduğunu gözlemlemiş. Ayrıca $x = 0.3$ örneğinin tüm örnekler içerisinde en iyi

mekanik özelliklere sahip olduğunu açıklamış. Mikroyapısal araştırma sonuçları ile Lityum elementinin BSCCO sistemine interkalasyonu tanecikler gibi tabakaların oluşumunda da katalitik bir etkiye sahip olduğunu bildirmektedir.

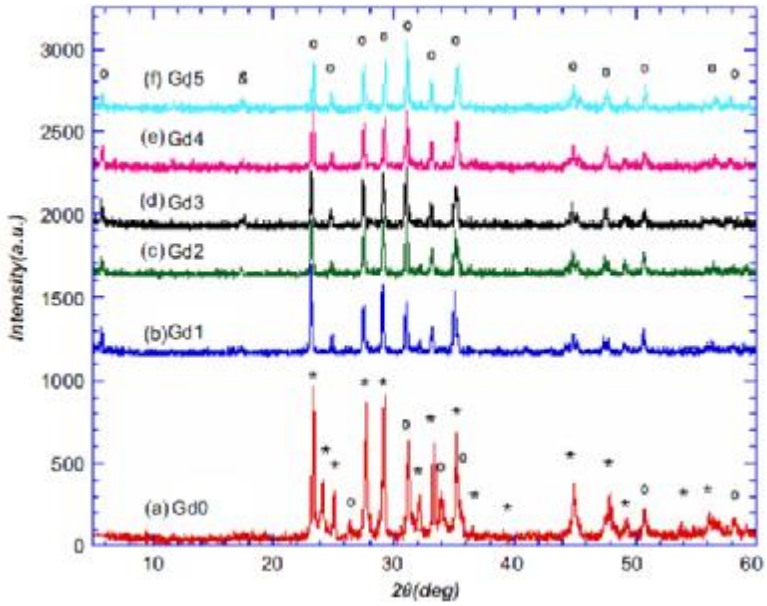



Şekil 2.1. $Bi_2Sr_2Ca_4Cu_6Pb_{0.5}Li_xO_y$ örneğinin $x = 0.0$, 0.1 ve 0.3 için XRD deseni; H: Yüksek $T_c$ Fazı, L: Düşük $T_c$ fazı (Khalil, 2007)

Sedky (2008), (Bi,Pb)-2212 örneklerinin saf ve nadir toprak elementi katkılı kompozisyonlarının süperiletkenlik ve mekanik özelliklerini incelemiş. Mekanik ve süperiletkenlik özellikleri Mikrozorluk, Özdirenç ve Hall Katsayısı ölçümleri ile araştırılırken faz saflığı ve mikroyapısal çalışmaları XRD analizleri ile araştırmış. XRD desenleri, bütün örneklerin Bi-2212 fazının örneklerin büyük bir miktarını Bi–2201 fazının ise küçük bir miktarını içerdiğini belirtmektedir. SEM fotoğrafları saf örnekler ile karşılaştırıldığında katkılı örneklerin tanecik morfolojisinde değişim olduğunu göstermektedir. Diğer taraftan Vicker's Mikrozorluğunun Lantanitlere doğru gidildikçe azalmaya başladığını açıklamış. Saf örneğin $T_{c.\text{onset}}$ değeri 87 K iken sırası ile Y, Gd ve Nd katkılı örneklerin $T_{c.\text{onset}}$ değerleri azalarak 80, 68 ve 36 K olarak ölçülmüştür. La içeren örneklerin süperiletkenlik özelliği göstermediği ve

bütün örneklerin Hall işaretlerinin pozitif olduğu bildirilmiştir. Taşıyıcı konsantrasyonunun değişen nadir toprak elementine göre azaldığını gözlemlemiş.

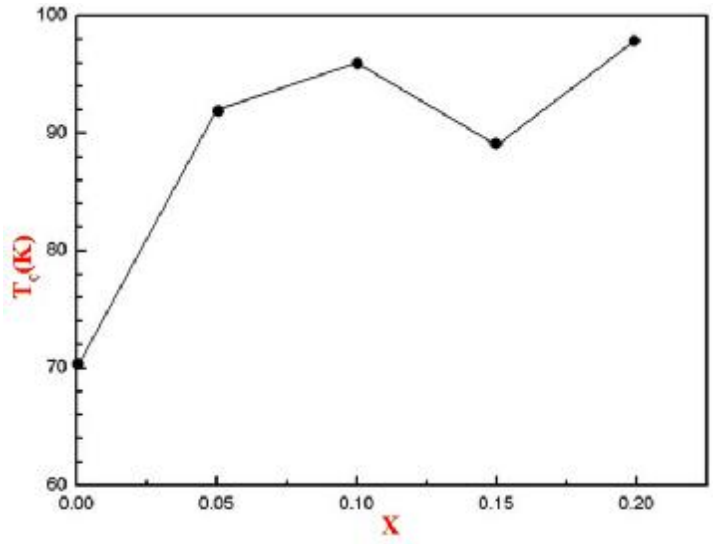
Terzioğlu ve arkadaşları (2008), $Bi_{1.8}Pb_{0.35}Sr_{1.9}Ca_{2.1}Cu_3Gd_xO_y$ $(0.0 \le x \le 0.5)$ süperiletkenlerine Gd katkılanmasının etkilerini araştırmışlar. Örneklerini, Standart Katıhal Tepkime Yöntemi ile hazırlamışlar. Araştırmalarını; XRD ve SEM analizleri, dc Elektriksel Özdirenç, Deşik Konsantrasyonu ve Kritik Akım Yoğunluğu Ölçümleri oluşturmaktadır. Transport ölçümler, süperiletkenlik geçiş sıcaklığının, kritik akım yoğunluğunun ve deşik konsantrasyonunun güçlü bir şekilde Gd katkısına bağlı olduğunu göstermektedir. Kritik sıcaklık ve kritik akım yoğunluğu değerleri Gd katkısının artması ile azalmaktadır. Katkı oranının artması ile SEM analizlerinden, örneklerin yüzey morfolojisi ve tanecikler arasındaki bağlantıların bozulduğu, XRD analizlerinden ise yüksek sıcaklık Bi-2223 fazlarının düşük sıcaklık Bi-2212 fazlarına dönüştüğü görülmektedir (Şekil 2.2.).




Şekil 2.2. Gd1(a), Gd2(b), Gd3(c), Gd4(d) ve Gd5(e) örneklerine ait XRD deseni (Terzioğlu, 2008)

Bilgili ve arkadaşları (2008), $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_2Cu_{3-x}Li_xO_y$ yüksek sıcaklık süperiletkenlik özelliklerine Lityum katkısının etkilerini araştırmışlar. Örneklerini, Katıhal Tepkime Yöntemi ile Lityum katkı oranını $x = 0.0\text{-}0.2$ arasında değiştirerek hazırlamışlar. Örnekler; X-ışını Kırınım Yöntemi (XRD), dc Elektriksel Özdirenç,

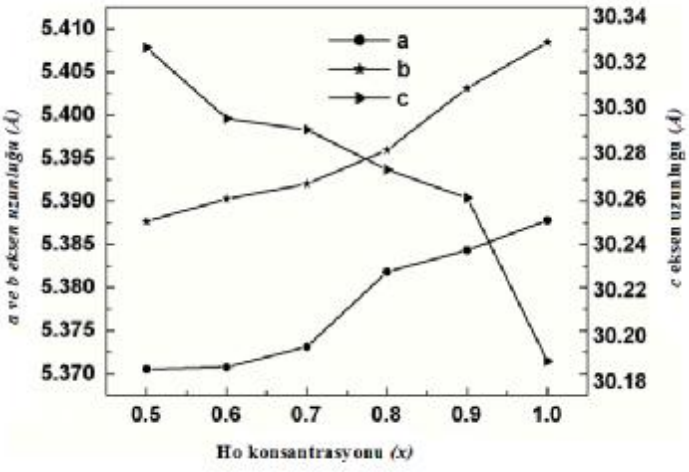
ac Manyetik Duyguluk ve Taramalı Elektron Mikroskobisi (SEM) ile karakterize etmişler. XRD ölçümlerini oda sıcaklığında yapmışlar ve örneklerin örgü parametrelerini hesaplamışlar. Bu çalışmalarında yüksek sıcaklık 2223 fazı ile düşük sıcaklık 2212 fazının beraber bulunduğunu ve örneklerin ortorombik simetriye sahip olduğunu açıklamışlar. Bi-2223 ve Bi-2212 fazlarının şiddetlerinden hacim kesrini hesaplamışlar. Lityum katkısının $x = 0.2$ değerinde Bi-2223 fazlarının hacim kesrinin diğer örnekler ile karşılaştırıldığında daha yüksek olduğu görülmüş. Tüm örneklerin dc Elektriksel Özdirenci artan Li katkısı ile azalmaktadır. Örneklerin hem $T_{c\text{-onset}}$ hem de sıfır elektriksel özdirenç sıcaklıkları $T_c$(R=0) dc elektriksel özdirenç ölçümleri ile belirlenmiş. Manyetik duygunluk ölçümleri ile uyumlu olduğu gözlenen $T_{c.\text{onset}}$ değeri 110 K iken $T_c$(R=0) değerini 112 K olarak gözlemişler. $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_2Cu_{3-x}Li_xO_y$ örneklerinin kritik sıcaklığının katkı oranı ile değişimi Şekil 2.3.'de görülmektedir.




Şekil 2.3. $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_2Cu_{3-x}Li_xO_y$ örneklerinin kritik sıcaklığının katkı oranı ile değişimi (Kocabaş, 2008)

Shabna ve arkadaşları (2009), $Bi_{1.7}Pb_{0.4}Sr_{2-x}Ho_xCa_{1.1}Cu_{2.1}O_{8+\delta}$ $(0.5 \le x \le 1.0)$ örneklerini Katıhal tepkime yöntemi ile hazırlamışlar. XRD, SEM ve EDAX analizleri ile karakterize edip elektriksel ölçümlerini de yapmışlardır. (Bi,Pb)-2212 sisteminde Sr yerine Ho eklenmesi ile yük taşıyıcılarının yerelleşmesinden dolayı yük taşıyıcı konsantrasyonu azalmakta, sistemin normal durum özdirenci artmakta ve Ho katkısının artışı ile örneklerin örgü parametrelerinden $a$ ve $b$ değerleri artar iken

*c* azalmaktadır. Şekil 2.4. Ho katkısı ile örgü parametrelerinin değişimini göstermektedir. Ho katkısının süperiletkenlik özellikleri üzerine olumsuz etkiye neden olduğu bildirilmiş. $x = 0.5$ katkılı örnek süperiletkenlik özellik gösterirken $x \geq 0.6$ katkılı örnekler süperiletkenlik özellikleri göstermemektedir. $x = 0.6$ katkılı örnek yüksek sıcaklık bölgesinde metalik bir davranışa sahip iken düşük sıcaklık bölgesinde yarıiletken bir davranışa sahiptir. Yük taşıyıcılarının düzensiz yerelleşmesinden dolayı $0.6 \leq x^{MIT} \leq 0.7$ aralığında bir metal-yalıtkan geçişinin oluştuğu görülmüştür ve $x \geq 0.7$ katkı oranlarındaki örnekler tüm sıcaklık aralıklarında yalıtkan özellik göstermektedir.




Şekil 2.4. Ho katkısı ile örgü parametrelerinin değişimi

Sarun ve arkadaşları (2009), Disporsiyum katkısının (Bi,Pb)-2212 süperiletkeninin yapısal ve süperiletkenlik özelliklerine etkilerini çalışmışlar. $Bi_{1.6}Pb_{0.5}Sr_{2-x}Dy_xCa_{1.1}Cu_{2.1}O_{8+\&}$ genel stokiyometrisinde Dy konsantrasyonu $x = 0.0$ ile $x = 0.5$ arasında değerler almaktadır. Kristal yapıda; Sr atomlarının yerine Dy atomlarının yerleştiğini ve örgü parametrelerinin değiştiğini gözlemlemişler. Ayrıca katkılamanın mikroyapıda, deşik konsantrasyonunda ve sistemin normal durum iletkenliğinde önemli değişikliklere neden olduğu görülmüştür. Uygun katkılama oranlarında Dy katkılı örneklerin kendi alanında kritik sıcaklık ve kritik akım yoğunluğunda kayda değer bir artış olduğunu gözlemlemişler. $x = 0.4$ örneği için maksimum kritik sıcaklık 92.3 K ve $x = 0.2$ örneği için 64 K'de kritik akım

yoğunluğu 1390 A/cm$^2$ olarak ölçülmüştür. Sonuçlar (Bi, Pb)-2212 süperiletkeninde Sr atomu yerine Dy katkılanmasıyla deşik konsantrasyonundaki değişimler ile açıklanmıştır.

Zan ve arkadaşları (2009), $Bi_{1.7}Pb_{0.3-x}Tb_xSr_2Ca_2Cu_4O_y$ $(0.0 \leq x \leq 0.1)$ örneklerini Eritme Döküm Yöntemi ile hazırlayarak Tb katkısının örneklerin yüksek sıcaklık süperiletkenlik özellikleri üzerine etkilerini çalışmışlar. Farklı Tb katkısının süperiletken yapısına etkilerini; Elektriksel Direnç, Manyeto-Resistans, Taramalı Elektron Mikroskobu ve XRD ölçümleri ile araştırmışlar. $Pb^{+2}$ yerine $Tb^{+3}$ katkısının artışı ile yüksek-$T_c$ Bi-(2223) fazlarının düşük-$T_c$ Bi-(2212) ve Bi-(2201) fazlarına dönüştüğü görülmüştür. Bütün katkı oranlarında düşük-$T_c$ Bi-(2212) ve Bi-(2201) fazları mevcuttur. $Bi_{1.7}Pb_{0.3-x}Tb_xSr_2Ca_2Cu_4O_y$ sisteminin süperiletkenliği artan $Tb^{+3}$ katkısı ile yarılma etkisinden dolayı engellenmektedir. Magneto-resistans ölçüm sonuçları açık olarak artan manyetik alanlarda yüksek-$T_c$ Bi-(2223) fazlarının sayısının azaldığını ve bununla birlikte düşük-$T_c$ Bi-(2212) fazlarının sayılarının aynı kaldığını göstermektedir. Yüksek manyetik alanlarda, düşük-$T_c$ fazlarının sayısının azalacağını ve süperiletkenliğin gözlenilemeyeceğini örneklerin yönelimleri belirtmektedir.

# 3. MATERYAL VE METOD

Farklı yöntemler kullanılarak yüksek sıcaklık süperiletkenlerini hazırlanması mümkündür. İnce film hazırlama yöntemleri mikroelektrik uygulamaları için kullanılırken başlangıç malzemelerinin karıştırılarak sinterlenmesine dayanan klasik seramik hazırlama yöntemi veya amorf fazdan kristal faz eldesine dayanan eritme yöntemi büyük çaplı uygulamalar için tercih edilmektedir. Süperiletken malzemelerin kalitesi (yapısal kararlılık, yüksek $T_c$ *ve* $J_c$) bakımından malzeme hazırlama yöntemleri çok önemlidir. Konvansiyonel seramik malzemelerin hazırlanması için geliştirilmiş olan çözelti-jel teknikleri de süperiletken malzemelerin hazırlanmasında kullanılmıştır (Yoldaş 1977). BCSCO ve TBCCO sistemlerinde malzeme içerisinde diğer alternatif fazların oluşumu çok fazlı yapılaşmayı beraberinde getirmiştir. YBCO süperiletkenlerinde bu problem kısmen çözülmüş olsa bile, BCSCO süperiletkenlerinde güncelliğini korumaktadır.

Seramik süperiletken hazırlamanın birkaç değişik yöntemi vardır. Bunlardan genel olarak kullanılan, Katıhal Tepkime Yöntemi, kimyasal olarak elde etme yöntemleri, başlangıç tozlarını eriterek döküm yapma veya ani soğutma ile malzeme elde edilmesi, ince ve kalın film hazırlama yöntemleridir.

## 3.1. Malzeme Hazırlama Yöntemleri

### 3.1.1. Katıhal Tepkime Yöntemi

Seramik süperiletken hazırlamak için kullanılan en genel yöntem Katıhal Tepkime yöntemidir. Bu hazırlama tekniği malzemelerin birbirleri ile homojen olarak karışmasını ve bu karışmış örneklerin yüksek sıcaklık fırınlarında bir takım ısısal işlemlere tabi tutulmasını içermektedir. Hazırlamak istenilen malzemeyi elde edecek şekilde tartıp karıştırılan başlangıç tozları genellikle otomatik agat havan kullanılarak öğütülür. Öğütme işleminin süresi hazırlanacak malzemenin cinsine ve miktarına göre değişiklik göstermektedir. Öğütme işleminden sonra malzeme üzerindeki ilk ısısal işlem olan kalsinasyon aşamasına geçilir. Bu işlemin amacı

öğütme esnasında toz karışım içerisine giren atıkların, yabancı maddelerin, oksit ve karbondioksitlerin sıcaklıkla ayrışmasını sağlamaktır. Başka önemli bir olay ise toz karışımda homojenliği sağlamaktır. Bu da zaten katıhal tepkime yönteminin temelini teşkil eder. Bunun için tozlar bir potaya konularak sıcaklığı ayarlanabilir bir fırın içerisinde belli bir sıcaklıkta belirlenen bir sürede tutulur. Daha sonra fırından çıkarılan tozlar tekrar agat havan yardımıyla öğütülür. Öğütülen tozlara uygulanacak sinterleme işlemi için, şekil vermek amacıyla presleme yapılır. Presleme için genellikle 4-6 ton arası basınç uygulanarak toz numuneler tablet haline getirilir. Malzemeye uygulanan diğer bir ısıl yöntem ise malzemenin tavlanmasıdır. Tavlama olayı, süperiletkenliğe geçiş sıcaklığının yükseltilmesi ve bazı örgü kusurlarının ortadan kaldırılması amacıyla yapılmaktadır. Bu tavlama işlemi, numunenin oda sıcaklığından belirlenen sıcaklığa arttırılıp ve tavlama zamanı dolduktan sonra da yavaşça oda sıcaklığına soğutulmasını içermektedir. Bu yöntemde numunenin öğütülme, kalsinasyon ve sinterleme süresi hazırlanan süperiletken malzemenin cinsine göre değişmektedir.

### 3.1.2. Eritme Döküm Yöntemi

Bu yöntemde diğer yöntemlerde de olduğu gibi stokiyometrik oranlarda tartılan başlangıç tozları karıştırılıp öğütülür. Öğütülen tozlar kalsinasyon işlemine tabi tutulur. Kalsinasyon işlemi sonunda ayarlanabilir bir fırında platin pota içerisine konulan başlangıç tozları oda sıcaklığından itibaren belirli bir artış oranında malzemenin eriyebileceği yüksek bir sıcaklığa (1100–1200 $^{o}C$) çıkartılır ve belirli bir süre bekletilir. Bu sıcaklıkta eriyik haline gelen toz karışımları, daha önceden başka bir fırında ısıtılmış olan bakır kalıplara dökülür. Bu aşamada dikkat edilmesi gereken en önemli şeylerden biri, döküm yapılan bakır kalıbın sıcaklığının eriyik halde bulunan numunenin sıcaklığına yakın değerde olmasıdır. Çünkü aşırı sıcaklık farkı olursa bakır kalıp bu farktan dolayı çatlayıp parçalanabilir. Döküm işleminde hazırlanan bakır kalıbın şekline göre numuneler elde edilir. En genel elde edilen numuneler silindir şeklinde elde edilen çubuk numunelerdir. Döküm işleminden sonra tavlama işlemi için malzeme hazır hale gelmiş olur. Tavlama işleminde fırın

içerisine potayla konulan çubuk numuneler oda sıcaklığından başlayarak malzemenin erime sıcaklığının hemen altındaki bir sıcaklığa kadar ısıtılır. Bu sıcaklıkta yaklaşık olarak $100-200$ saat arası tavlandıktan sonra süperiletken fazlar elde edilmiş olur.

Bu yönteme benzeyen ancak döküm sırasında farklılık gösteren bir yöntem daha vardır. Bu yöntemde takip edilen yol yukarıda anlatılan eritme işlemine kadar aynıdır. Farklılığı ise, pota içerisindeki eriyiğin bakır kalıp yerine bir bakır plaka üzerine dökülerek başka bir kalıpla hızlı bir şekilde üzerine vurularak aniden soğutulmasıdır. Çok ince tabakalar şeklinde elde edilen malzeme, öğütme aleti kullanılarak birkaç saat öğütülüyor ve toz hale gelmesi sağlanıyor. Daha sonra presleme aleti yardımıyla istenilen kalınlıkta tablet haline getiriliyor ve erime sıcaklığının hemen altındaki bir sıcaklıkta tavlanarak süperiletken malzeme elde ediliyor.

Yüksek sıcaklık süperiletken hazırlamak için kullanılan tekniklerden en kullanışlı yöntem Eritme Döküm yöntemidir. Çünkü pota içerisinde yüksek sıcaklıkta eriyik haline gelen başlangıç numune tozları eridikten sonra atomik ve moleküler düzeyde birbiriyle karışırlar ve karışım maksimum düzeyde homojen olur.

### 3.1.3. Çökeltme Yöntemi

Bu yöntemde, hazırlanmak istenilen malzeme miktarı kadar amonyum nitrat malzemeye karıştırılır. Bu karışım bir beher içerisine konularak yaklaşık $180-200\,^{o}C$ arasındaki bir sıcaklıkta karıştırılarak ısıtılıp, sıvı hale gelmesi sağlanır. Renginin kontrolü sağlanarak mürekkep mavisi rengini alana kadar karıştırılır. Kısa bir süre sonra zehirli gaz çıkışları $(CO_2, NO_2, N_2O$ *v.b.*$)$ gözlenir. Karıştırma sırasında tozların eriyip sıvı hale geldiği gözlenir. Isıtma işlemi sıvı halden katı hale (çökelti) gelene kadar devam eder. İşlem sonucunda beher tabanında siyah renkli bir çökelti oluşur. Bu çökelti alınır ve öğütülür. Toz haline getirildikten sonra 24-48 saat arasında kalsine edilir. Kalsine edildikten sonra istenilen ağırlıkta tablet olarak preslenir. Daha sonra süperiletken yapıyı elde etmek için tavlanır.

## 3.2. Örneklerin Hazırlanması

### 3.2.1.1. $Bi_2Pb_{0.5}\ Sr_2Ca_4Cu_6O_y$ Örneğinin Hazırlanması

% 99 saflıktaki $Bi_2O_3$, PbO, $SrCO_3$, Ca0 ve CuO $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6O_y$ kompozisyonunu elde etmek için uygun stokiyometrik oranlarda tartıldı ve agat havanda iyice karıştırıldı. Bu kompozisyon;

$$Bi_2O_3+0.5PbO+2SrCO_3+4CaO+6CuO \longrightarrow Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6O_y+2CO_2$$

denklemine göre belirlendi. $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6O_x$ başlangıç karışımını hazırlamak için $Bi_2O_3$=465.96g, PbO=223.19g, $SrCO_3$=147.63g, CaO=100.09g ve CuO=79.54g kullanıldı. Kompozisyonu oluşturacak tozlar hassas terazi ile tartıldı. Tozlar bir havan içerisine yerleştirilip, homojen bir karışım elde edebilmek için agat havanda yaklaşık bir saat süre ile öğütüldü. Öğütülen tozlar 300 $^oC$'de 1 saat kalsine edildi. Kalsinasyon işleminin sonunda elde edilen toz karışım, platin bir potaya konularak yaklaşık 1200 $^oC$ yüksek sıcaklıkta iki saat boyunca tutularak erimeleri sağlandı. Pota içerisinde elde edilen eriyik, hızlı bir şekilde fırından alınarak, daha önceden soğutulmuş olan bir bakır plaka üzerine döküldü ve başka bir kalıpla hızlı bir şekilde üzerine bastırılarak aniden soğuması sağlandı. Bu işlemden sonra 1-3 mm kalınlığında siyah renkli parlak plaka şeklinde camlar elde edildi.

### 3.2.1.2. $Bi_2Pb_{0.5}\ Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_{0.1}O_y$ Örneğinin Hazırlanması

$Bi_2Pb_{0}.5Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_{0.1}O_y$ kompozisyonunu elde etmek için eriyik döküm yöntemiyle plakalar halinde hazırlanan ve agat havanda öğütülerek toz haline getirilen $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6O_y$ örneğine uygun stokiyometrik oranlarda $Li_2O$ ve $Ho_2O_3$ eklenerek ve agat havanda iyice karıştırıldı. Bu kompozisyon;

$$Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6O_y+0.05(Li_2O+ Ho_2O_3) \longrightarrow Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_{0.1}O_{y\ +\&}$$

denklemine göre belirlendi.

### 3.2.1.3. $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_{0.2}O_y$ Örneğinin Hazırlanması

$Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_{0.2}O_y$ kompozisyonunu elde etmek için toz $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6O_y$ örneğine uygun stokiyometrik oranlarda $Li_2O$ ve $Ho_2O_3$ eklenerek ve agat havanda iyice karıştırıldı. Bu kompozisyon;

$$Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6O_y + 0.1(Li_2O + Ho_2O_3) \longrightarrow Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_{0.2}O_{y+\&}$$

denklemine göre belirlendi.

### 3.2.1.4. $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_{0.3}O_y$ Örneğinin Hazırlanması

$Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_{0.3}O_y$ kompozisyonunu elde etmek için toz $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6O_y$ örneğine uygun stokiyometrik oranlarda $Li_2O$ ve $Ho_2O_3$ eklenerek ve agat havanda iyice karıştırıldı. Bu kompozisyon;

$$Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6O_y + 0.15(Li_2O + Ho_2O_3) \longrightarrow Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_{0.3}O_{y+\&}$$

denklemine göre belirlendi.

### 3.2.1.5. $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_{0.4}O_y$ Örneğinin Hazırlanması

$Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_{0.4}O_y$ kompozisyonunu elde etmek için toz $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6O_y$ örneğine uygun stokiyometrik oranlarda $Li_2O$ ve $Ho_2O_3$ eklenerek ve agat havanda iyice karıştırıldı. Bu kompozisyon;

$$Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6O_y + 0.2(Li_2O + Ho_2O_3) \longrightarrow Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_{0.4}O_{y+\&}$$

denklemine göre belirlendi.

### 3.2.1.6. $Bi_2Pb_{0.5}\ Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_{0.5}O_y$ Örneğinin Hazırlanması

$Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_{0.5}O_y$ kompozisyonunu elde etmek için toz $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6O_y$ örneğine uygun stokiyometrik oranlarda $Li_2O$ ve $Ho_2O_3$ eklenerek ve agat havanda iyice karıştırıldı. Bu kompozisyon;

$Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6O_y + 0.25(Li_2O + Ho_2O_3) \longrightarrow Bi_2Pb_{0.5}\ Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_{0.5}O_{y+\&}$ denklemine göre belirlendi.

Eritme Döküm Yöntemi ile elde edilen $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6O_y$ çok ince plakalar, agat havan kullanılarak öğütüldü. Öğütülme aşamasında, katkı malzemeleri olan $Li_2O$ ve $Ho_2O_3$ karışıma stokiyometrik oranlarda katıldı ve homojen karışım elde etmek için her örnek yaklaşık bir saat öğütüldü. Öğütülen örneklerin her biri yaklaşık bir saat 300°C de kalsine edildi. Kalsinasyon işleminden sonra katkı yapılmış olan toz karışım, platin bir potaya konularak yaklaşık 1200 °C yüksek sıcaklıkta iki saat boyunca tutularak erimeleri sağlandı. Pota içerisinde elde edilen eriyik, hızlı bir şekilde fırından alınarak, daha önceden soğutulmuş olan bir bakır plaka üzerine döküldü ve başka bir kalıpla hızlı bir şekilde üzerine bastırılarak aniden soğuması sağlandı. Bu işlemden sonra 1-3 mm kalınlığında siyah renkli parlak plaka şeklinde camlar elde edildi. Elde edilen bu camlar yine agat havanda yaklaşık bir saat kadar daha karıştırılmak suretiyle iyice öğütüldü. Öğütme işleminden sonra bu tozların her biri, yaklaşık 22 bar basınç altında 10 mm çapında ve 3 mm kalınlığında tabletler haline getirildi. Süperiletken fazı elde etmek, karışımı oluşturan atomlar arasındaki bağları kuvvetlendirmek, polikristalleri meydana getirmek ve kristal kusurlarını azaltmak için tabletlerin sinterlenmesi gerekir. Bu nedenle hazırlanan tabletler, oda sıcaklığında fırına konuldu ve 5°C/dak. hızla 850°C'ye kadar ısıtıldı. Bu sıcaklıkta 100 saat sinterlendikten sonra 5°C/dak. hızla oda sıcaklığına soğutuldu. Oda sıcaklığına kadar soğutulmuş olan bu örnekler fırından çıkarıldı. Sinterleme işleminden sonra tabletlerin parlak oldukları gözlendi. $x = 0.0$ örneği (Li-Ho) A; $x = 0.1$ örneği (Li-Ho) B; $x = 0.2$ örneği (Li-Ho) C;

$x = 0.3$ örneği (Li-Ho) D; $x = 0.4$ örneği (Li-Ho) E ve $x = 0.5$ örneği (Li-Ho) F olarak adlandırıldı.

### 3.3. Deneysel Yöntemler

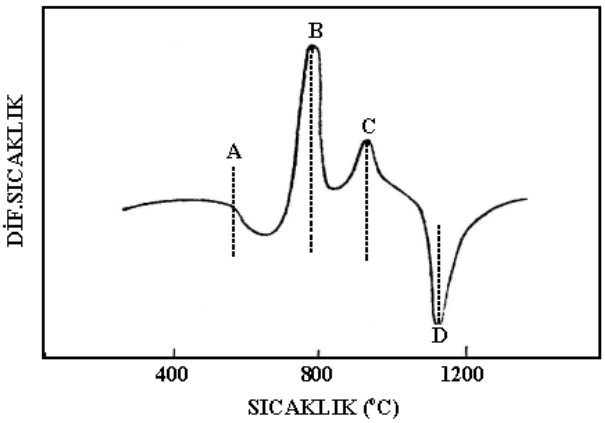
#### 3.3.1. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

Bir kristal veya camsı maddedeki yapısal değişiklikler veya kimyasal reaksiyonlar, ısı şeklinde bir enerjinin alınması veya verilmesi ile olur. Bir madde kristalleştiği zaman, düzgün kristal örgünün serbest enerjisi düzensiz sıvı durumundakinden daha az olduğundan bir ekzotermik olay ortaya çıkar. Bunun tersine olarak bir materyalin (kristalin) erimesi endotermik bir olaya sebep olur. Bundan başka iki madde arasındaki kimyasal reaksiyonlar da ekzotermik veya endotermik olaya sebep olabilirler. DTA yüksek sıcaklıklarda numunelerde meydana gelen faz dönüşümleri ve reaksiyonlar hakkında bize bilgi verir. DTA en basit ve en yaygın kullanılan termal analiz yöntemidir.

DTA'nın çalışma prensibi kısaca şöyledir. Materyal homojen ince toz haline getirildikten sonra küçük bir kaba yerleştirilir. Bu kap genellikle platin veya kullanılan materyale bağlı olarak alimüna, alüminyum gibi kaplar olabilir. Bu kabın hemen yanına alüminyum oksit gibi ekzotermik veya endotermik pik göstermeyen bir referans toz numune içeren aynı cins ikinci bir kap konulur. Termoçiftler bu iki kaba tutturulmuş ve elektromotor güç kaynağına ters bağlanmıştır. Her iki kap özel bir programa göre (sabit oranda) ısıtılır. Referans maddeye ve örnek maddeye ısı akışı farklı olduğundan, örnek ile referans madde arasındaki sıcaklık farkı, örnekte bir kimyasal reaksiyon, faz değişimi veya yapısal değişim gibi bir olay gerçekleştiği zaman gözlemlenecektir. Isı akışı (mJ/sn cinsinden) bu sıcaklık farkının ölçülmesi ile dolaylı olarak elde edilir. Ekzotermik olaylar elde edilen eğrinin üzerindeki tümsekler olarak gösterilir. Eğer bu olaylarda $\Delta H$ (füzyon ısısı) pozitif ise (Endotermik pik) örnek ısı alıyor, $\Delta H$ negatif ise (Ekzotermik pik) örnek ısı veriyor demektir.

Örneklerin sıcaklık değişimlerin sebebi, endotermik veya ekzotermik entalpi dönüşümlerinin ve faz değişimlerinin neden olduğu reaksiyonlardır. Buna sebep olan faz değişimleri füzyon, kristal yapının alt üst olması, kaynama, süblimleşme, buharlaşma, nem alma reaksiyonları, oksitlenme, kütle azalması, kristal örgü yapısının bozulması ve diğer reaksiyonlardır. DTA analizlerine sonuçlarına etki edebilecek temel faktörler, örneğin bulunduğu kabın şekli, fırının ölçüleri, fırının bulunduğu ortam, ısıtma hızı, parçacık büyüklüğü, örneklerin toz ya da parçacık halinde bulunması, örnek miktarı şeklinde sıralanabilinir (Wendlandt, 1974).

Şekil 3.1, bir camın DTA eğrisini göstermektedir. Sıcaklık artarken DTA eğrisindeki ısı akışından dolayı başlangıçta bir çukur gözlenmektedir ki bu durum cam geçiş sıcaklığı $T_g$ olarak adlandırılır. Sıcaklığın artması ile A noktasından itibaren oldukça keskin ekzotermik pikler görülmektedir ki bunlar çeşitli kristal fazların oluşmasına karşılık gelmektedir (B ve C noktaları) ve $T_x$ ile gösterilir. Yüksek sıcaklıkta işaretlenmiş bulunan endotermik pik ise (D noktası) kristal fazın erime başlangıcını göstermektedir ve $T_m$ ile gösterilir ( Mc Millian, 1979).




Şekil 3.1. Bir camın diferansiyel termal analiz eğrisi

Diferansiyel termal analiz eğrilerindeki piklerin sayısı, şekli ve pozisyonu incelenilen örneğin kalitesini belirler. Bununla birlikte piklerin altında kalan alan, ısı akışıyla orantılı olduğundan bu teknik meydana gelen reaksiyon miktarını belirler. Organik ve inorganik bileşiklerin, metallerin, minerallerin, yağların, polimer malzemelerin, kömürlerin ve diğer maddelerin kısmi niceliklerinin ve kalitesinin tanımlanmasında kullanılabilir.

### 3.3.2. Termogravimetri Analizi (TGA)

Termogravimetri Analizi, örneğin ısıtılması veya özel bir sıcaklıkta tutulması sırasında kütlesinde meydana gelen değişimleri zamanın veya sıcaklığın bir fonkiyonu olarak ölçen bir tekniktir. Ölçümlerdeki kütle değişiklikleri örnekte oluşan buharlaşma, süblimleşme, ayrışma, oksitlenme, gaz alışverişi gibi olaylar sonucu meydana gelebilir. Termogravimetri Analizi, örnek maddenin kütlesinin sıcaklıkla değişiminin, termik terazi kullanılarak ölçülmesine dayanır. Alet, sıcaklık kontrol ünitesi, fırın ve uygun bir elektronik mikro terazinin bileşiminden oluşur. Terazi kısmı, istenilen gaz atmosferinde çalışılacak şekilde düzenlenebilir.

İzotermal koşullarda, TGA çalışmalarından katıların bozunum kinetikleri de bulunabilir. Bozunma çalışmalarında bazı özel problemlerle de karşılaşılabilir. Çünkü birçok bozunma tepkimesi tersinirdir. Bu nedenle çalışmalarda dikkatli bir çevre kontrolü gerekir. Bu da sıcaklık kontrolünü ve ölçümünü güçleştirir. Bu problemin üstesinden gelmek için kuartz kristal terazi kullanımı tercih edilir. Termogravimetri'de en yaygın kullanılan üç ana ısıtma pozisyonu vardır. Bunlar; yatay düzenleme, dikey düzenleme ve asılı düzenlemedir. TGA' deki ısıtma sistemi normal elektrikli rezistans ısıtıcıdan oluşur. Eğer analiz yapılacak örneğin iletkenliği düşük ise ısıtmalar yüksek sıcaklıktaki fırınlarda yapılabilir. Ayrıca alternatif olarak IR ve mikro dalga yayıcıları kullanılabilir. IR ile ısıtmada birkaç tane halojen lambadan yayılan ışık eliptik ya da parabolik yansıtıcılarla örnek üzerine odaklanır ve bu şekilde 1400 °C/dak üzerinde sıcaklık elde edilebilir. Isıtma hızı 1000 °C/dak'dır ve sıcaklık ±0,5 °C hassasiyetle kontrol edilebilir.

Ölçüm esnasında örnekler küçük kaplara koyularak açılması önlenmiş bir sistemde ısıtılabilir. O zaman örnek maddenin bozunmasından açığa çıkan, gazlarla özel bir atmosfer oluşur ve bu gazlar, duruma göre tepkimeyi yavaşlatır ya da hızlandırır. Ayrıca, örnek maddeler, normal atmosfer basıncında, ya durgun atmosferde ya da bir kompresörle hava üfleyerek elde edilen dinamik bir atmosferde ısıtılabilir. Bu gaz akışının bazı avantajları vardır:

**1)** Tartım mekanizması üzerindeki tepkime ürünlerinin yapışıp kalması önlenmiş olur.

**2)** Aşındırıcı, paslandırıcı ürünler hızla dışarı atılmış olur.

**3)** İkincil reaksiyonlar azaltılmış olur.

**4)** Terazinin diğer kısımlarının soğutulması sağlanmış olur.

Örnek kabı küçük ve inert materyalden yapılmalıdır. Buna rağmen, Platin kaplar bazı tepkimelerde katalizör görevi yapabilir. Örnekler, örnek kaplarına homojen olarak koyulmalıdır. Aksi halde örnek, sıcaklığa bağlı olarak farklı davranışlar gösterebilir. Yüzeyin pürüzlü oluşu çok farklı sonuçlar elde edilmesine neden olabilir. Örneğin, bir katının tek kristali ile aynı katının toz halinin sıcaklığa karşı davranışları çok farklıdır. Bu fiziki farklılık, maddenin kimyasal etkinliğini de değiştirebilir. Kullanılan örnek miktarı artırılırsa bazı problemler ortaya çıkabilir. Örneğin, maddenin kendini soğutması veya ısıtması şeklinde tepkimeler olabilir. Ayrıca, açığa çıkacak gazın ortamdan ayrılması ya da bir başka gazın örneğe girmesi zorlaşır. Örnek madde homojen değilse veya büyük parçalar halinde ise (kömür, mineral gibi) madde miktarı mümkün olduğu kadar az olmalıdır. Örnek miktarının az olması patlama gibi olayların da meydana gelmesini önlemiş olur. Örnek mümkünse toz haline getirilmiş ve kabın içine düzgün bir şekilde yayılmış olmalıdır.

Örnek sıcaklığı ( $T_s$ ), genellikle fırın sıcaklığından ($T_f$) daha düşüktür. Isı transferindeki gecikme ( $T_f - T_s$ ) operasyon koşullarına bağlı olarak 30 °C kadar olabilir. Operasyonun, vakumda, hızlı gaz akışında veya yüksek ısıtma hızında yapılması halinde gecikme gözlenir. Sıcaklık ölçümü genellikle termal çiftle yapılır; örnek ve fırın sıcaklıklarının iki ayrı termal çiftle kontrol edilmesi önerilir. Dikkatli ölçümlerde bile $T_s$ sıcaklığı doğru olarak saptanmayabilir. Yavaş ısı transferi, kendi kendine ısınma (self-heating) ya da kendi kendine soğumaya (self-cooling) sebep olabilir. Bu durum örnek miktarı fazla olduğunda gözlenir. Sıcaklığın kontrolünde yaygın olarak tam-otomatik sıcaklık kontrol edicileri kullanılır. Sıcaklık sensörleri ya Platin rezistanslı termometre veya termal çiftlerdir. Isıtma hızı dakikada derece olarak verilir (10 °C/dak gibi). Sıcaklığın kontrolünde yaygın olarak tam-otomatik sıcaklık kontrol edicileri kullanılır.

### 3.3.3. ρ-*T* Analizi

Isıl işleme tabi tutulmuş örneklerin elektriksel özellikleri, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak direncin ölçülmesi ile yapıldı. Bunun için dc standart dört nokta yöntemi kullanıldı ve kontaklar gümüş boya ile yapıldı. Dikdörtgenler prizması şeklinde kesilen örneklere, gümüş pasta kullanılarak, bakır tellerle kontak yapıldı. Ölçüm hatalarını en aza indirebilmek için, kontakların aynı hat üzerinde yer almalarına ve kontaklar arası mesafenin eşit olmasına dikkat edildi. Bu örnekler 300K'den örneğin süperiletkenliğe geçiş sıcaklığı değerine kadar yavaşça soğutularak ölçüm yapıldı. Bu soğutma esnasında alınan veriler doğrudan bilgisayar ortamına taşınarak sıcaklığa karşı özdirencin grafiği çizildi.

### 3.3.4. XRD Analizi

Kristaller, içerisinde bir araya gelen atomların meydana getirdikleri yerleşim düzeninin üç boyutlu uzayda tekrarı ile oluşur. Bu nedenle kristaller, gaz ve sıvılardan farklıdır. Çünkü gaz ve sıvılarda atomik düzenleme periyodik değildir. Aynı zamanda tüm katılar da kristal değildir; cam ve seramik gibi bazı katılar amorftur ve rastgele dizilmişlerdir. Gerçekte de sıvı ile amorf katı arasında fazla fark yoktur ve amorf katıya genellikle hızlı soğutulmuş sıvı gözüyle bakılır.

X-ışınları difraksiyon analizi kristal yapıların incelenmesinde oldukça önemli bir tekniktir. Bilindiği gibi kristal maddeler keskin bir x-ışını kırınım deseni vermelerine rağmen camlar (amorf maddeler) keskin çizgiler olmaksızın oldukça geniş bir pik verirler. Bu yüzden XRD analizi camların kristalleşmesini incelemek için harika bir imkan sağlar. Bu teknik, cam-seramik numunede bulunan mevcut değişik fazların miktarları hakkında yaklaşık bir fikir vermesinin yanında piklerin genişliğinden de kristal boyutunun ölçülmesi imkanı sağlar. Tarama hızı $3^o$/dak. olarak $2\theta=7^o$'den $67^o$ ye kadar alındı. Ölçümler sırasında örnekler ince toz haline getirildi ve bir cam çerçeve üzerine preslenerek alındı. Alınan bu difraktogramlar bilinen indisleme metodları kullanılarak analiz edildi.

### 3.3.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Optik mikroskobun cam-seramik çalışmalarında sınırlı bir değeri vardır. Çünkü bu örneklerde bulunan kristallerin çoğu bu mikroskobun ayırma gücünün altındadır. Numunenin çekirdeklenmesi safhasında tanecikler çok küçülür ve tam olarak ısıl işleme tabi tutulmuş cam-seramiklerde bile kristallerin çoğu 1μ veya daha küçük boyutlarda hatta bazıları da birkaç yüz Angstrom boyutundadırlar. Bundan ötürü yüksek çözme gücüne sahip elektron mikroskobuna ihtiyaç vardır. Bu mikroskoplar yüksek büyütmelerde (200.000) ilginç yapısal özelliklerin incelenmesine olanak sağlar. Açıkçası camların kristalleşmesi ve çekirdeklenmesi süresince meydana gelen değişiklikler hakkında elektron mikroskobu bize çok faydalı bilgiler verir.

Cam-seramiklerin elektron mikroskobu incelemelerini yürütmek için numune hazırlamak büyük dikkat gerektirir. Bunun için, önce hızlı soğutulmuş cam parça numuneler ve farklı şartlar altında ısıl işleme tabi tutulmuş numuneler ($1cm^2$ boyutunda) elmas pasta kullanılarak iyice parlatıldı ve bir tutucuya yerleştirildi. İletkenliği sağlamak ve iyi görüntü elde etmek için tüm numuneler karbon (bazıları altın) ile kaplandıktan sonra analiz için hazır hale getirildi. Bu çalışmada örneklerin 3 farklı bölgesinden SEM fotoğrafları alındı.

Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi, bir örneğin kimyasal karakterizasyonunu ve elemental analizlerini yapmak için kullanılan bir tekniktir. İlk kez 1968 yılında Fitzgerald, Keil ve Heinrich tarafından yayınlanan bir makalede bir elektron demetinin mikroanalizlerinde Katıhal X-ışını dedektörü olarak adlandırılmıştır (Goldstein, 1981). EDAX sistemleri en yaygın olarak taramalı elektron mikroskobu ve elektron mikroproplarında bulunmaktadır. Bu çalışmada SEM analizleri Erciyes Üniversitesi Malzeme Araştırma Merkezinde yapıldı. Kullanılan bu mikroskopta Enerji Dağılımlı X-ışınları Analiz (EDAX) Cihazı mevcuttu ve bununla katkısız, en az katkılı ve en çok katkılı örneklerin farklı yerlerinden EDAX analizi yapıldı.

# 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde, (Li-Ho) katkılı $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_xO_y$ $(0.0 \le x \le 0.5)$ süperiletken malzemelerin yapısal, fiziksel ve iletkenlik özellikleri; XRD desenleri, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) fotoğrafları ve ρ-*T* ölçüm ve analizleri ile araştırıldı. Ayrıca sinterlenme süresinin belirlenmesi için DTA analizleri ve ısıl işlem uygulanması ile kütle kaybı TGA analizleri kullanıldı. ρ-*T* verilerinin kullanılması ile hol sayısı (*p*), entropi (S) ve her bir örneğe ait aktivasyon enerjisi hesaplandı.

## 4.1. $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_xO_y$ $(0.0 \le x \le 0.5)$ örneklerine ait DTA Analizi

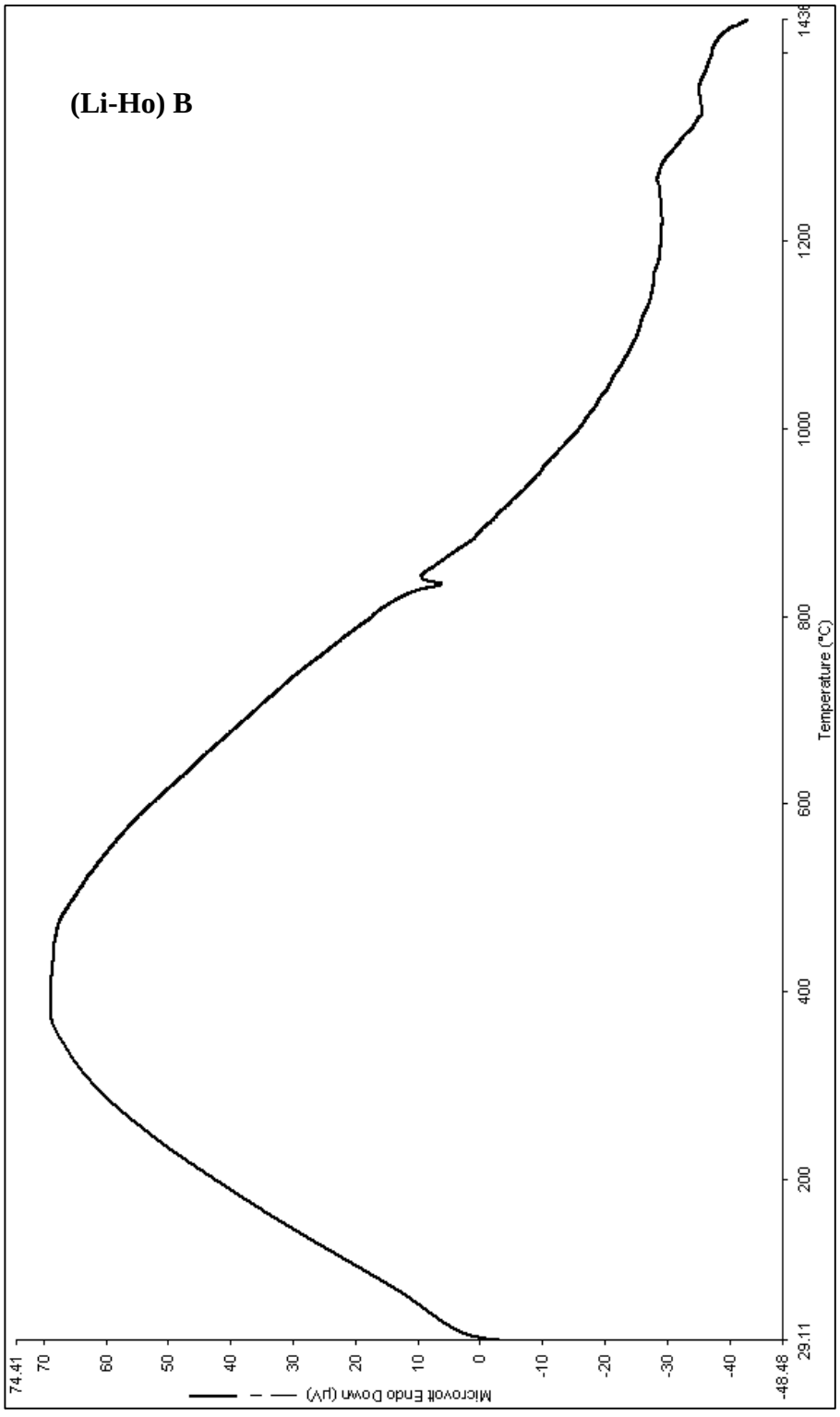
Bir kristal veya camsı maddedeki yapısal değişiklikler veya kimyasal tepkimeler, ısı şeklinde bir enerjinin alınması ya da verilmesi ile oluşur. Bir madde kristalleştiği zaman, düzgün kristal örgünün serbest enerjisi düzensiz sıvı durumunun enerjisinden daha az olduğundan ekzotermik (dışarı ısı verilen) bir olay meydana gelir. Bunun tersine, bir kristalin erimesi endotermik (ısı alan) bir olayla gerçekleşir. Seramik malzemelerin sıcaklık artışı ile uğradığı ağırlık kayıplarının ve bünyelerinde meydana gelen tepkimelerin hangi sıcaklıklarda meydana geldiği, tepkimenin cinsi ve şiddeti, böylelikle de malzemelerin ısısal davranışları belirlenmektedir. Yöntem sabit bir hızda ısıtılan örnekte meydana gelen sıcaklık değişimi ile ilgilidir. Örnekte meydana gelen faz değişimleri endotermik veya ekzotermik olarak adlandırılır. Endotermik tepkimeler sonucu örnek dışarıdan ısı alır ve bu durumda oluşan pik negatiftir. Ekzotermik tepkimelerde ise, örnek dışarıya ısı verir ve bu durumda oluşan pik pozitiftir. Genellikle örnek içerisinde, $CO_2$ çıkışı, suyun uzaklaşması (kuruma), kristal yapının değişmesi, bozunma ve erime gibi fiziksel özellikler endotermik reaksiyonlarının sonucudur. Örnekte meydana gelen kristalleşmeler ekzotermik pikler ile temsil edilir. Böylece DTA analizleri ile sinterleme, erime ve diğer ısıl işlemlerde oluşan yapısal ve kimyasal değişiklikler tespit edilebilir.

Homojen ince toz haline getirilen $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_xO_y$ $(0.0 \le x \le 0.5)$ süperiletken örneklerine ait DTA eğrileri Şekil 4.1.-4.'de gösterilmektedir. Katkısız $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6O_y$ örneği ve katkılı

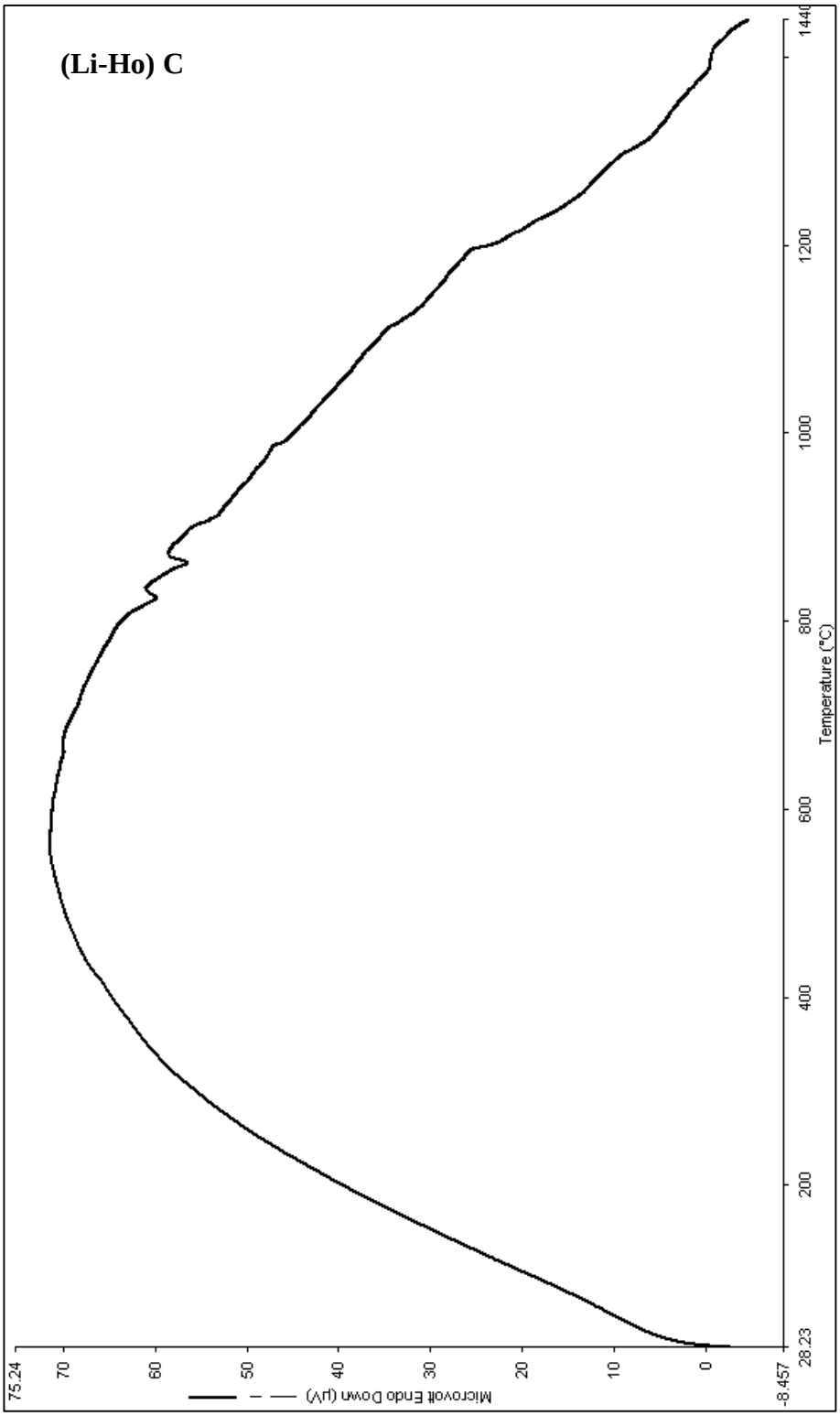
$Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_xO_y$ örneklerinin DTA eğrilerinde 800-850℃ civarında bir ekzotermik pik mevcuttur. Bu ekzotermik pik, örneğin dışarıya ısı verdiğini ve füzyon ısısının negatif olduğunu betimlemektedir. Endotermik ve ekzotermik piklerin oluştuğu sıcaklık bölgelerinde örnekler başlangıç tozlarından daha farklı şekil ve boyutlara dönüşebilmektedir. Bu nedenledir ki DTA eğrilerinde görülen bu pik değerleri esas alınarak sinterleme sıcaklıkları tespit edilmekte ve örneğin kristalleşmesi sağlanmaktadır.



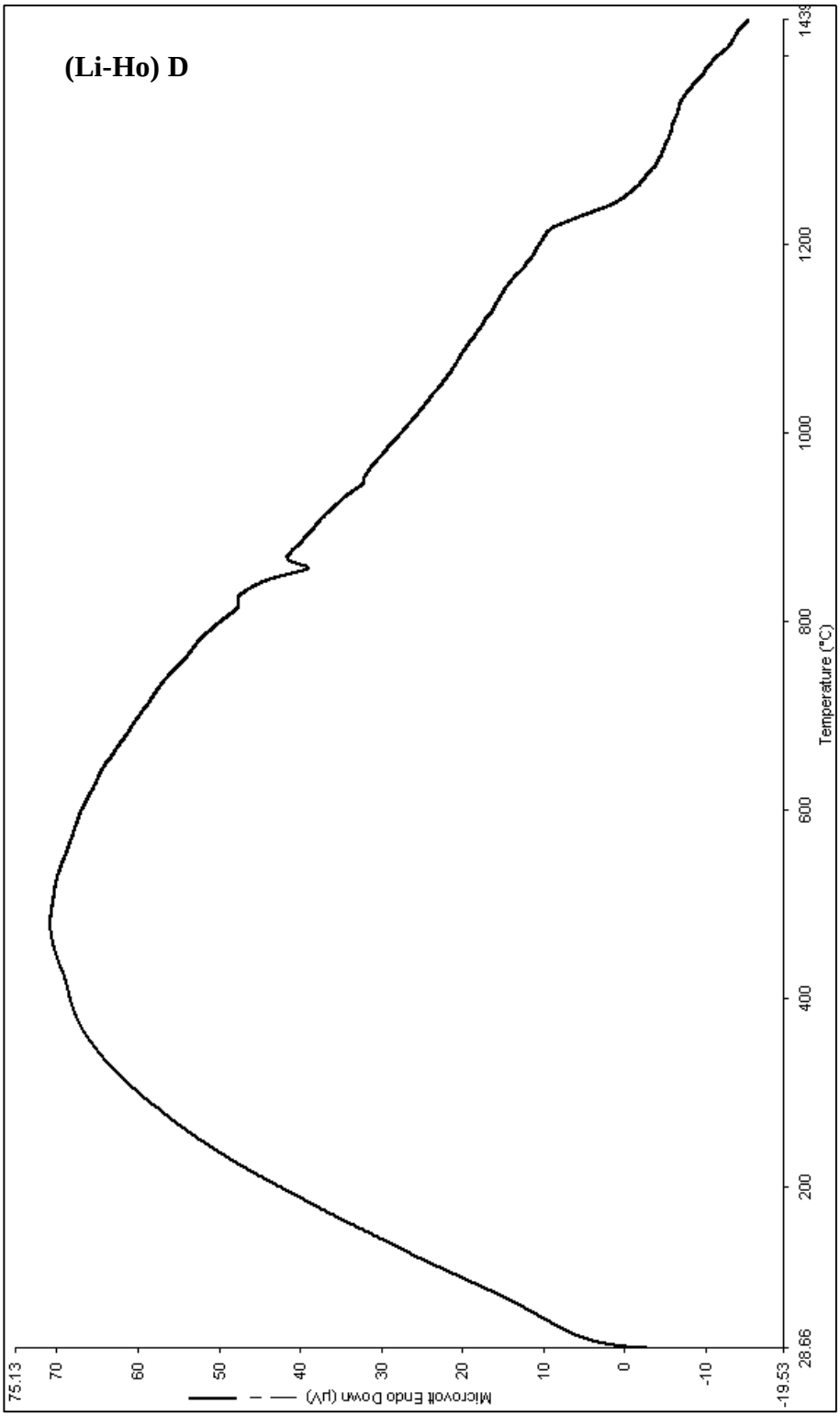

Şekil 4.1. $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6O_y$ örneğinin DTA eğrisi




Şekil 4.2. $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_{0.1}O_y$ örneğinin DTA eğrisi




Şekil 4.3. $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_{0.2}O_y$ örneğinin DTA eğrisi

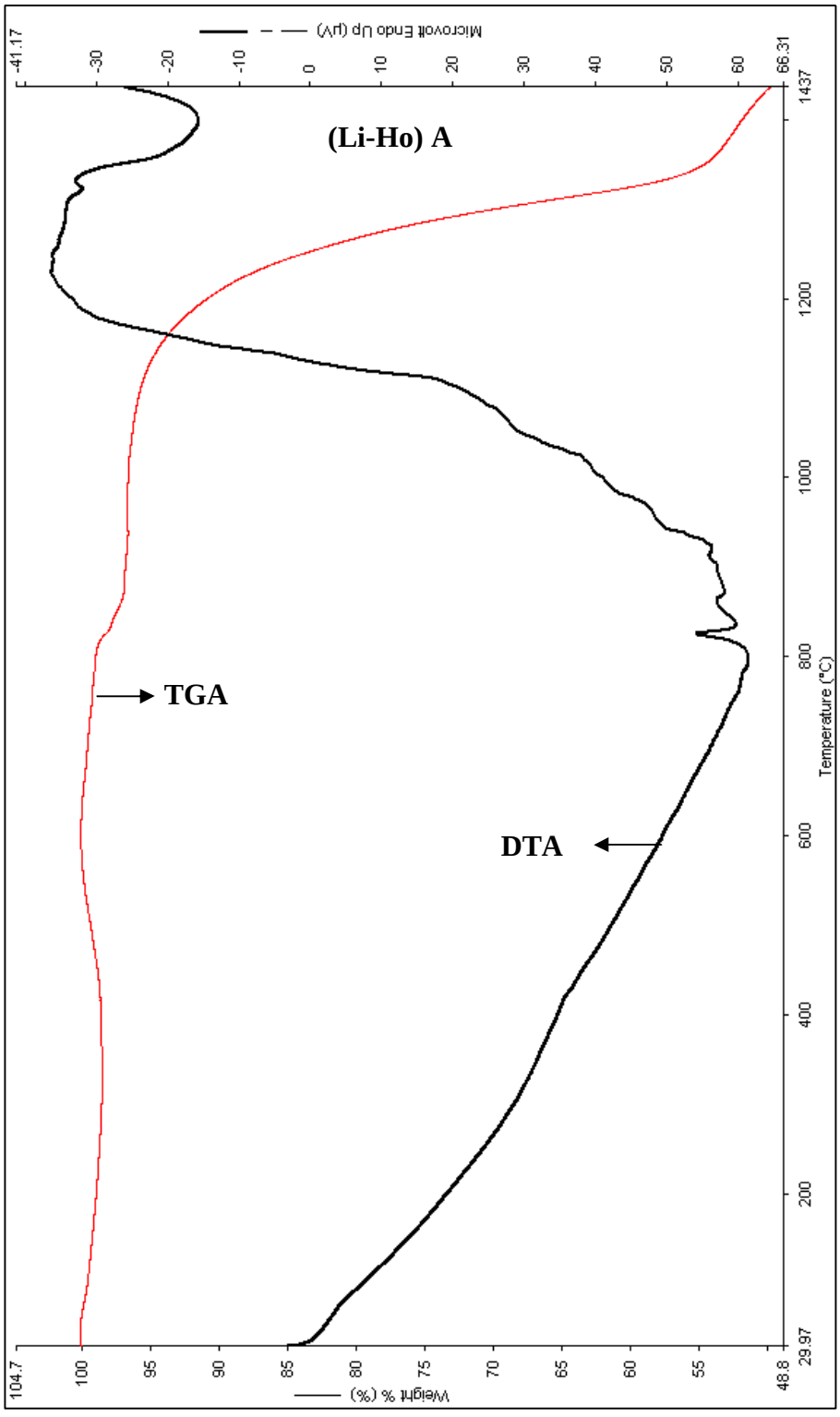



Şekil 4.4. $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_{0.3}O_y$ örneğinin DTA eğrisi

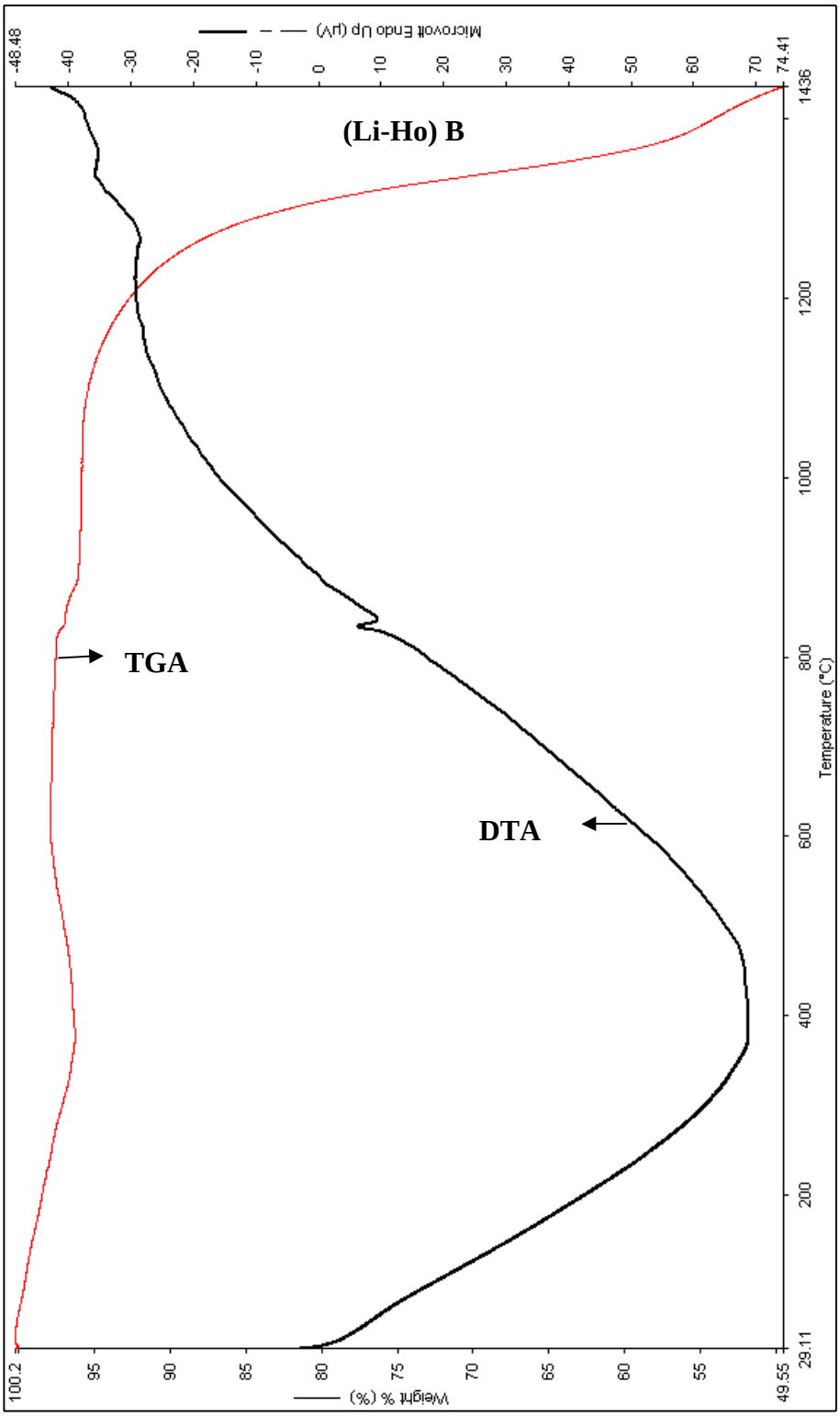
### 4.2. $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_xO_y$ $(0.0 \leq x \leq 0.5)$ örneklerine ait TGA Analizi

Bir örnekte sıcaklığa bağlı olarak meydana gelen kütle değişimlerini tanımlamak için Termogravimetrik Analizler (TGA) kullanılır. TGA, polimer gibi örneklerin karakteristiklerinin belirlendiği araştırma ve testlerde, bozulma sıcaklığı, örnek tarafından emilmiş nem, örnek içindeki inorganik ve organik bileşiklerin seviyesi, patlayıcıların ayrışma noktaları ve çözücü tortularının tanımlaması için kullanılır. Bu ölçüm yöntemi; kütle, sıcaklık ve sıcaklık değişiminin sağlıklı bir biçimde ölçümlerine bağlıdır. Ayrıca bu ölçüm yöntemi kullanılarak özellikle seramik örneklerinin sıcaklık artışı ile uğradığı kütle kayıplarının (su kaybı, organik madde uzaklaşması gibi nedenlerle) tespiti yapılmaktadır. Genellikle, malzemenin kütlesi malzeme sıcaklığına ya da zamana göre ölçülür. Bu ölçüm için, malzeme belirli bir sıcaklık değerine kadar ısıtılır ve bu sıcaklıkta tutulur. Malzemede meydana gelen kütle kaybı genellikle TGA eğrilerinde bir basamak şeklinde meydana gelir.

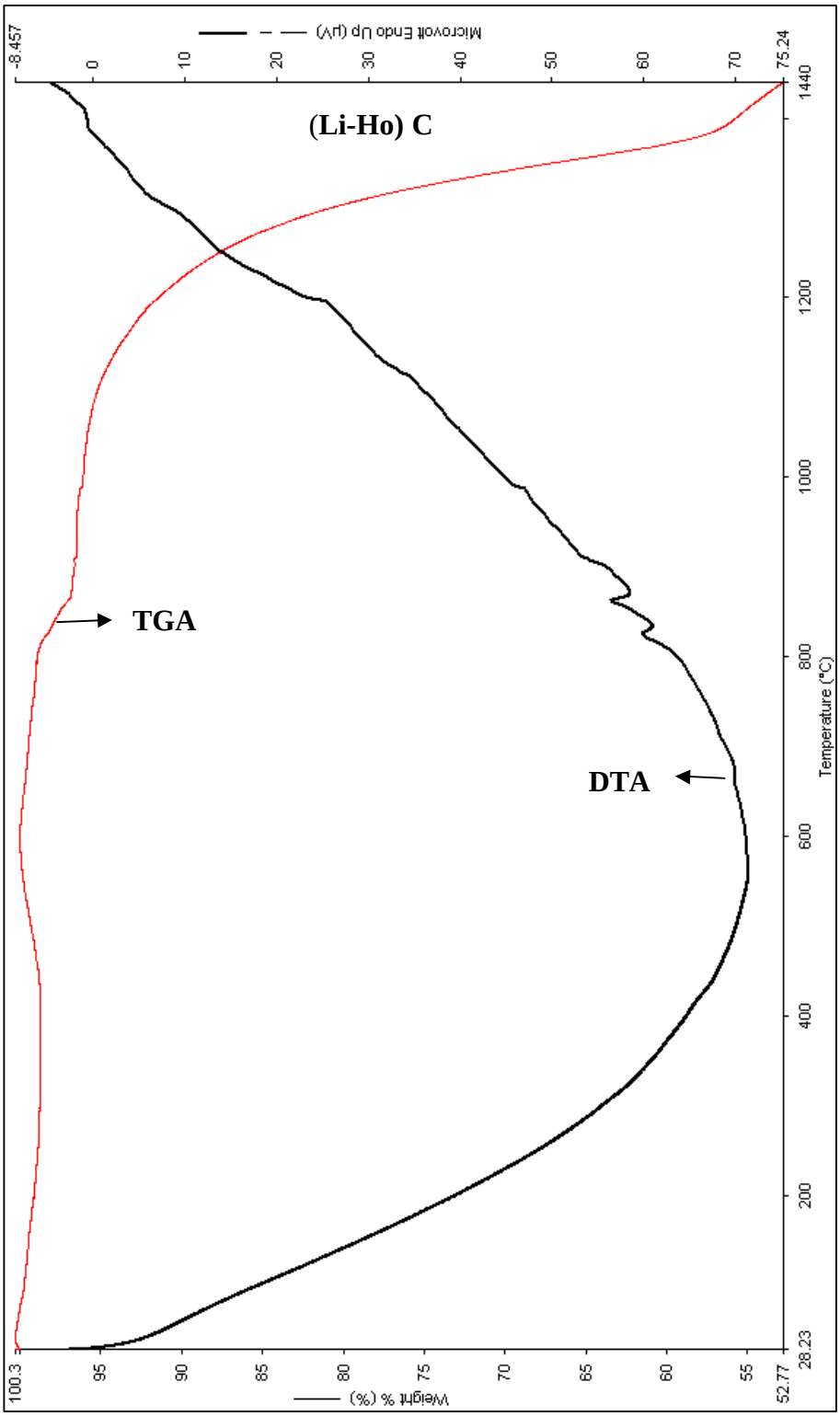
$Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_xO_y$ $(0.0 \leq x \leq 0.5)$ örneklerine uygulanan sıcaklık artışı ile kütlesinde meydana gelen değişimi gözlemek için $10℃/dak$ ısıtma hızında alınan TGA eğrileri Şekil 4.5.-8.'de gösterilmiştir. Tüm örneklerin TGA eğrilerinde belirgin bir sıcaklıktan sonra bir düşüş görülmüştür. Bu düşüşün sebepleri, örneğin yapısında bulunan uçucu bileşenlerin buharlaşması, örnekte meydana gelen kuruma, gaz emilimi, hava ya da başka gaz ortamında metalin oksitlenmesi olduğu söylenebilir. Katkısız ve katkılı tüm örneklerin TGA eğrilerinden örneklerin kütlelerinde meydana gelen değişim neredeyse birbirinin aynısıdır. Örneklerin TGA eğrilerinden yaklaşık olarak 900℃'den sonra kütle kaybının başladığı söylenebilinir. Bu sıcaklık değerinin üzerindeki sıcaklıklarda örneklerin kütlesinde sürekli olarak bir azalma söz konusudur.



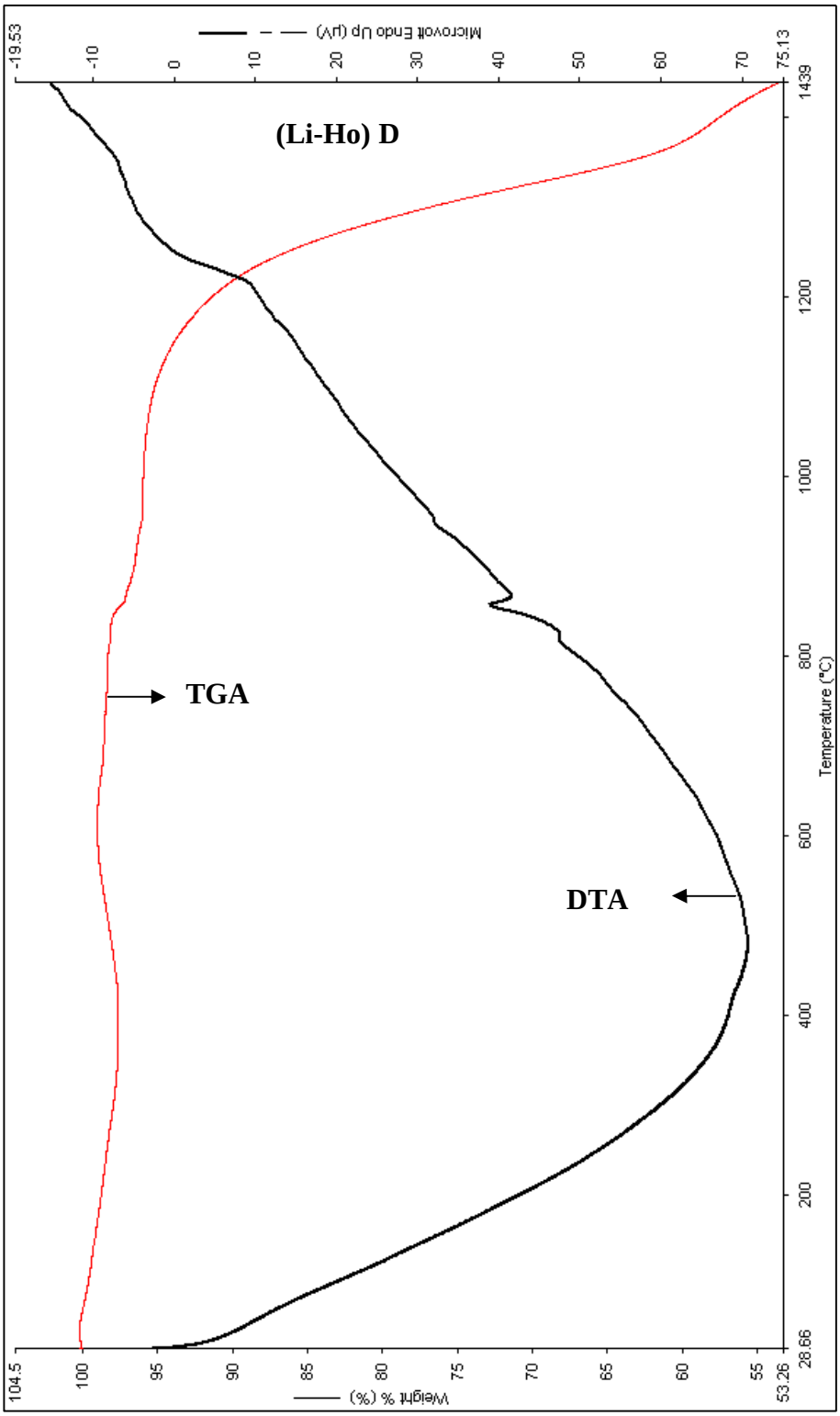

Şekil 4.5. $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6O_y$ örneğinin TGA eğrisi




Şekil 4.6. $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_{0.1}O_y$ örneğinin TGA eğrisi




Şekil 4.7. $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_{0.2}O_y$ örneğinin TGA eğrisi




Şekil 4.8. $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_{0.3}O_y$ örneğinin TGA eğrisi

### 4.3. $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_xO_y$ $(0.0 \leq x \leq 0.5)$ örneklerine ait ρ-T Analizi

Eritme-Döküm yöntemi ile hazırlanan 850°C'de 100 saat sinterlenen katkısız ve katkılı $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_xO_y$ $(0.0 \leq x \leq 0.5)$ örneklerinin iletkenlik analizleri sıcaklığın bir fonksiyonu olarak özdirencinin ölçülmesi ile yapıldı. Bunun için dc standart dört nokta yöntemi kullanıldı. Dikdörtgenler prizması şeklinde kesilen örneklerin boyutları 1,4mmx1,7mmx3,5mm'dir. Örneklerin özdirencinin sıcaklığa bağımlılığını ifade eden (ρ-*T*) eğrileri Şekil 4.9.-14.'de gösterilmektedir. Katkısız (Li-Ho) A örneğinin ρ-*T* eğrisinden, örneğin süperiletkenliğe geçiş sıcaklığı $T_{c.onset}$'in yaklaşık olarak 86 K civarında, $T_{c.offset}$ sıcaklığının yaklaşık olarak 81 K olduğu Şekil 4.9.'da görülmektedir. Dolayısıyla katkısız örneğin süperiletken hale geçiş aralığı $\Delta T(T_{c.onset}\text{-}T_{c.offset})$= 5 K olarak hesaplandı. (Li-Ho) B örneğinin süperiletkenliğe geçiş sıcaklığı $T_{c.onset'in}$ yaklaşık olarak 84 K, $T_{c.offset}$ değerinin ise yaklaşık olarak 74 K civarında olduğu Şekil 4.10.'de görülmektedir. Süperiletkenliğe geçiş aralığı $\Delta T(T_{c.onset}\text{-}T_{c.offset})$= 10 K olarak hesaplandı. (Li-Ho) C örneği için $T_{c.onset}$ değerinin yaklaşık olarak 76 K, $T_{c.offset}$ değerinin yaklaşık olarak 60 K civarında olduğu Şekil 4.11.'de görülmektedir. Süperiletkenliğe geçiş aralığı $\Delta T(T_{c.onset}\text{-}T_{c.offset})$= 16 K olduğu hesaplandı. (Li-Ho) D örneği için $T_{c.onset}$ değerinin yaklaşık olarak 75 K, $T_{c.offset}$ değerinin yaklaşık olarak 52 K civarında olduğu Şekil 4.12.'de görülmektedir. Süperiletkenliğe geçiş aralığı $\Delta T(T_{c.onset}\text{-}T_{c.offset})$= 23 K olduğu hesaplandı. (Li-Ho) E örneği için $T_{c.onset}$ değerinin yaklaşık olarak 61 K, $T_{c.offset}$ değerinin yaklaşık olarak 43 K civarında olduğu Şekil 4.13.'de görülmektedir. Süperiletkenliğe geçiş aralığı $\Delta T(T_{c.onset}\text{-}T_{c.offset})$= 18 K olduğu hesaplandı. (Li-Ho) F örneği için $T_{c.onset}$ değerinin yaklaşık olarak 55 K, $T_{c.offset}$ değerinin yaklaşık olarak 36 K civarında olduğu Şekil 4.14.'de görülmektedir. Süperiletkenliğe geçiş aralığı $\Delta T(T_{c.onset}\text{-}T_{c.offset})$= 19 K olduğu hesaplandı. Sonuç olarak katkı oranının artması ile süperiletkenliğe geçiş sıcaklığı $T_{c.onset}$ ve özdirencin sıfır olduğu $T_{c.offset}$ değerlerinin azaldığı oldukça belirgin bir şekilde bu örneklere ait (ρ-*T*) eğrilerinden görülmektedir. Ayrıca süperiletken hale geçiş aralığı $\Delta T$ değeri her ne kadar $x = 0.3$ katkı oranına kadar artıp $x = 0.4$ katkı oranında azalıp daha sonra tekrar artsa da genel olarak katkı miktarının artması ile birlikte $\Delta T$ değerlerinde de bir artış olduğu

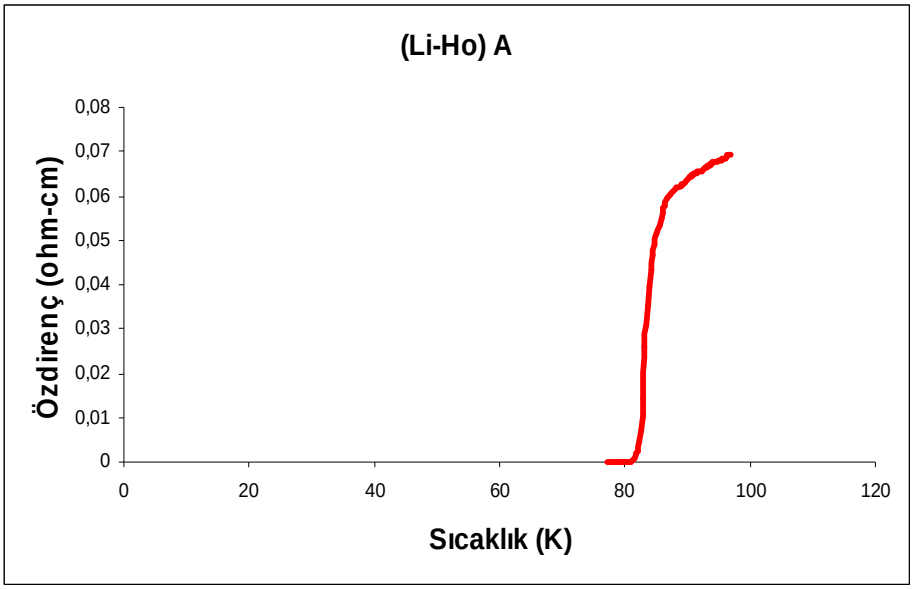
anlaşılmaktadır. $\Delta T$'nin artması süperiletken örneklerin süperiletkenlik özelliklerinin bozulmasının bir göstergesidir. Bu nedenle katkısız $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6O_y$ süperiletken örneğine yapılan (Li-Ho) katkısının süperiletkenlik özellikleri kötüleştirdiği açık bir biçimde kanıtlanmış oldu. Tüm örnekler, $T_{c.onset}$ değerinin üzerindeki sıcaklıklarda metalik bir davranış göstermektedir. Katkılı ve katkısız örneklere ait $T_{c.onset}$, $T_{c.offset}$ ve $\Delta T$ değerleri Tablo 4.1.'de verilmektedir.

Li'nin iyonik yarıçapı 0.76 Å ve Ho'nun iyonik yarıçapı 0.901 Å olduğundan $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_xO_y$ $(0.0 \le x \le 0.5)$ süperiletken örneklerine yapılan katkılama sonucunda sistemin kristal yapısında bir bozulma meydana gelmesi kaçınılmazdır. Bu durum malzemenin elektronik yapısında da bir bozulmaya neden olacaktır. Bu bozulmadan dolayı sistemin direncinde bir artış ve $T_c$ geçiş sıcaklık değerlerinde bir azalma meydana gelecektir. Difüzyon yoluyla süperiletken fazları izole eden Li ve Ho katkılamalarının artmasıyla izolasyonun daha da arttığı, iletim yollarının bloke edildiği ve tanecikler arasında bağlantıların zayıflamasına neden olan kusurların oluştuğu düşünülmektedir. Bu sonuçlar SEM ve XRD analizleri ile de uyum içerisindedir.

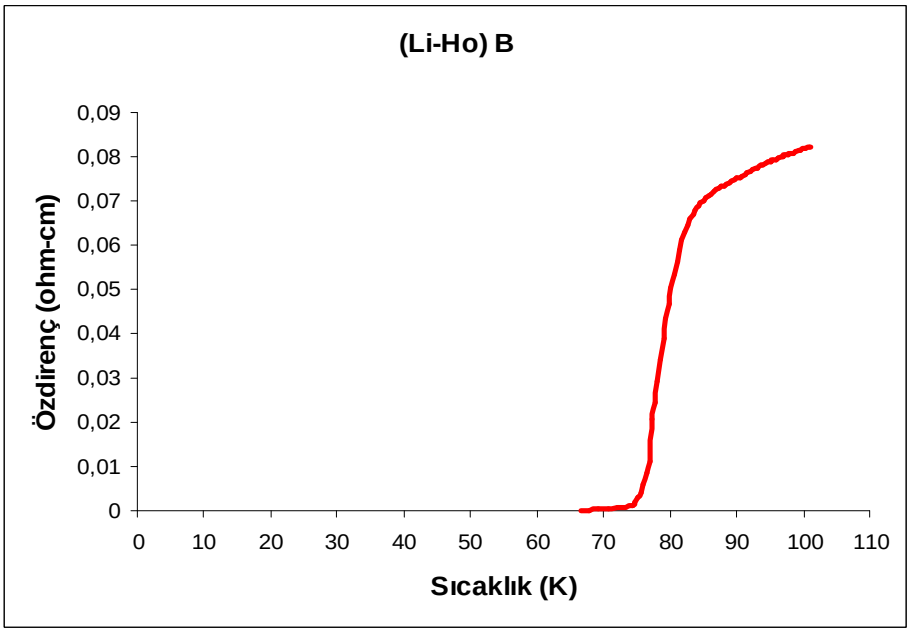
Tüm örneklere ait $T_{c.offset}$ değerleri ayrıca aşağıda verilen teorik bağıntısıyla da (Yılmazlar, 2002) hesaplandı.

$$T_{c.offset} = \frac{1.075 \times 10^2}{1 + \left(x / 0.4886\right)^{0.3785}} \qquad (4.1.)$$

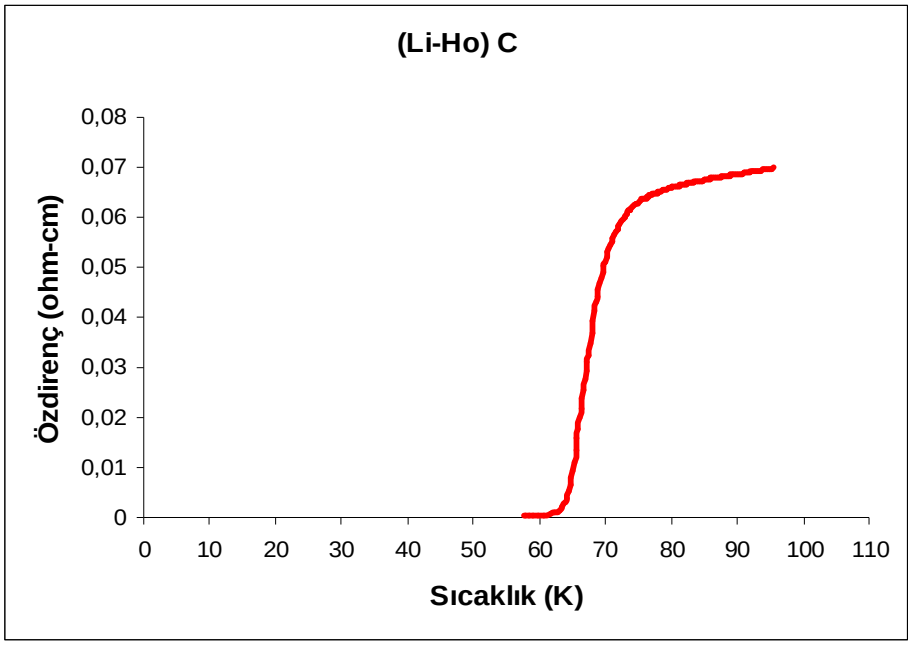
Bu teorik formüldeki $x$ değeri yapılan katkılama oranını ifade etmektedir. Artan (Li-Ho) katkısı ile teorik bağıntı kullanılarak tüm örneklerin $T_{c.offset}$ değerleri sırasıyla 107.5, 69.42, 62.75, 58.70, 55.78 ve 53.52 K olarak bulundu. Bu değerler genelde yüksek olmakla birlikte, deneysel olarak elde edilen değerler ile teorik olarak hesaplanan bazı değerlerin birbirine yakın bazılarının ise oldukça farklı olduğu görülmüştür.



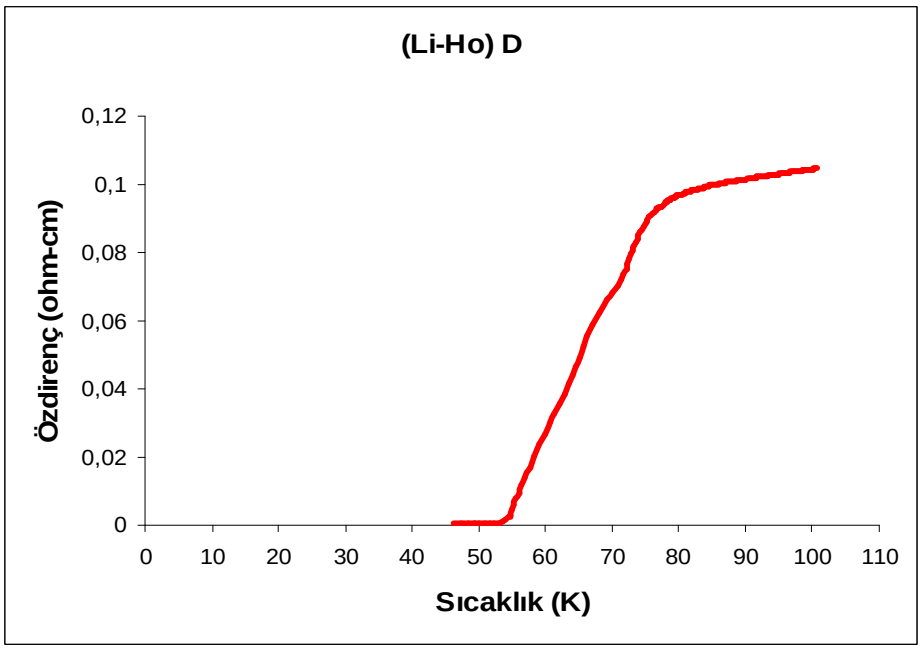

Şekil 4.9. $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6O_y$ örneğinin ρ-*T* eğrisi



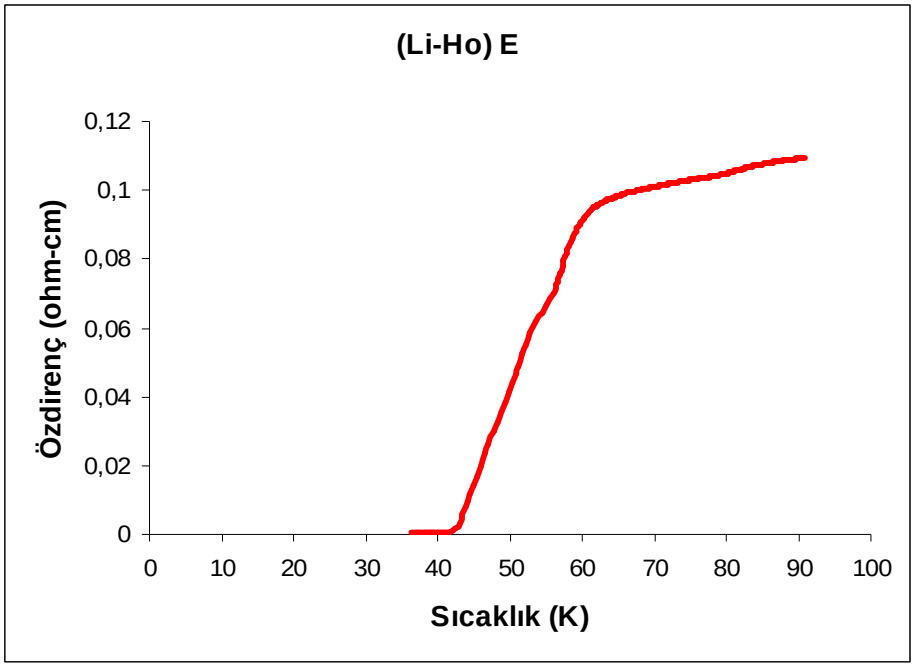

Şekil 4.10. $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_{0.1}O_y$ örneğinin ρ-*T* eğrisi



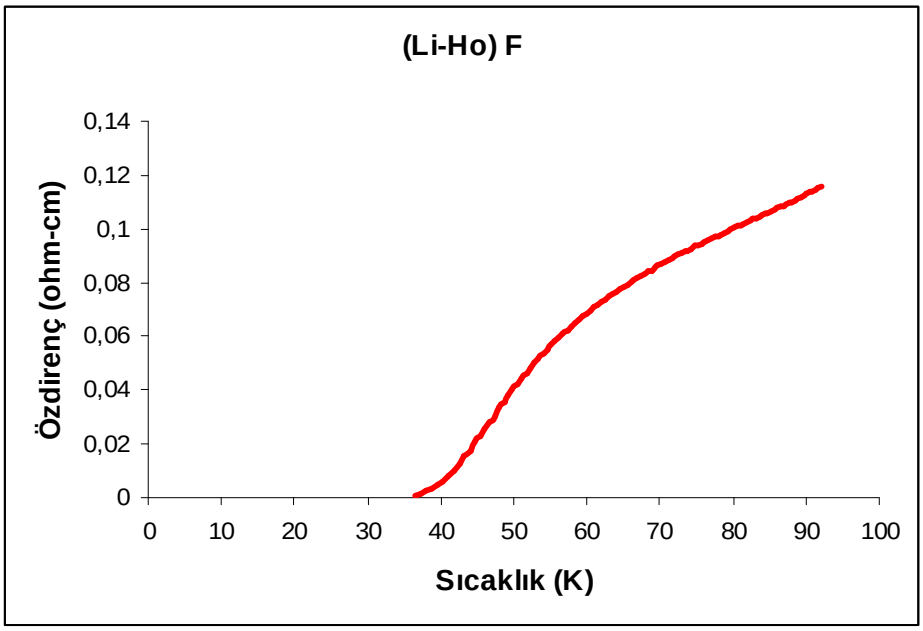

Şekil 4.11. $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_{0.2}O_y$ örneğinin ρ-*T* eğrisi




Şekil 4.12 $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_{0.3}O_y$ örneğinin ρ-*T* eğrisi




Şekil 4.13. $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_{0.4}O_y$ örneğinin ρ-*T* eğrisi



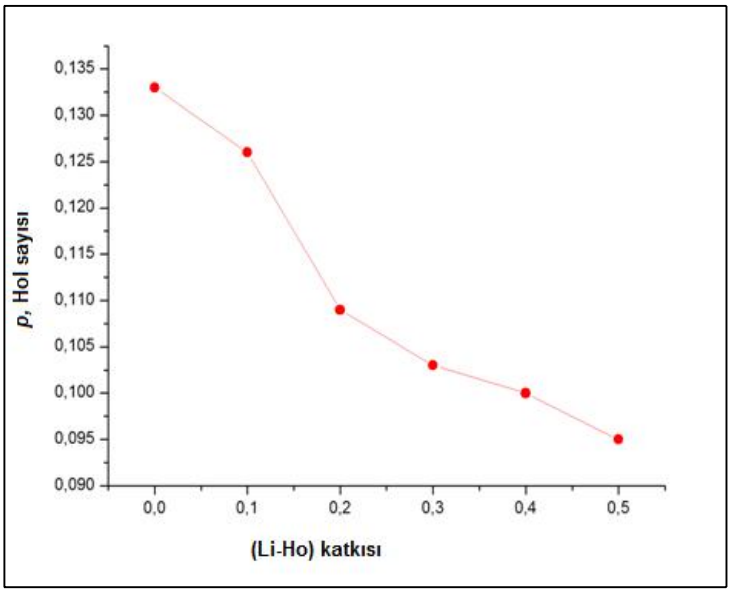

Şekil 4.14. $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_{0.5}O_y$ örneğine ait ρ-*T* eğrisi

Yüksek sıcaklık süperiletkenlerine yapılan katkılamanın amacı süperiletkenliğe geçiş sıcaklığı $T_c$'yi yükselterek örneklerin teknolojide kullanım alanını genişletmektir. Süperiletkenliğe geçiş sıcaklığının değerini değiştiren birçok

durum söz konusudur. $CuO_2$ tabakalarındaki $p$ hol sayısı değeri bu durumlardan birisidir. Süperiletkenliğe geçiş sıcaklığı ile hol sayısı ($p$) arasında parabolik bir bağıntının bulunduğu bilinmektedir. Hol sayısı, çeşitli metot ve bağıntılarla hesaplanabilmektedir. Bu tez kapsamında Presland metodu kullanılarak

$$p = 0.16 - \left[ \left( 1 - T_c / T_c^{\max} \right) / 82.6 \right]^{1/2} \qquad (4.2.)$$

bağıntısı yardımıyla $p$ hesaplandı (Presland, 1991) . Bağıntıda bulunan $T_c^{max}$ değeri, ulaşılan en yüksek $T_c$ değeridir ve $p$ ise $CuO_2$ tabakalarında birim Cu atomu başına düşen hol sayısıdır. Daha önceki çalışmalarda $T_c^{max}$ değeri, Bi-2223 ve Bi-2212 sistemleri için sırasıyla 110 ve 85 K olarak alınmıştır. Bu formülün bazı katkılı kuprat süperiletkenler için geçerli olduğu literatüre geçmiştir. Daha önceki çalışma grupları tarafından yapılan hesaplamalardan elde edilen katkısız Bi-2223 sisteminin hol sayısının değerleri 0.116 ile 0.160 arasında değişmektedir. Bu tez çalışmasında araştırılan örneklerin hol sayısının (Li-Ho) katkısı ile değişimi Şekil 4.15.'de görülmektedir. (Li-Ho) katkısının artması ile hol sayısında bir azalış görülmektedir. Bu azalış artan (Li-Ho) katkısı ile geçiş sıcaklığında gördüğümüz azalma ile uyum içerisinde olup beklenen bir olgudur. Örneklere ait hol sayısının değeri 0.133 ile 0.095 arasında değişmektedir. Her bir örnek için hesaplanan hol sayısı değerleri Tablo 4.1.'de verilmektedir.




Şekil 4.15. Hol sayısının (Li-Ho) katkısı ile değişimi

Tablo 4.1. $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_xO_y$ örneklerin $T_{c.onset}$ ve $T_{c.offset}$ geçiş sıcaklıkları

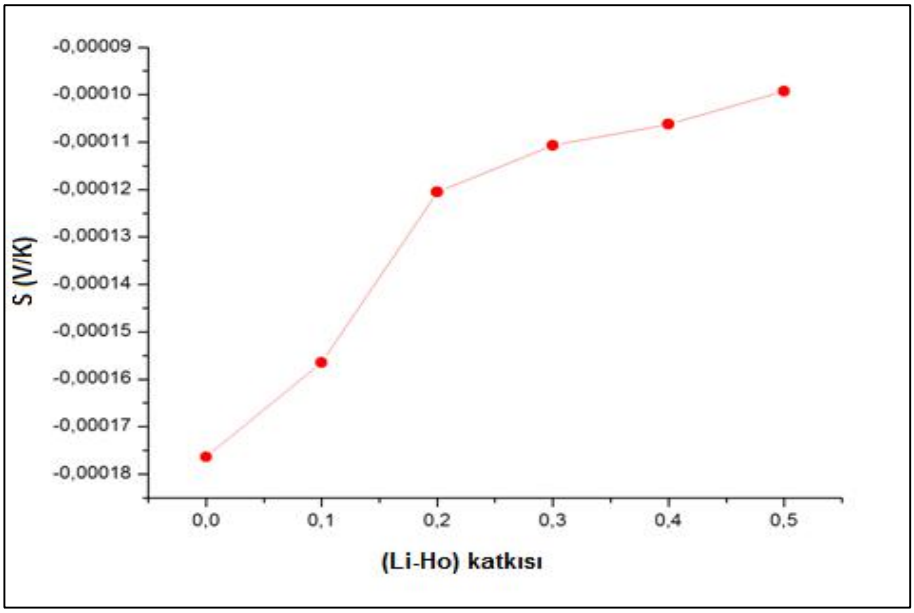
| **Örnek** | ***x*** | $T_{c.onset}$**(K)** | $T_{c.offset}$**(K)** | **Δ*T* (K)** | ***p*, Hol sayısı** |
|---|---|---|---|---|---|
| **(Li-Ho) A** | 0.0 | 86 | 81 | 5 | 0.133 |
| **(Li-Ho) B** | 0.1 | 84 | 74 | 10 | 0.126 |
| **(Li-Ho) C** | 0.2 | 76 | 60 | 16 | 0.109 |
| **(Li-Ho) D** | 0.3 | 75 | 55 | 20 | 0.103 |
| **(Li-Ho) E** | 0.4 | 61 | 43 | 18 | 0.100 |
| **(Li-Ho) F** | 0.5 | 55 | 36 | 19 | 0.095 |

Termoelektrik Güç (S), taşıyıcı özelliklerin araştırılması konusunda en iyi yöntemlerden birisi olup yüksek sıcaklık süperiletkenlik mekanizmasını anlamada çok önemlidir. S ölçümleri, özdirenç ve Hall etkisi ölçümlerinin tamamlayıcısı olan bir çalışmadır. S, yük taşıyıcı mekanizmasının detayları için oldukça hassas bilgiler sağlar ve bu bilgiler taşıyıcıların yük yoğunluklarının doğası ve bant yapıları hakkında oldukça faydalı bilgiler sağlar. Elektron katkılı oksit süperiletkenlerde S büyük ve negatif değer almaktadır. Artan taşıyıcı yoğunluğu ile S değeri azalmaktadır. Daha büyük taşıyıcı yoğunluklarında S, negatif değerden pozitif değere

doğru değişebilmektedir. Yüksek sıcaklık süperiletkenlerinde S'ye ait birçok genel özellik bulunmaktadır. Ancak deneysel sonuçlar arasında S'nin davranışını başarılı bir şekilde açıklayan bir teori geliştirilememiştir. Bu tez çalışmasında termoelektrik güç;

$$S = k_B / e\left[\ln\left((1-p)/2p\right) - \ln 2\right] \qquad (4.3.)$$

bağıntısı kullanılarak hesaplandı. Burada $k_B$; Boltzmann sabiti, $p$;Hol sayısı ve e; elektronun yüküdür. (Li-Ho) katkısı ile Termoelektrik güç'ün değişimi Şekil 4.16.'da gösterilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi katkı miktarı termoelektrik gücün artmasına neden olmuştur.




Şekil 4.16. Termoelektrik Güç'ün (Li-Ho) katkısı ile değişimi

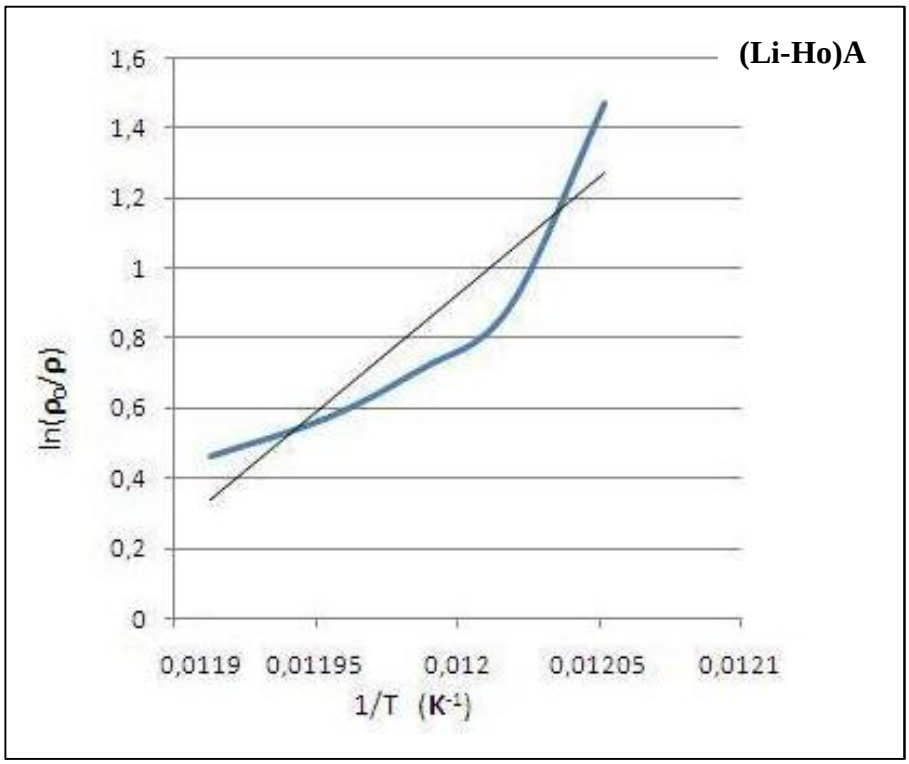
### 4.4. $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_xO_y$ ($0.0 \leq x \leq 0.5$) örneklerine ait Aktivasyon Enerjisinin Hesabı

Aktivasyon enerjisi, bir tepkimenin gerçekleşmesi için gerekli olan enerji miktarıdır. Aktivasyon enerjisi, geliştirilen farklı yöntem ve teknikler ile hesaplanabilmektedir. Bu tez kapsamında aktivasyon enerjisi ρ-$T$ analizlerinden

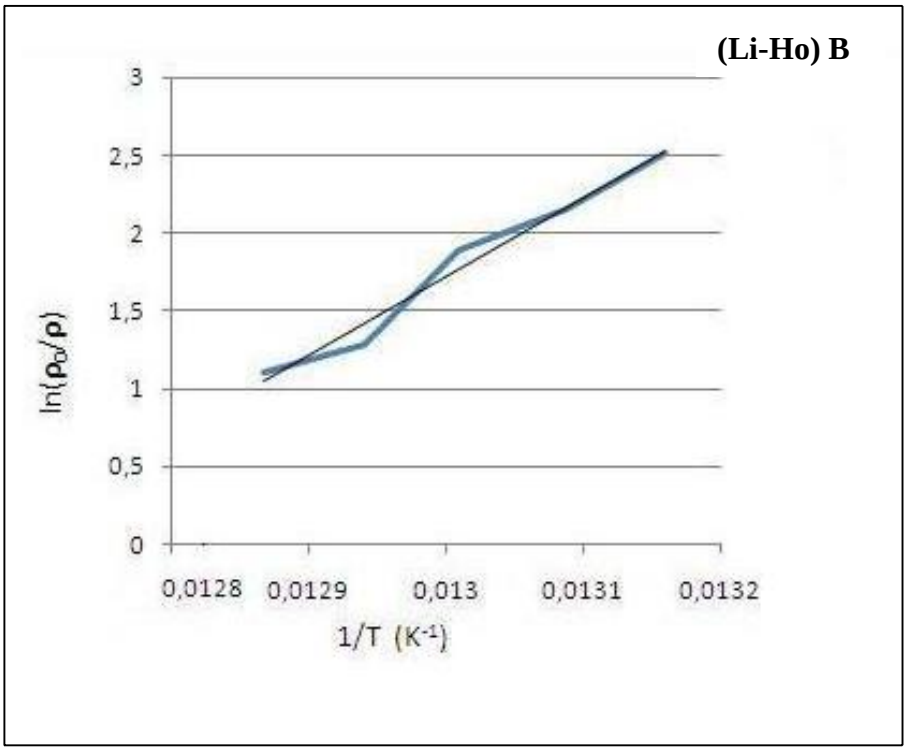
alınan veriler ile çizilen ln($\rho_0/\rho$)'nin 1/T'ye karşı grafiğinin eğiminin Boltzmann sabiti ile çarpılması ile verilen,

$$U_a = k_B \tan q \qquad (4.4.)$$

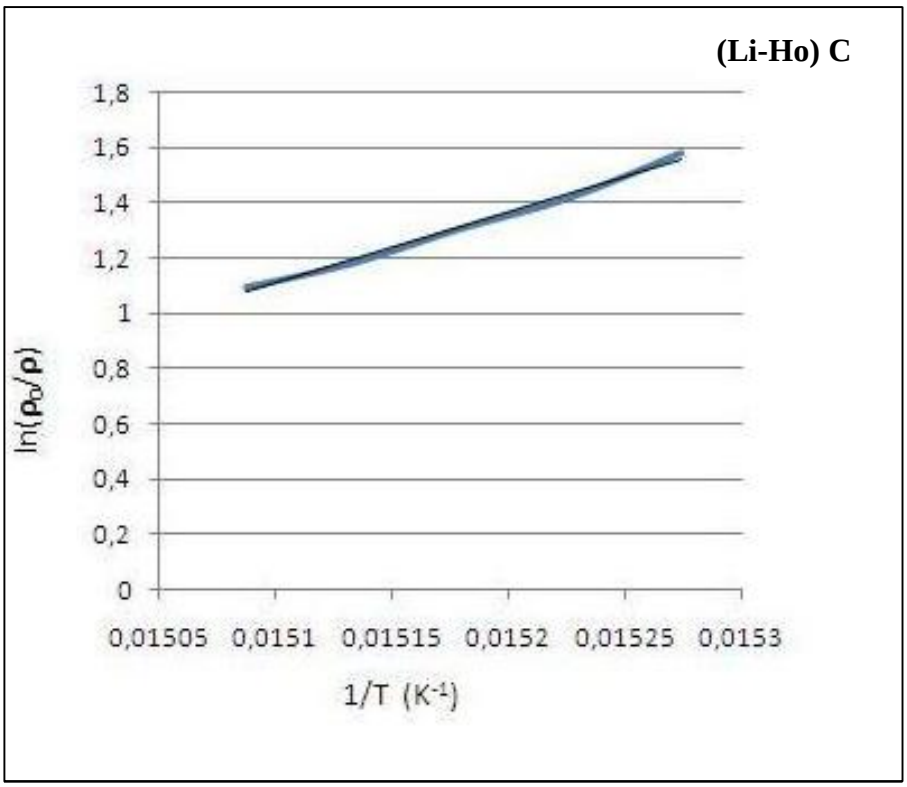
bağıntısı kullanılarak örneklerin aktivasyon enerjileri elektronvolt cinsinden, sırasıyla 0.578632 eV, 0.43507233 eV,0.220595 eV, 0.046876 eV, 0,037837 eV, 0.030278 eV, olarak hesaplandı. Örneklere ait ln($\rho_0$ /$\rho$)'nin 1/T'ye karşı grafiği Şekil 4.17.-22.'de verilmektedir. (Li-Ho) katkısı süperiletken örneklerin süperiletkenliğe geçiş aralığını artırmaktadır. Geçiş aralığının artması süperiletken örneklerin aktivasyon enerjisinin azalmasına neden olmaktadır.



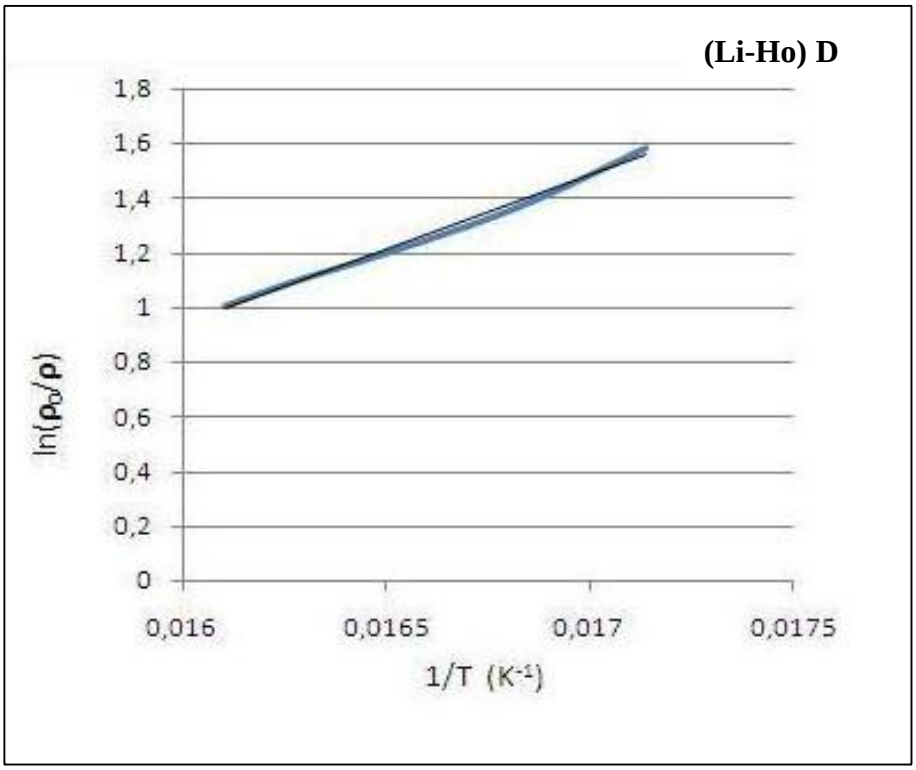

Şekil 4.17. $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6O_y$ örneğinin ln($\rho_0$ /$\rho$)'nin 1/T'ye karşı grafiği



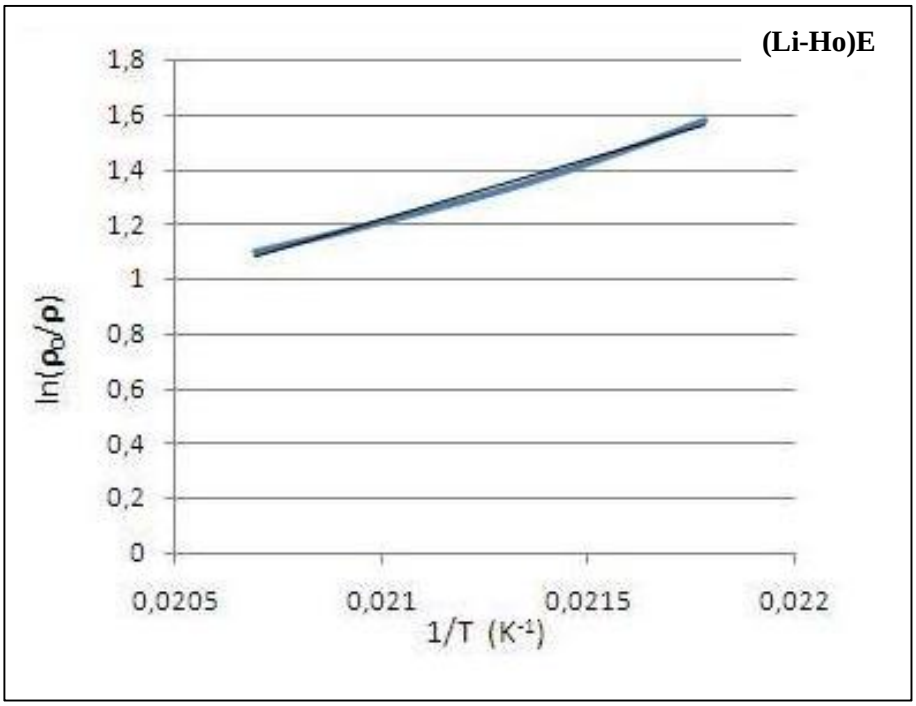

Şekil 4.18. $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_{0.1}O_y$ örneğinin $\ln(\rho_0/\rho)$'nin 1/T'ye karşı grafiği



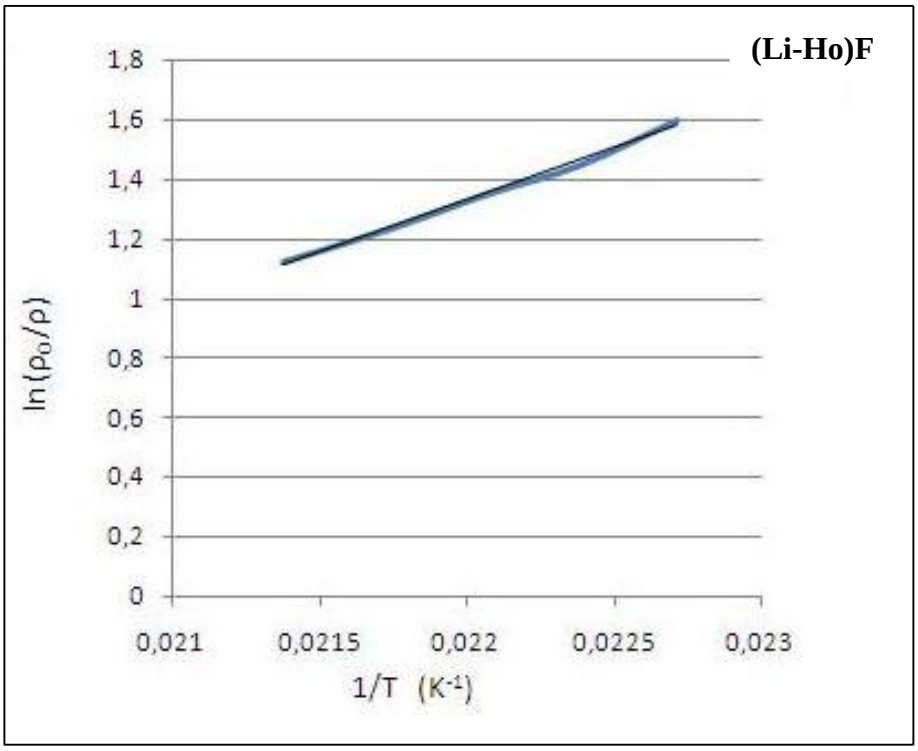

Şekil 4.19. $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_{0.2}O_y$ örneğinin $\ln(\rho_0/\rho)$'nin 1/T'ye karşı grafiği




Şekil 4.20. $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_{0.3}O_y$ örneğinin $\ln(\rho_0/\rho)$'nin 1/T'ye karşı grafiği




Şekil 4.21. $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_{0.4}O_y$ örneğinin $\ln(\rho_0/\rho)$'nin 1/T'ye karşı grafiği




Şekil 4.22. $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_{0.5}O_y$ örneğinin $\ln(\rho_0/\rho)$'nin 1/T'ye karşı grafiği

### 4.5. $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_xO_y$ $(0.0 \leq x \leq 0.5)$ örneklerine ait XRD Analizi

X-ışınları kırınım analizi, malzemelerin kristal yapılarının incelenmesinde önemli bir tekniktir. Kristal yapıların oluştuğu maddeler keskin bir X-ışını kırınım deseni vermelerine rağmen camlar (amorf maddeler) keskin çizgiler olmaksızın oldukça geniş bir pik verirler. Bu nedenle camların kristalleşmesinin incelemesinde XRD analizlerinin çok önemli olmasının yanı sıra çok da gereklidir. Bu teknik, süperiletken bir numunede bulunan mevcut değişik fazların miktarları ve şiddetleri hakkında yaklaşık bir fikir vermesinin yanı sıra piklerin genişliğinden kristal boyutunun ölçülmesi olanağını da sağlar.

Eritme-Döküm yöntemiyle hazırlanan 850°C'de 100 saat sinterlenen $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_xO_y$ $(0.0 \leq x \leq 0.5)$ kompozisyonlu örneklerin sahip olduğu fazları belirlemek için, oda sıcaklığında Cu-$K_\alpha$ ışınımı kullanılarak X-ışını kırınım analizi yapıldı. Analizler sonucunda örneklerin XRD desenleri Şekil 4.23.-28.'de gösterilmektedir. Analizler tüm örnekler için 2θ=7-67º arasında 2º/dak hızıyla

yapıldı. Analizler sonucunda, örneklerin içerdiği faz yapıları, kristal örgü türleri ve örneklere ait örgü parametreleri belirlendi. Tüm örneklerin örgü parametreleri en küçük kareler metodu ile hesaplanarak örneklerin kristal yapıları, eksen uzunlukları Tablo 4.2.'de, ayrıca tüm örneklerin katkı miktarına göre örgü parametrelerinin değişimi Şekil 4.29.'da verilmektedir.

Katkısız (Li-Ho) A örneğinin XRD deseni Şekil 4.23.'da gösterilmektedir. XRD deseninden, örneğin yüksek sıcaklık fazları ile düşük sıcaklık fazları içermesinin yanı sıra safsızlık fazları da içerdiği görülmektedir. Bu safsızlık fazları, farklı (Li-Ho) katkısı yapılan tüm örneklerde de mevcuttur. Bu safsızlık fazlarının varlığı ile yapının içerisindeki bazı bölgelerde iyi özelliklere sahip olmayan durumların oluştuğu söylenebilir. Bunun yanı sıra bu durum kristalleşme sürecinin tam olarak gerçekleşmediğinin göstergesi de olabilir. Yüksek sıcaklık fazlarının en fazla şiddete sahip piki $2\theta=36^{o}$'de ortaya çıkmıştır. Örneğin XRD deseninden görüldüğü gibi, yapıdaki baskın faz yüksek sıcaklık fazıdır.

(Li-Ho) B örneğinin XRD deseni Şekil 4.24.'de gösterilmektedir. (Li-Ho) B örneğinin XRD deseni katkısız (Li-Ho) A örneğinin deseni ile karşılaştırıldığında, katkısız örneğin yapısında mevcut olan fazların çok fazla değişmediği ve pik şiddetlerinde belirgin bir değişim olmamasının yanı sıra sapmalar da gözlenmemektedir. Artan katkılamanın yapıya safsızlık fazları kazandırması ana yapının sahip olduğu mevcut düzeni çok az da olsa bozduğu şeklinde yorumlandı.

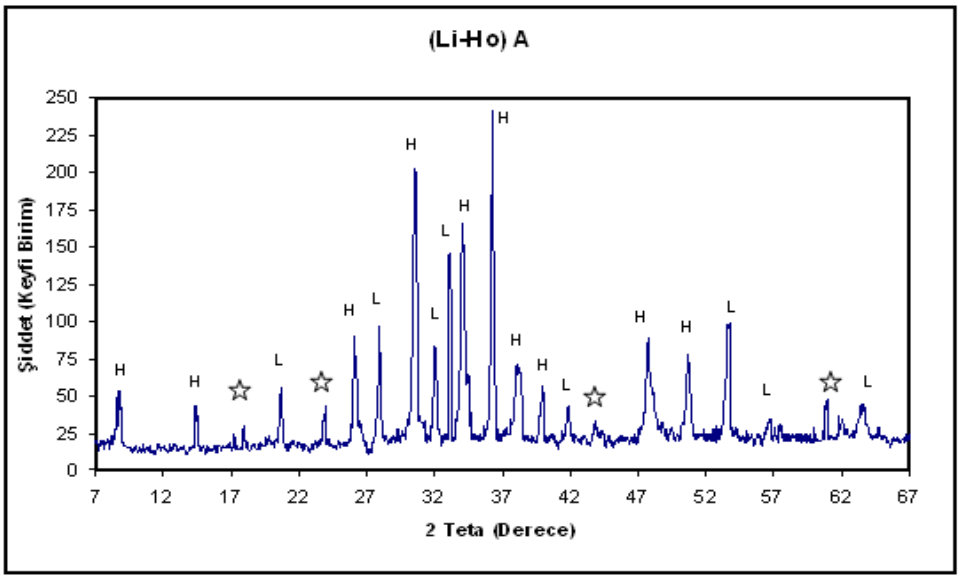
(Li-Ho) C örneğinin XRD deseni Şekil 4.25.'de gösterilmektedir. Katkılama oranının artması ile yüksek sıcaklık fazlarının sayılarında ve şiddetlerinde belirgin azalma olmaktadır. Yüksek sıcaklık süperiletken örneklerinin, süperiletkenlik özellikleri ile kristal yapıları arasında doğrudan bir ilişki bulunmaktadır. Bu kristal yapı, oksijen eksiği olan bakır oksit tabakalarıdır. Bakır oksit tabakalarındaki atomların yerine başka atomların yerleştirilmesi süperiletkenliği bozması gerçeğine uygun olarak yapıya katkılanan Lityum ve Holmiyum atomlarının bakır oksit ile bağ yaparak safsızlık fazları oluşturduğu ve süperiletkenliği bozduğu yorumu yapılabilir.

(Li-Ho) D örneğinin XRD deseni Şekil 4.26.'da gösterilmektedir. XRD deseninden, örneğin yapısında bulunan yüksek sıcaklık fazlarının sayısının iyice

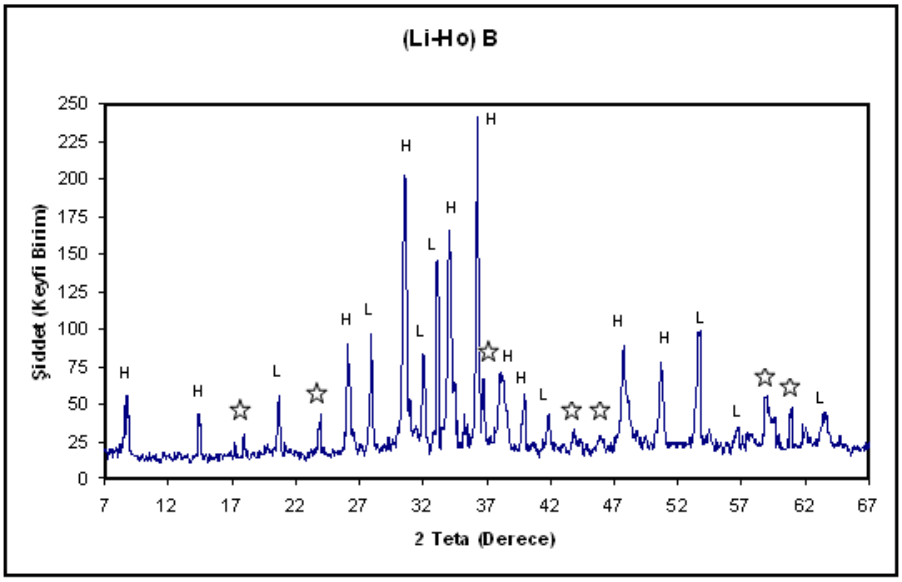
azalarak ve bunların yerine düşük sıcaklık fazları oluştuğu görülmektedir. Katkısız ve düşük katkılı örneklerde baskın faz yüksek sıcaklık fazı iken katkılama miktarı arttırıldıkça yüksek sıcaklık fazından düşük sıcaklık fazına geçişler olmaktadır. Yapıda bulunan düşük sıcaklık fazlarının piklerinin şiddetlerinde de gözle görünür artışlar mevcuttur. Düşük sıcaklık fazlarının artışı, ana yapı içerisine giren Lityum ve Holmiyum'un örneğin taşıyıcı yoğunluğunu azaltmasından kaynaklanmaktadır.

(Li-Ho) E örneğinin XRD deseni Şekil 4.27.'de gösterilmektedir. (Li-Ho) E örneğinin XRD deseninde düşük sıcaklık fazları ve safsızlık fazları görülmektedir. Düşük sıcaklık fazlarının pik şiddetlerinde artış meydana gelmektedir. Yüksek sıcaklık fazları tamamen ortadan kalkmış ve yapı tamamen düşük sıcaklık fazları ile safsızlık fazlarından oluşmaktadır.

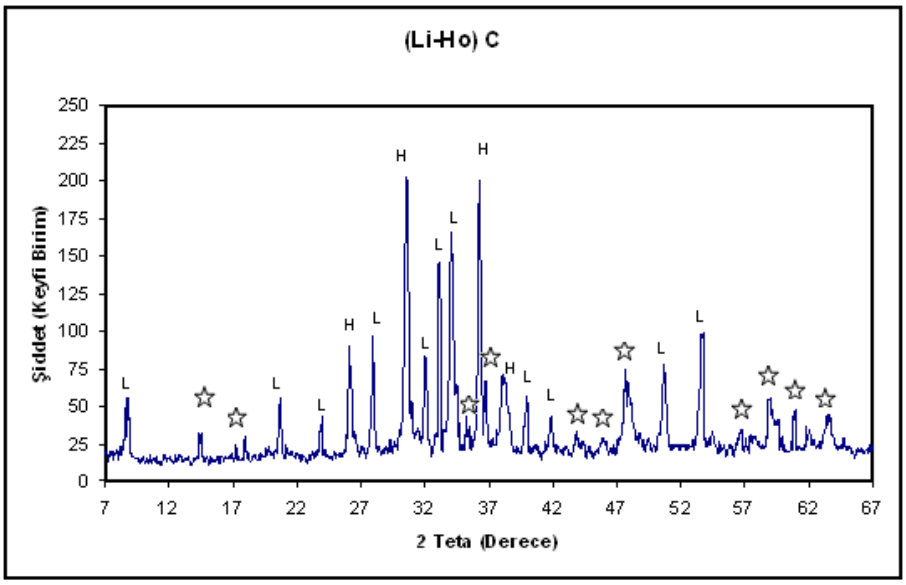
(Li-Ho) F örneğinin XRD deseni Şekil 4.28.'de gösterilmektedir. En fazla katkılamanın yapıldığı örneğin deseninde, düşük sıcaklık fazları ile safsızlık fazları görülmektedir. Düşük sıcaklık fazlarının pik şiddetlerinde bir önceki katkılamaya göre düşüş ya da artış görülmemekte ve sapmalar olmamaktadır. Yapıda yüksek sıcaklık fazları yoktur ve yapı tamamen düşük sıcaklık fazlarından oluşmaktadır. Ancak artan katkılamadan dolayı düşük sıcaklık fazlarının sayısında da azalma olduğu XRD deseninden görülmektedir.



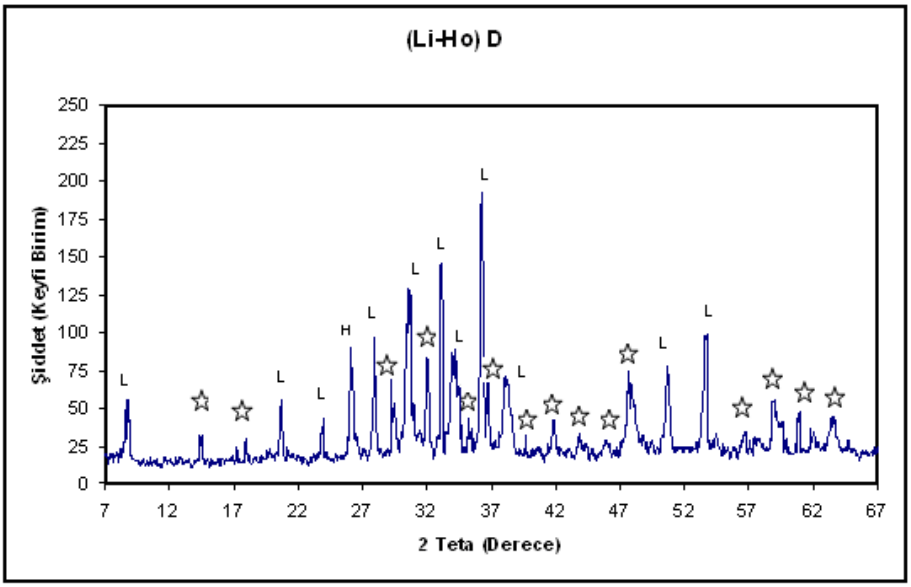

Şekil 4.23. $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6O_y$ örneğinin XRD deseni



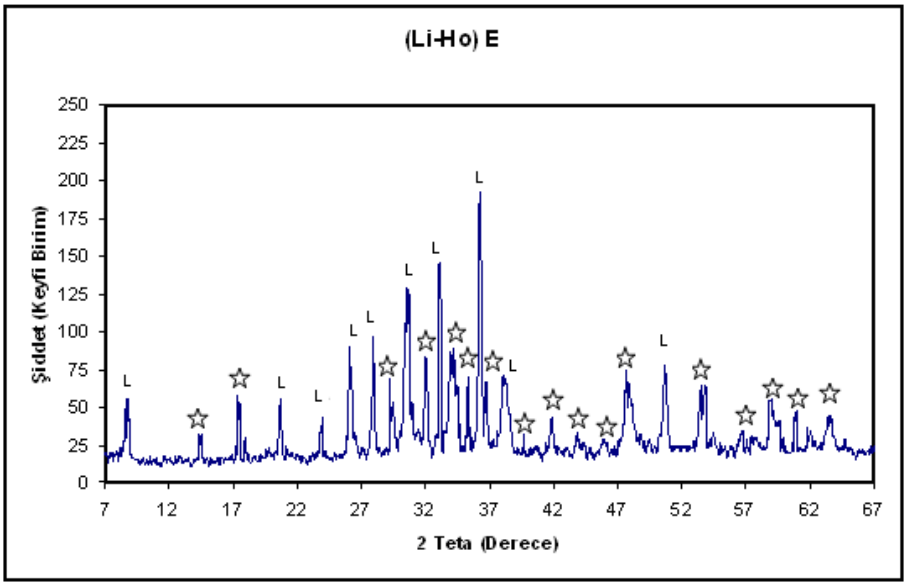

Şekil 4.24. $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_{0.1}O_y$ örneğinin XRD deseni



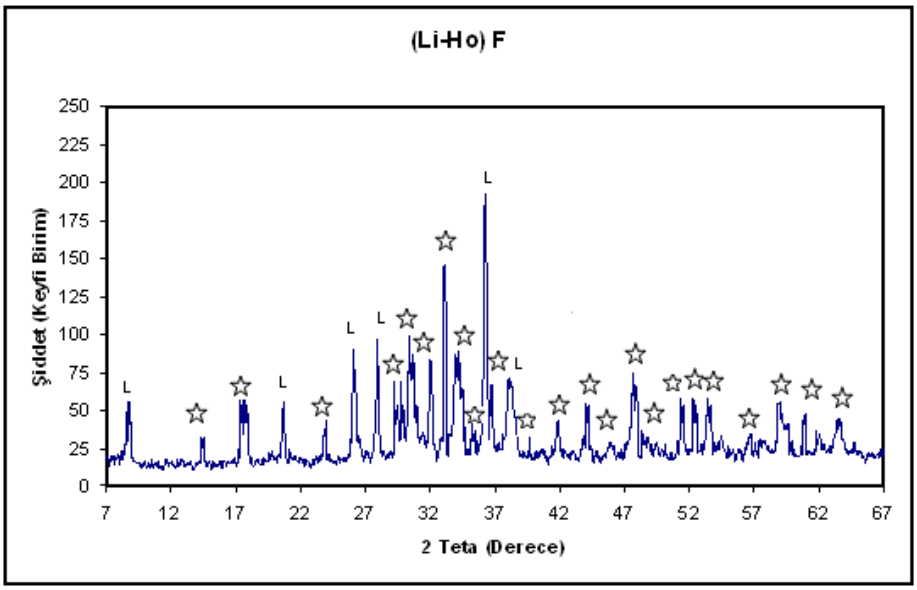

Şekil 4.25. $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_{0.2}O_y$ örneğinin XRD deseni



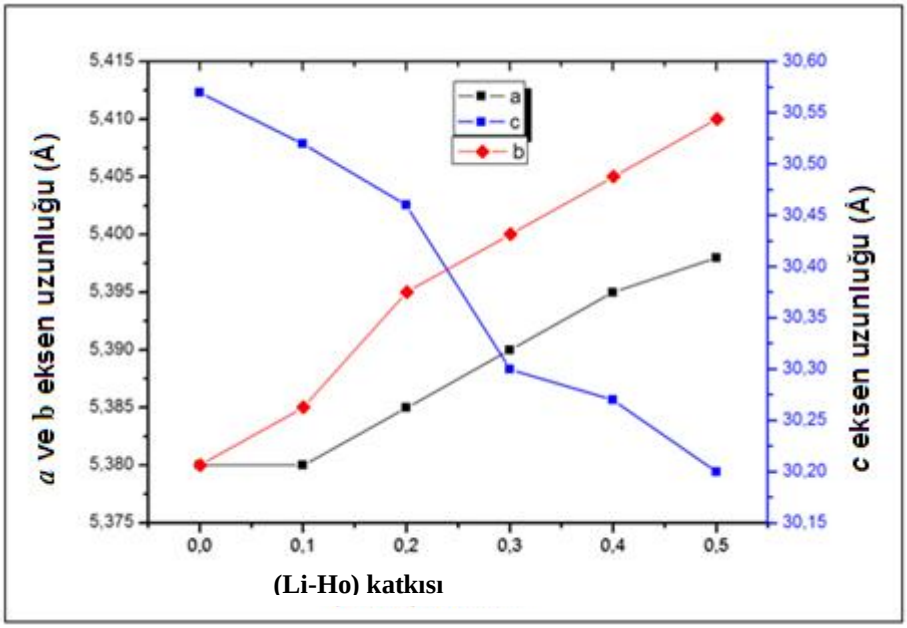

Şekil 4.26. $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_{0.3}O_y$ örneğinin XRD deseni




Şekil 4.27. $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_{0.4}O_y$ örneğinin XRD deseni




Şekil 4.28. $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_{0.5}O_y$ örneğinin XRD deseni




Şekil 4.29. $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_xO_y$ örneklerinin örgü parametrelerinin (Li-Ho) katkısına göre değişimi

Şekil 4.29.'dan görüldüğü gibi örneklere yapılan katkılamalar sonucunda katkılama arttıkça örneklerde *c*- eksen uzunluğu azalırken *a* ve *b* uzunluklarında artış mevcuttur. Bu sonuçlar, katkılamalar arttıkça $T_c$ değerlerindeki düşüşe paralel olup yapılan katkılama ile sistemin örgü yapısındaki değişimin göstergesidir.

Tablo 4.2. $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_xO_y$ örneklerinin oluşum şartları, ***a,b*** ve ***c*** örgü parametreleri ve kristal yapısı

| **Örnek** | ***x*** | **Sıcaklık ($^0$C)** | **Zaman (h)** | **Simetri** | ***a*(Å)** | ***b*(Å)** | ***c*(Å)** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **(Li-Ho)A** | 0.0 | 850 | 100 | Tetragonal | 5.380 | 5.380 | 30.57 |
| **(Li-Ho)B** | 0.1 | 850 | 100 | Tetragonal | 5.380 | 5.385 | 30.52 |
| **(Li-Ho)C** | 0.2 | 850 | 100 | Tetragonal | 5.385 | 5.395 | 30.46 |
| **(Li-Ho)D** | 0.3 | 850 | 100 | Tetragonal | 5.390 | 5.400 | 30.30 |
| **(Li-Ho)E** | 0.4 | 850 | 100 | Tetragonal | 5.395 | 5.405 | 30.27 |
| **(Li-Ho)F** | 0.5 | 850 | 100 | Tetragonal | 5.398 | 5.410 | 30.20 |

Debye-Scherrer'in eşitliği kullanılarak bu çalışmada parçacık boyutları da hesaplanmaya çalışıldı.

$$D = \frac{0.9\,l}{B\cos q} \qquad \lambda=1.5406\ \text{Å} \qquad (4.4.)$$

Burada; D, parçacık boyutu; λ, kullanılan x-ışınının dalga boyu; θ, Bragg açısı ve B ise 2θ derecede 'Full-Width at Half Maxima' (FWHM)'dır.

Debye-Scherrer'in eşitliği kullanılarak hesaplanan parçacık boyutları Tablo 4.3.'de verilmiştir. Tablodan görüldüğü gibi parçacık boyutları katkılama miktarındaki artışla orantılı olmasa da 4.647 – 7.558 Å aralığında değişen değerler almaktadır.

Tablo 4.3. Debye-Scherrer eşitliği kullanılarak hesaplanmış olan parçacık boyutları.

| **Örnek** | **FWHM** | **θ (Derece)** | **D(Å)** |
|---|---|---|---|
| **(Li-Ho) A** | 0.3726 | 36.80 | 4.647 |
| **(Li-Ho) B** | 0.3543 | 36.75 | 4.884 |
| **(Li-Ho) C** | 0.2503 | 36.08 | 6.854 |
| **(Li-Ho) D** | 0.2271 | 36.12 | 7.558 |
| **(Li-Ho) E** | 0.2312 | 36.01 | 7.413 |
| **(Li-Ho) F** | 0.2401 | 36.17 | 7.153 |

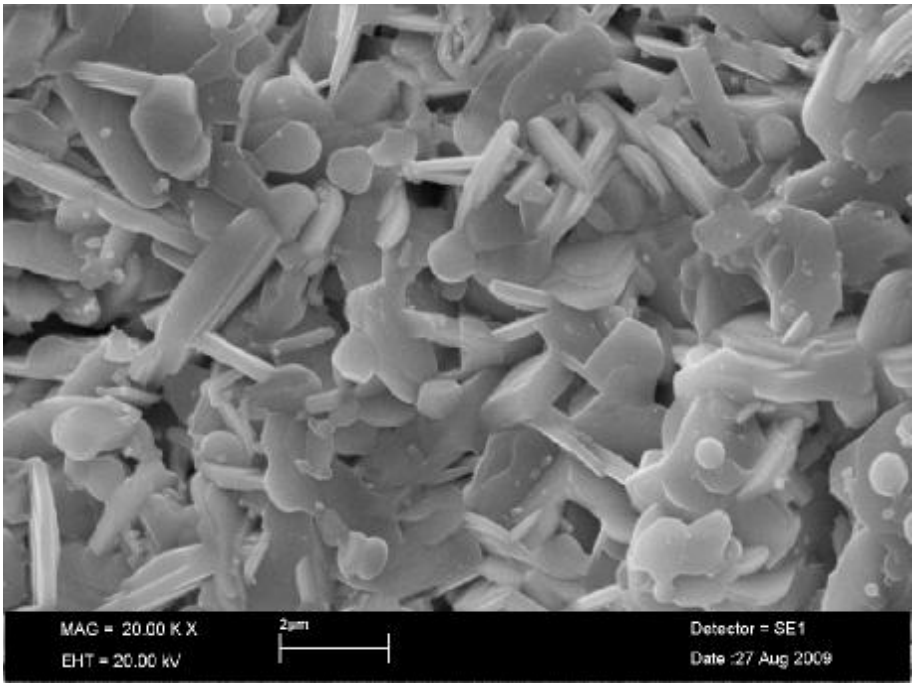
### 4.6. $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_xO_y$ ($0.0 \leq x \leq 0.5$) örneklerine ait SEM Analizi

Amorf yapıdaki malzemelerin kristal dönüşümleri, atomlar arasındaki bağların kırılması, örneğe dışarıdan belirli sürelerde ve miktarlarda kontrollü olarak verilen termal enerji ile mümkün olmaktadır. İçyapıda boyutsal ve hacimsel dönüşümler, örneğe verilen ısı ve gerekli ısıl işlem süresince örnekte faz dönüşümlerinin olması ile gerçekleşmektedir. Belirli miktarlardaki ısıl uygulama esnasında meydana gelen bu faz dönüşümleri, örneğin içerisinde atomik anlamda farklı merkezlerde gerçekleşmektedir. Örneğin kristalleşmesi ilk olarak çekirdekler halinde küçük kristaller biçiminde oluşmaktadır. Bu nedenle kristalleşme işlemi; çekirdeklenme ve kristalleşme olarak iki şekilde gerçekleşmektedir. Çekirdeklerin oluşumu sırasında kritik büyüklüğe ulaşıldığında kararlı fazların gerçekleştiği bölgeler oluşmaktadır. Sonuç olarak ısıl işlem sırasında kristaller bu çekirdekler üzerinde büyümektedir. Bu esnada ana fazın bütün elemanları kimyasal enerji ve yapısal anlamda özdeş yani homojen ya da yapıları boşluk veya safsızlıklar içeren bir heterojen dağılım olabilir.

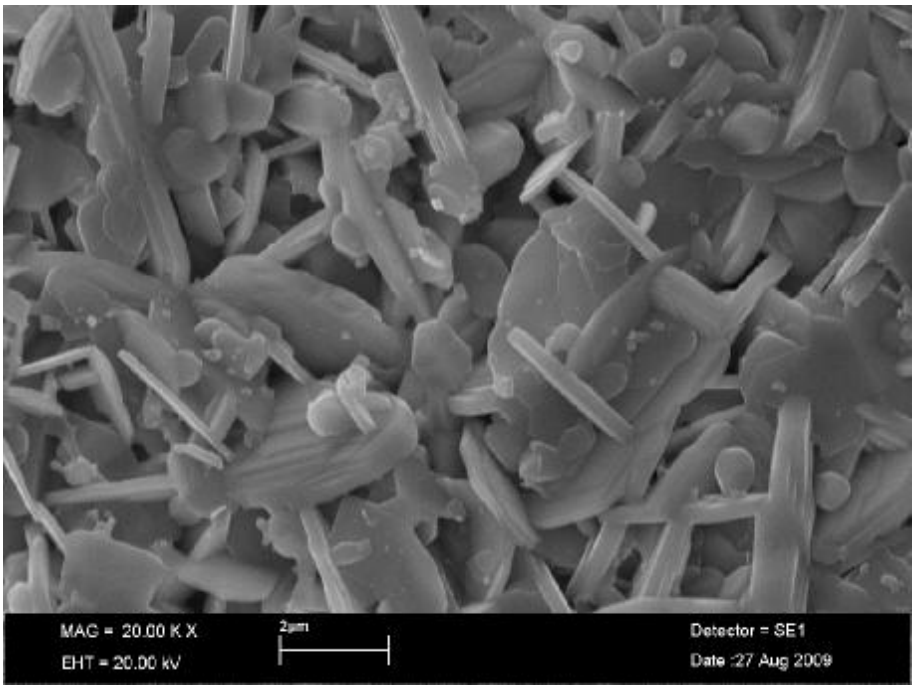
Taramalı Elektron mikroskobu ile yapılan SEM analizleri, örneklerde ısıl işlem süresince meydana gelen değişiklikleri yani çekirdeklenme, kristal büyümesi, atomik oranlar ve kristal yapısı gibi özellikler hakkında ayrıntılı bilgi sağlamaktadır. Bu bölümde katkısız ve katkılı $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_xO_y$ ($0.0 \leq x \leq 0.5$) süperiletken örneklerine uygulanan ısıl işlemde, süperiletken örneklerin kristal yapısında oluşturduğu değişiklikler analiz edilmektedir.

Katkısız ve katkılı tüm örneklerin üç farklı bölgesinden alınan SEM fotoğrafları Şekil 4.30.-35.'de gösterilmektedir. Örneklerin SEM fotoğraflarından yapının tabakalı bir yapıya sahip olduğu ve bu tip bir yapılanmanın BSCCO sisteminin genel yapısı olduğu bilinmektedir. Katkısız (Li-Ho) A örneğinin homojen, yoğun, taneciklerin katkılı örneklere göre daha büyük ve az porozitede, süperiletkenlik özelliklerinin daha iyi olduğu görülmektedir. Ayrıca örneğin yapısında yer yer iğnemsi yapıların mevcut olduğu SEM fotoğraflarından görülmektedir. İğnemsi yapıların örneğin yapısındaki bazı bölgelerde iyi özelliklere sahip olmayan durumların varlığından kaynaklandığı bilinmektedir. SEM fotoğraflarında görülen diğer bir hususta farklı boyut ve şekillerdeki taneciklerin

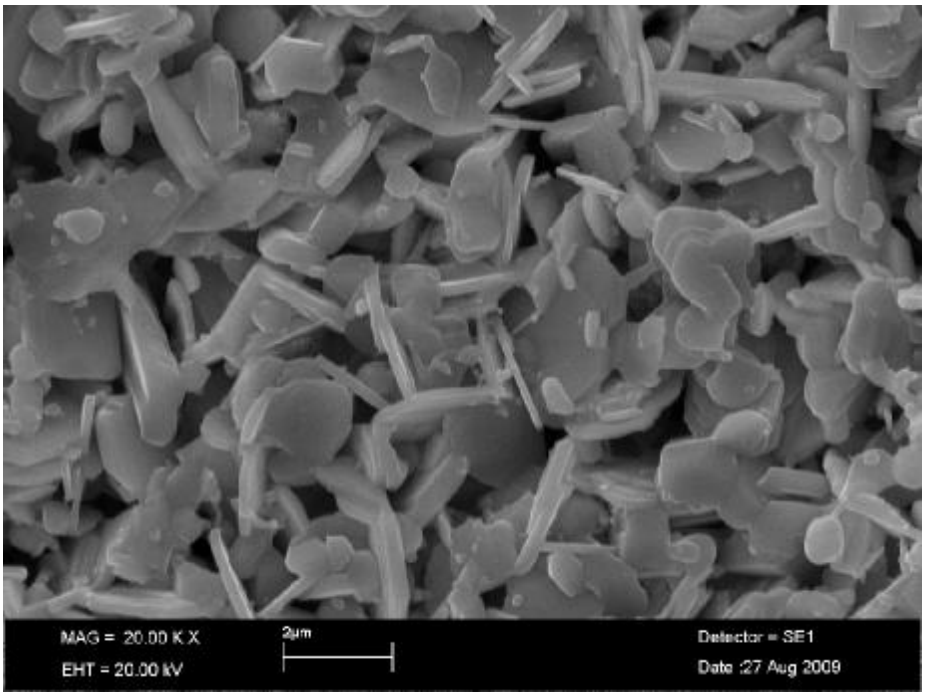
farklı tonlarda olmasıdır. Kimi parçacıklar koyu siyah görünümlü iken bazı bölgelerde açık gri ve beyazımsı renklerdeki parçacıklarda göze çarpmaktadır. Bu durum katkı miktarının artmasıyla daha da belirgin hale gelmiştir. Katkı oranının artması ile katkısız (Li-Ho) A örneğinin yapısında bulunan iğnemsi yapıların arttığı, tanecikler arasındaki bağların kopması ile tanecik boyutlarının küçüldüğü en fazla katkılı (Li-Ho) E örneğinin SEM fotoğrafından açık bir şekilde görülmektedir.




a

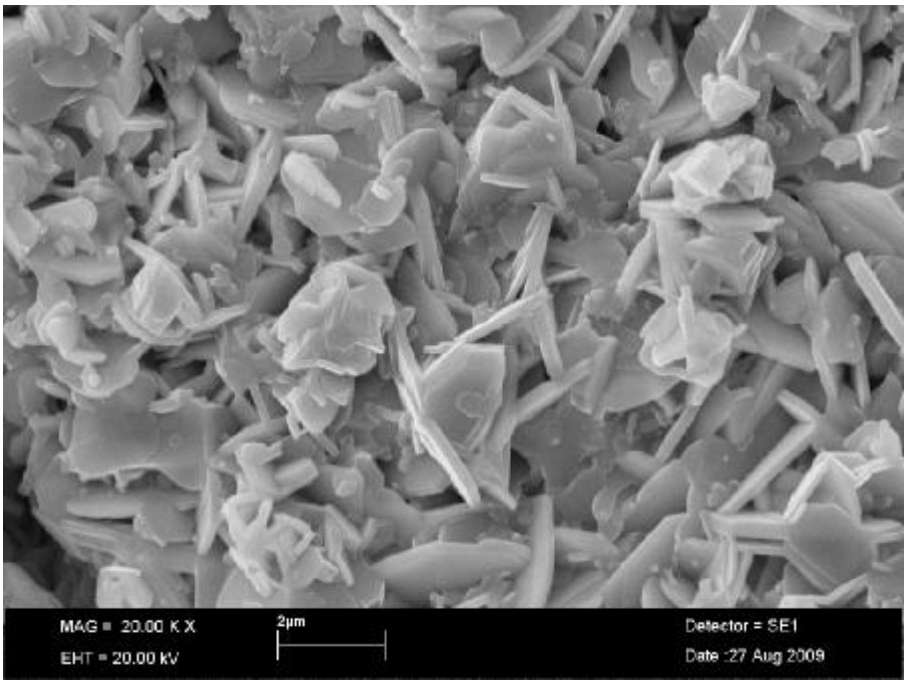



b

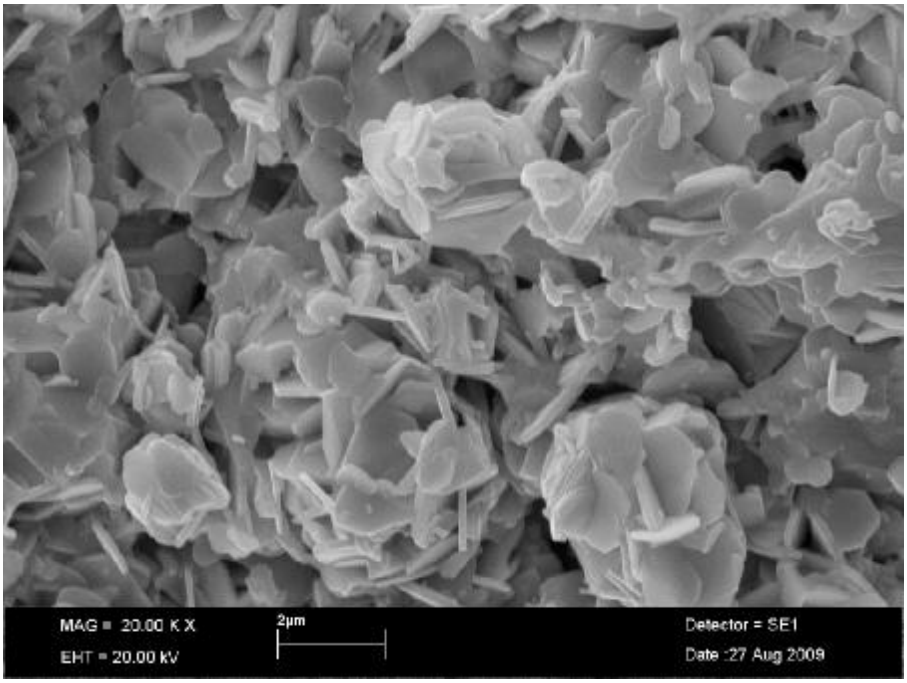



c

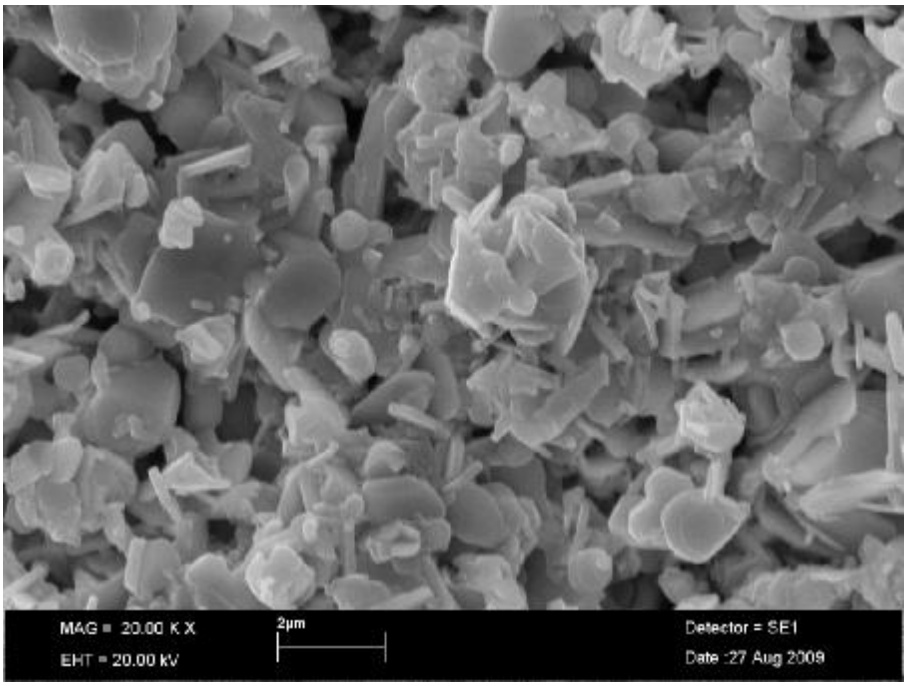
Şekil 4.30. $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6O_y$ örneğinin SEM Fotoğrafı


MAG = 20.00 K X
EHT = 20.00 kV
2µm
Detector = SE1
Date :27 Aug 2009

a

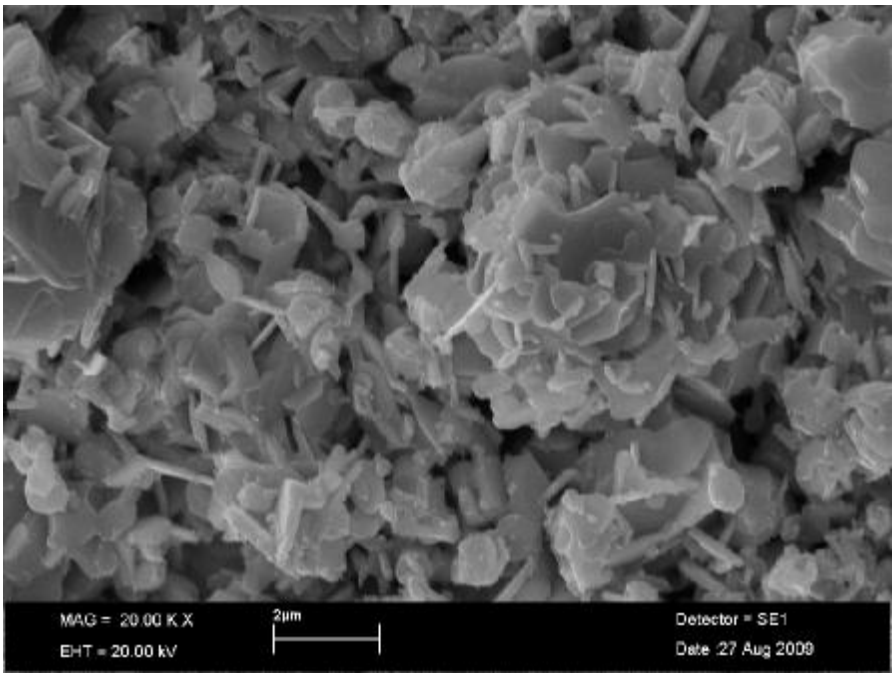

MAG = 20.00 K X
EHT = 20.00 kV
2µm
Detector = SE1
Date :27 Aug 2009

b

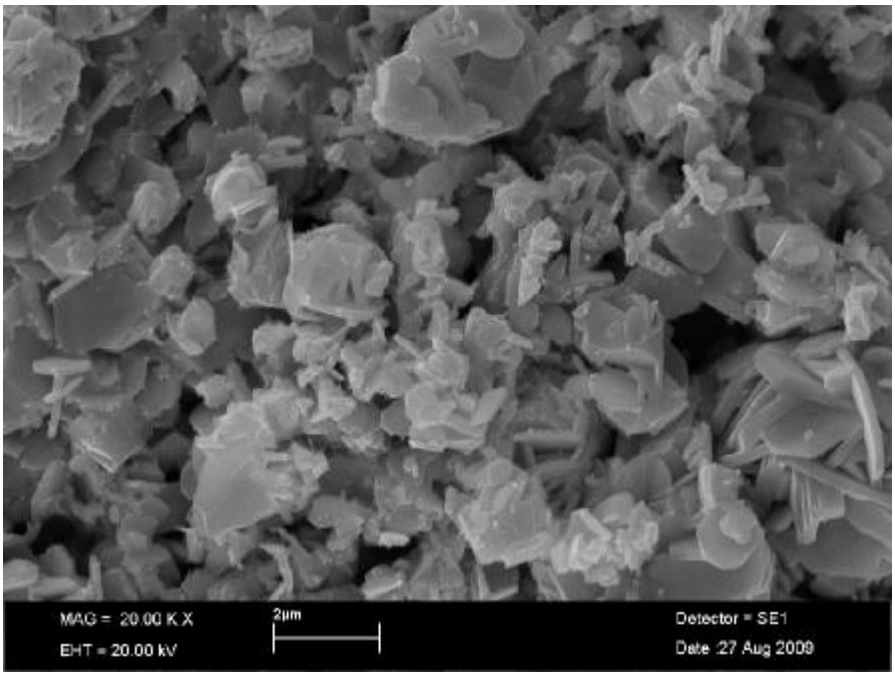



c

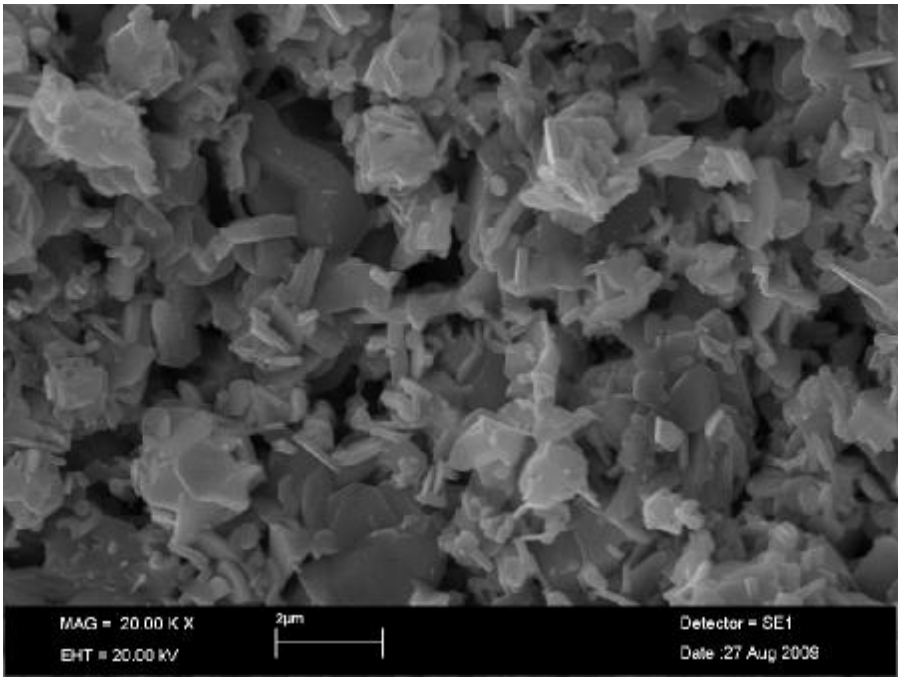
Şekil 4.31. $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_{0.1}O_y$ örneğinin SEM Fotoğrafı




a

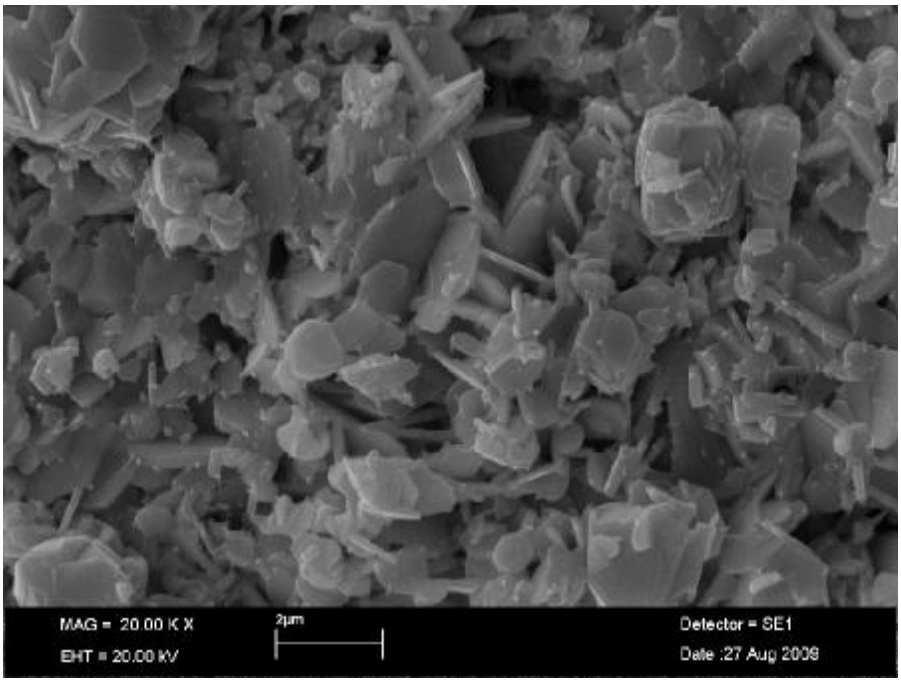



b

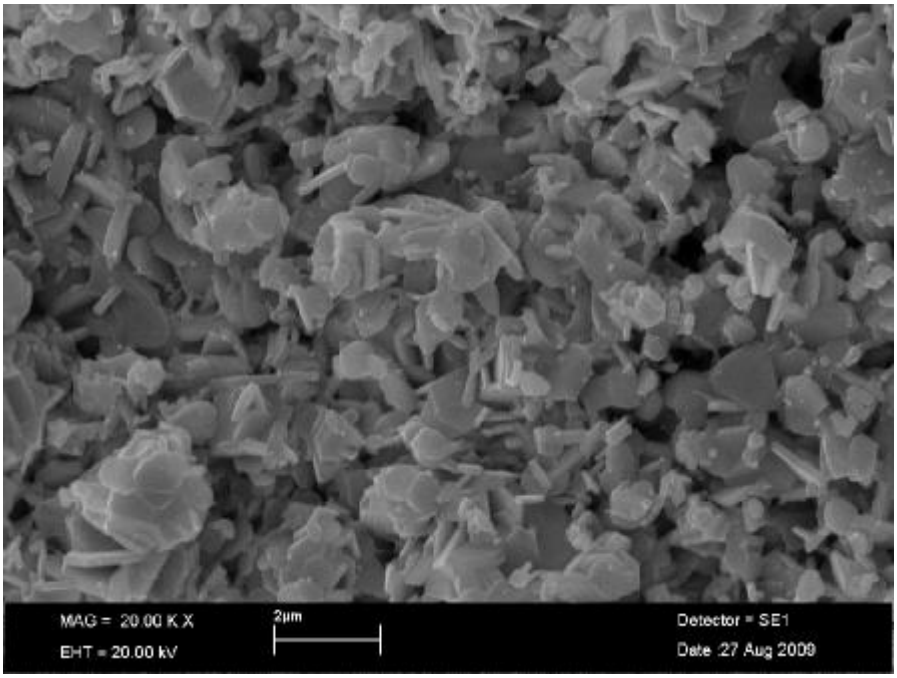



c

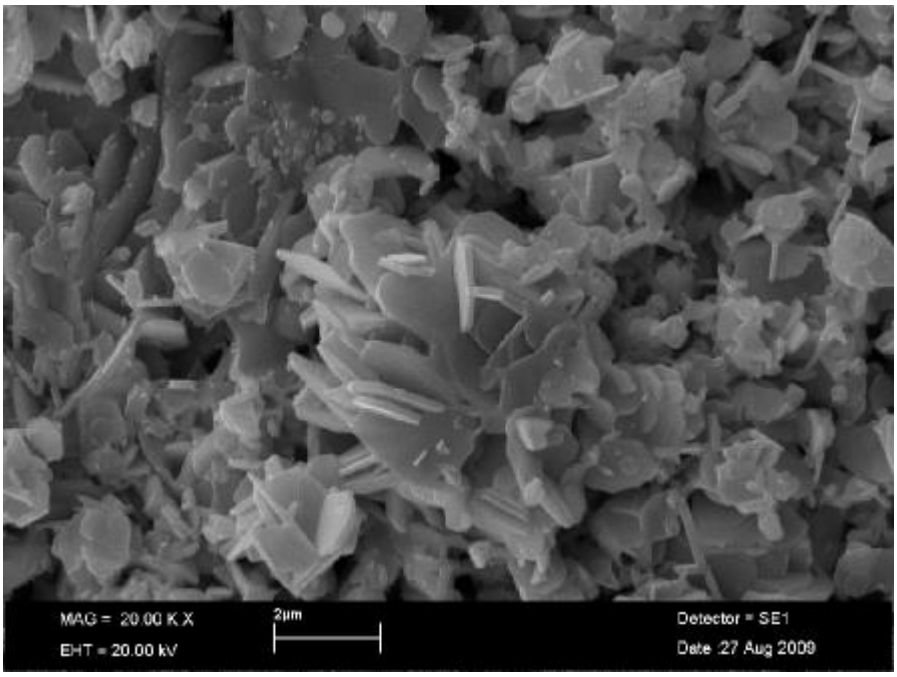
Şekil 4.32. $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_{0.2}O_y$ örneğinin SEM Fotoğrafı


MAG = 20.00 K X
EHT = 20.00 kV
2µm
Detector = SE1
Date :27 Aug 2009

a

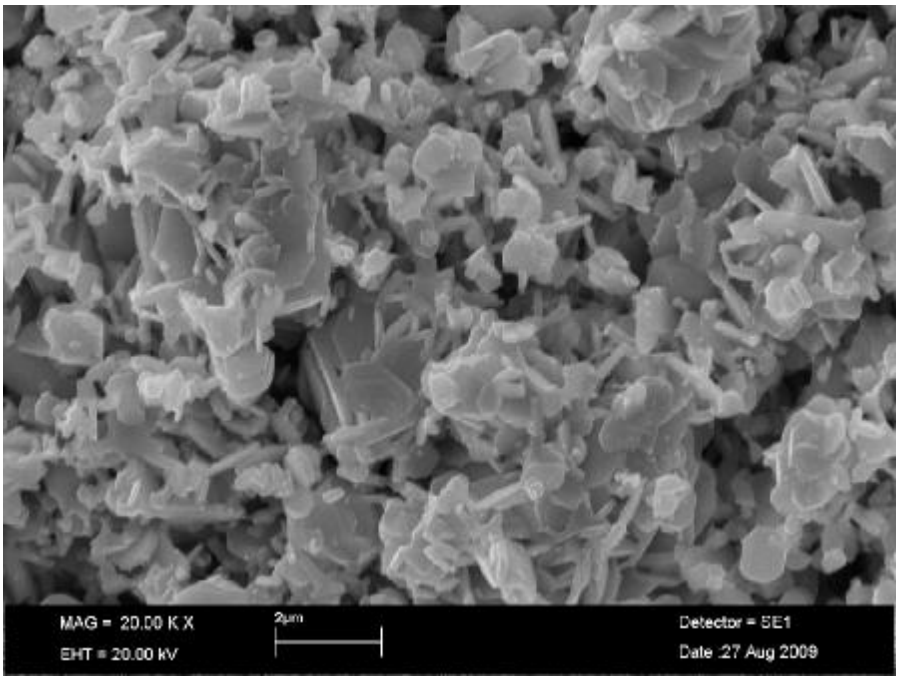

MAG = 20.00 K X
EHT = 20.00 kV
2µm
Detector = SE1
Date :27 Aug 2009

b

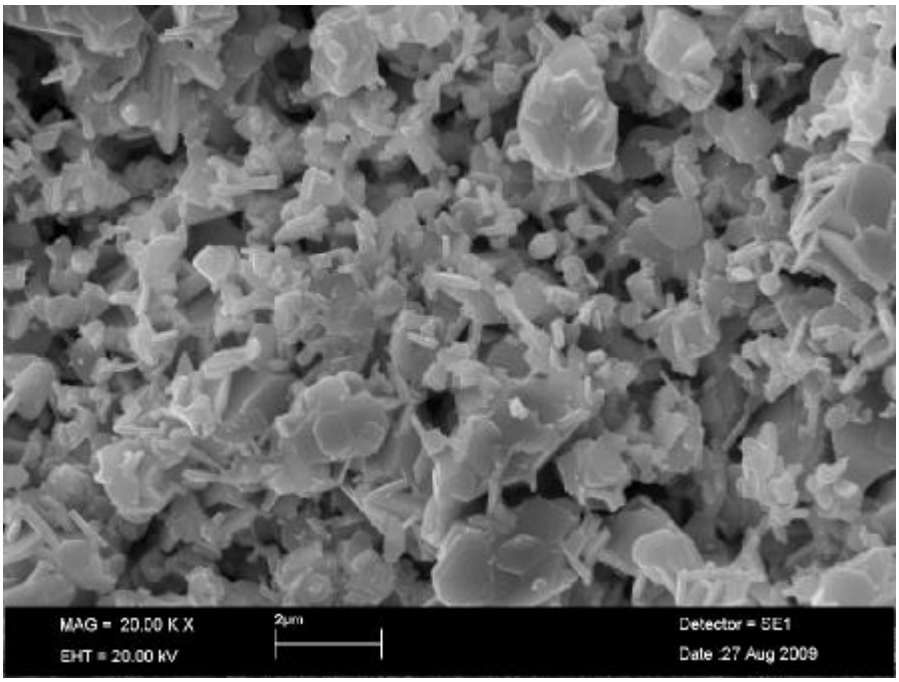



c

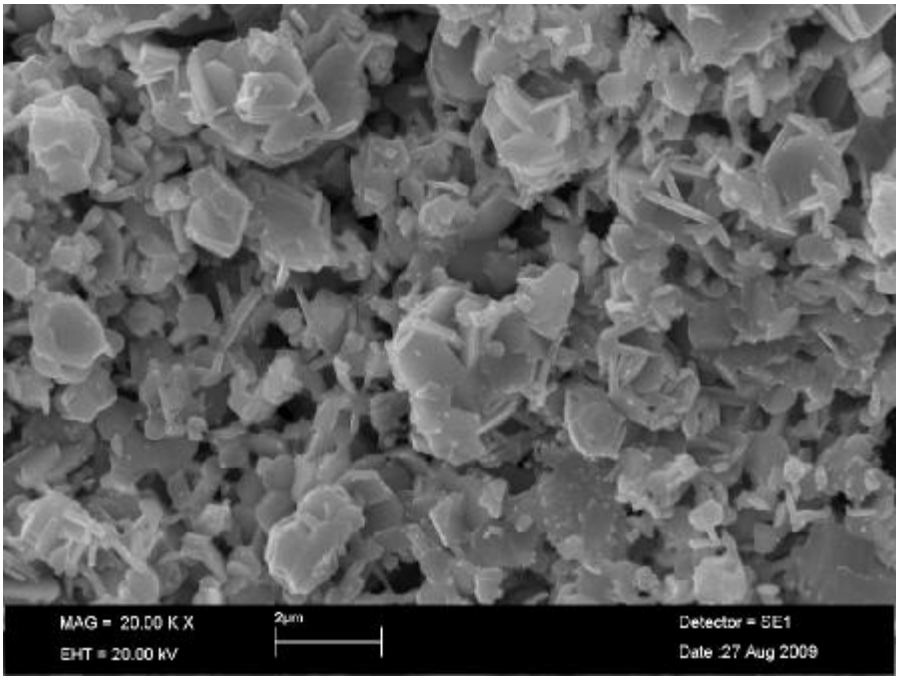
Şekil 4.33. $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_{0.3}O_y$ örneğinin SEM Fotoğrafı




a

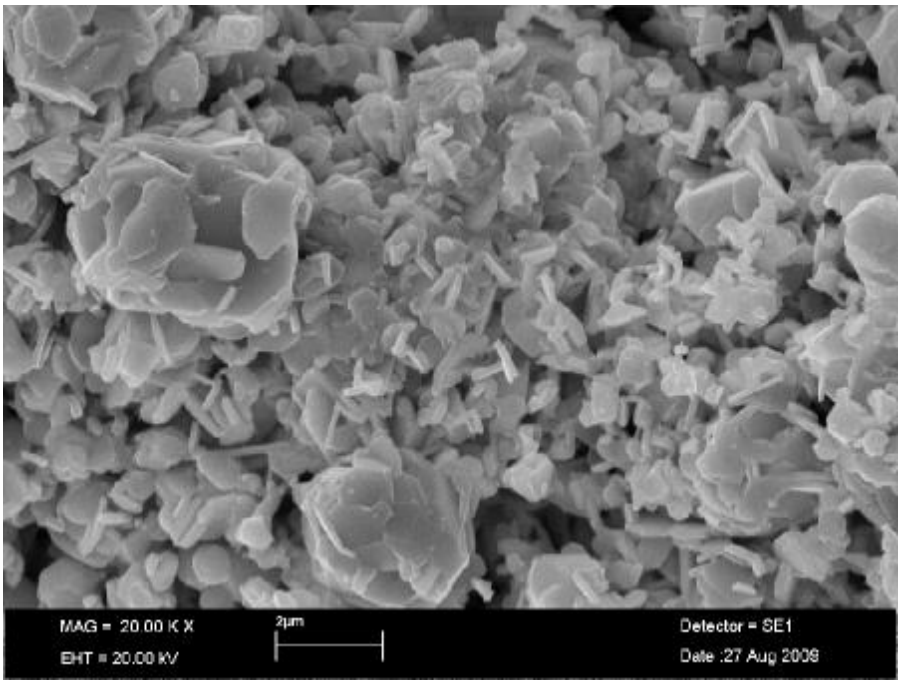



b

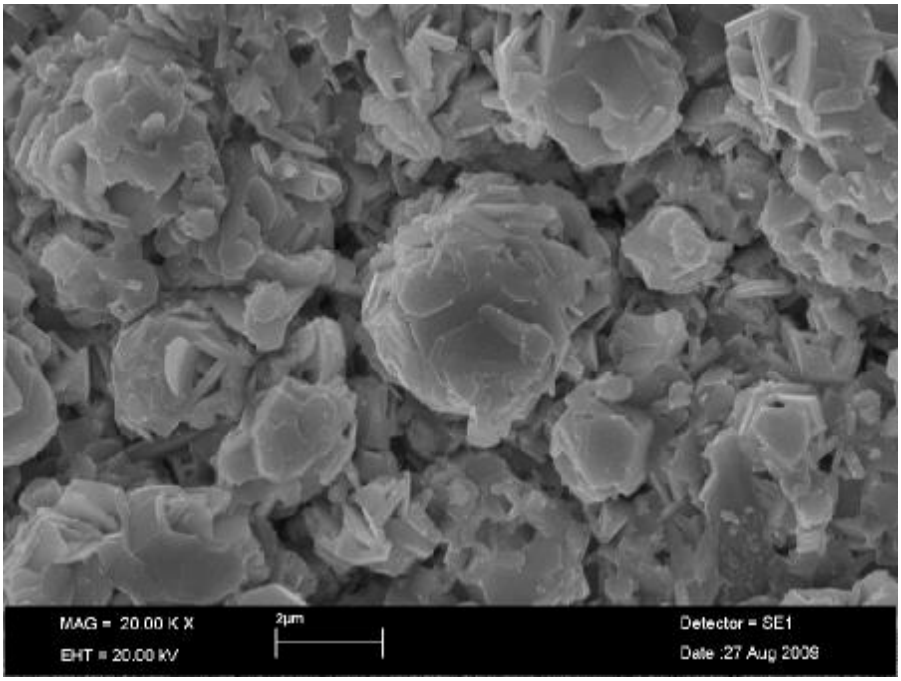



c

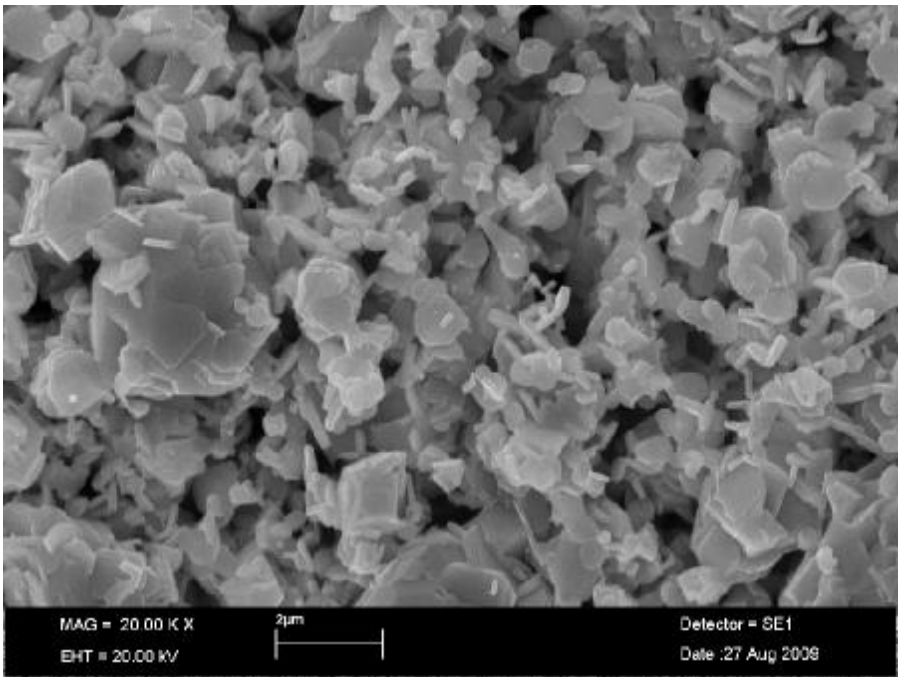
Şekil 4.34. $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_{0.4}O_y$ örneğinin SEM Fotoğrafı


MAG = 20.00 K X
EHT = 20.00 kV
2µm
Detector = SE1
Date :27 Aug 2009

a


MAG = 20.00 K X
EHT = 20.00 kV
2µm
Detector = SE1
Date :27 Aug 2009

b




c

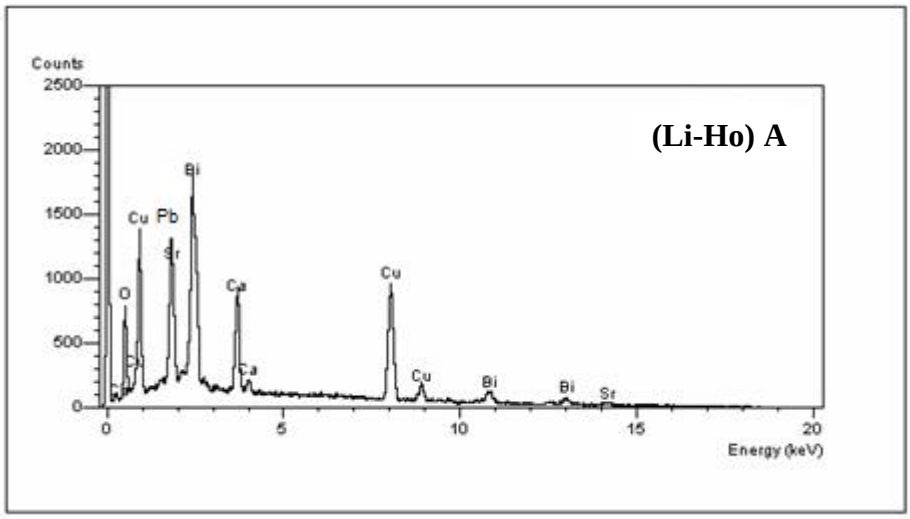
Şekil 4.35. $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_{0.5}O_y$ örneğinin SEM Fotoğrafı

### 4.7. $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_xO_y$ ($0.0 \leq x \leq 0.5$) örneklerine ait EDX Analizleri

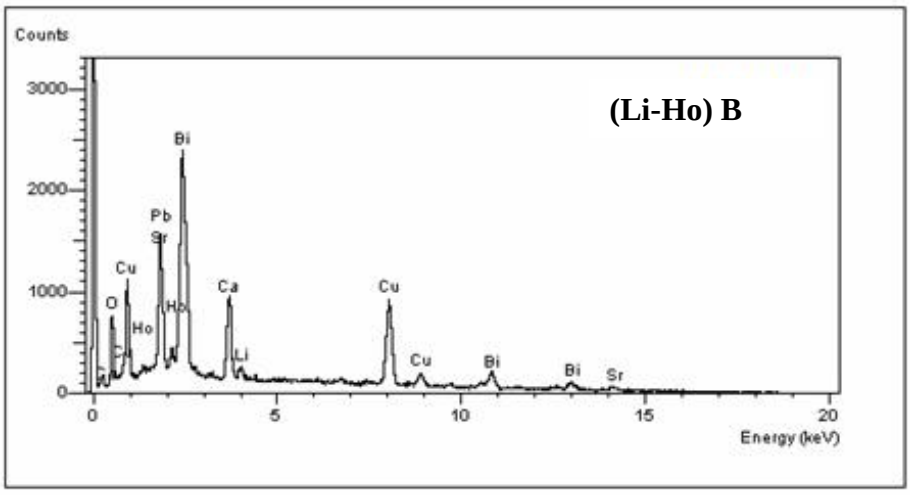
Şekil 4.36.-38.'de sırasıyla katkısız, en az katkılı ve en fazla katkılı $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_xO_y$ süperiletken örneklerinin EDX spektrumu gösterilmektedir. EDX analizleri 2 µm'lik bir noktaya odaklanılarak ve yaklaşık (50µm x 50µm)'lik bir alanın taranması ile gerçekleştirilmiştir. Ayrıca yaklaşık 2.5 µm'lik bir derinlikte yapılmıştır. Katkısız süperiletken örneği oluşturan tüm elementlerin yapıya katıldığı EDX spektrumunda açıkça görülmektedir. Lityum ve Holmiyum katkısı yapılan örneklerin farklı noktalarından yapılan analizleri $Ho^{3+}$ ve $Li^{+}$ elementlerinin beklenildiği gibi malzemenin her tarafına homojen bir biçimde dağıldığını göstermektedir. EDX analizinden elde edilen katkısız, en az ve en çok katkılı $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_xO_y$ süperiletken örneklerinin element ve atomik yüzdeleri Tablo 4.4.'de görülmektedir.

Tablo 4.4. $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_xO_y$ ($x$ =0.0,0.1,0.5) örnekleri için atomik ve element yüzdeleri

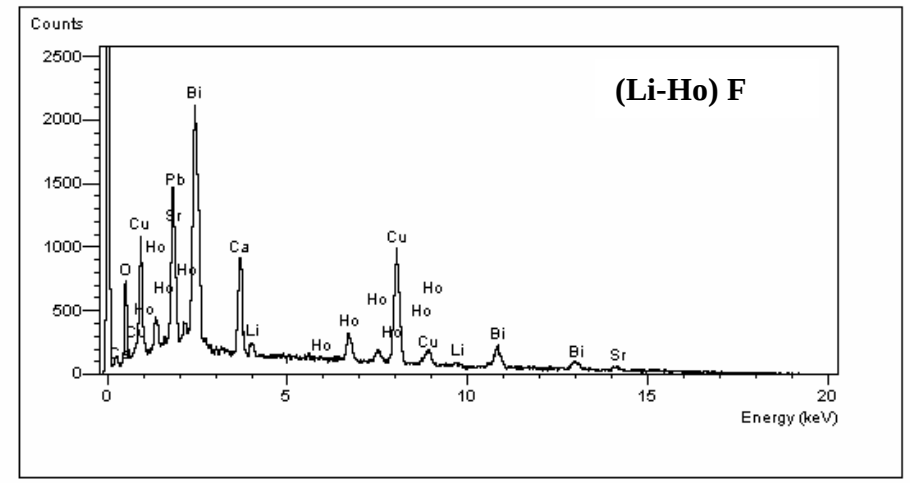
| ***Elementler*** | ***Element Yüzdesi*** | | | ***Atomik Yüzde*** | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | ***x* = 0.0** | ***x* = 0.1** | ***x* = 0.5** | ***x*= 0.0** | ***x* = 0.1** | ***x*=0.5** |
| **Bi** | 21.94 | 21.55 | 21.40 | 17.38 | 17.28 | 17.20 |
| **Pb** | 5.42 | 5.87 | 4.96 | 9.99 | 10.55 | 12.56 |
| **Sr** | 12.50 | 12.75 | 12.84 | 6.89 | 7.51 | 8.21 |
| **Ca** | 6.65 | 6.26 | 5.70 | 8.01 | 8.06 | 8.02 |
| **Cu** | 25.50 | 25.41 | 24.31 | 23.48 | 21.65 | 21.58 |
| **Li** | 0.0 | 0.13 | 0.87 | 0.0 | 0.45 | 0.94 |
| **Ho** | 0.0 | 1.27 | 5.62 | 0.0 | 0.40 | 1.29 |
| **O** | 27.99 | 26.76 | 24.30 | 34.25 | 34.10 | 30.20 |




Şekil 4.36. $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6O_y$ örneğinin EDX analizi




Şekil 4.37. $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_{0.1}O_y$ örneğinin EDX analizi




Şekil 4.38. $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_{0.5}O_y$ örneğinin EDX analizi

# 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

## 5.1. Sonuçlar

Bu çalışmada, BSCCO sisteminde $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_xO_y$ $(0.0 \leq x \leq 0.5)$ kompozisyonu Eritme-Döküm yöntemi kullanılarak elde edildi. Hazırlanan katkısız ve (Li-Ho) katkılı örneklerin DTA ölçümleri ile uygun sinterleme sıcaklığı ve sinterleme süresi araştırıldı. Süperiletken fazlar elde etmek için 850°C'de 100 saat boyunca tüm örnekler sinterlendi. Örneklerin ısıl işlem sürecinde kütle kayıpları TGA analizleri ile belirlendi. Örneklerin analizleri için X-ışınları difraktogramları (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ölçümleri, enerji dağılımlı x-ışını spektroskobisi (EDX) ve özdirenç ölçümleri yapıldı. Ayrıca özdirenç-sıcaklık ölçümlerinin sonuçları kullanılarak her bir örneğin aktivasyon enerjisi, hol sayısı, termoelektrik güç ve teorik $T_{c.offset}$ değerleri hesaplandı. Elde edilen deneysel sonuçlar yorumlandı.

## 5.2. $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_xO_y$ örneklerine ait DTA Analiz Sonuçları

Eritme-Döküm yöntemi kullanılarak elde edilen $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_xO_y$ $(0.0 \leq x \leq 0.5)$ örneklerinin sinterlenme süresinin ve sıcaklığının belirlenmesi için toz haline getirilen tabletlerin DTA analizleri yapıldı. Katkısız $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6O_y$ ve katkılı $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_xO_y$ örneklerinin DTA eğrilerinde 800-850°C civarında bir ekzotermik pik mevcut olduğu görüldü. Bu ekzotermik pik, örneğin dışarıya ısı verdiğini ve füzyon ısısının negatif olduğunu betimlemektedir. Bu nedenle DTA eğrilerinde görülen bu pik değeri esas alınarak örnekleri 850 °C′de sinterlendi.

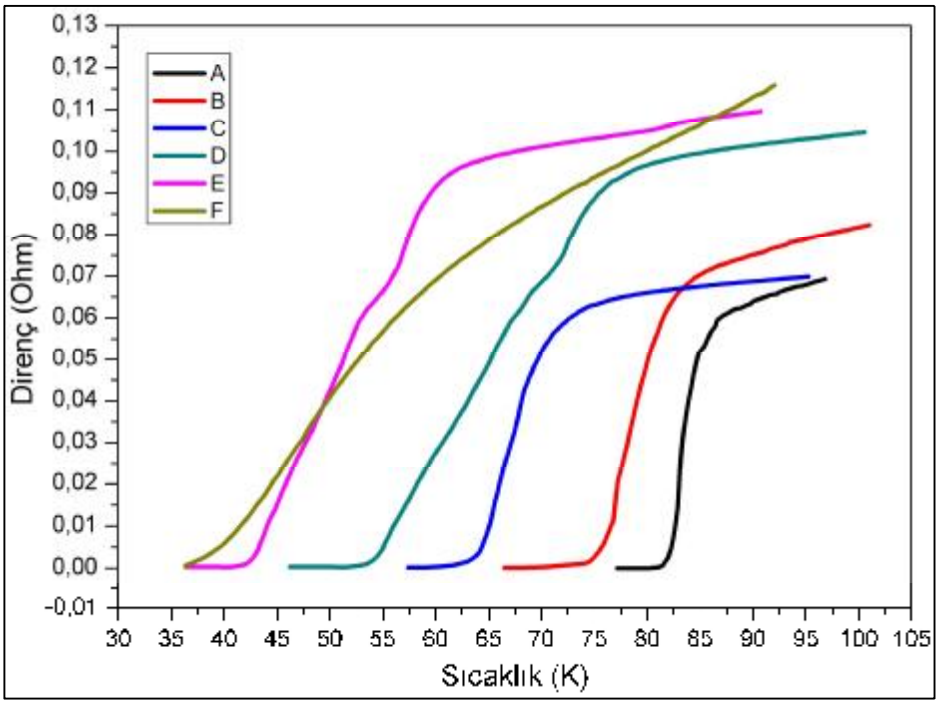
## 5.3. $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_xO_y$ örneklerine ait TGA Analiz Sonuçları

$Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_xO_y$ $(0.0 \leq x \leq 0.5)$ örneklerine uygulanan sıcaklık artışı ile kütlesinde meydana gelen değişimi gözlemek için $10°C/dak$ ısıtma hızında

TGA analizleri yapıldı. Tüm örneklerin TGA eğrilerinde belirgin bir sıcaklıktan sonra bir düşüş görüldü. Katkısız ve katkılı tüm örneklerin TGA eğrilerinden yaklaşık olarak 1000℃'den sonra kütle kaybının başladığı söylenebilinir. Bu sıcaklık değerinin üzerindeki sıcaklıklarda örneklerin kütlesinde sürekli olarak bir azalma mevcuttur.

### 5.4. $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_xO_y$ örneklerine ait ρ-T Analizi Sonuçları

Eritme-Döküm yöntemi ile hazırlanan 850℃'de 100 saat sinterlenen katkısız ve katkılı $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_xO_y$ $(0.0 \le x \le 0.5)$ örneklerinin iletkenlik analizleri sıcaklığın bir fonksiyonu olarak dc standart dört nokta yöntemi kullanılarak özdirencinin ölçülmesi ile yapıldı. (Li-Ho) katkı miktarının artışı ile tüm örneklerin $T_{c.onset}$ ve $T_{c.offset}$ değerlerinde azalış olduğu Şekil 5.1.'deki eğrilerde görmek mümkündür. Ölçümler sonucunda (Li-Ho) katkısının iletkenlik özellikleri olumsuz yönde etkilediği anlaşılmıştır. Bu olumsuzluğa yapıdaki yetersiz difüzyonun neden olmuş olabileceği düşünülmektedir. Artan (Li-Ho) katkısı ile teorik bağıntı kullanılarak tüm örneklerin $T_{c.offset}$ değerleri sırasıyla 107.5, 69.42, 62.75, 58.70, 55.78 ve 53.52 K olarak bulundu. Sonuç olarak, deneysel olarak elde edilen değerler ile teorik olarak hesaplanan bazı değerlerin birbirine yakın bazılarının ise oldukça farklı olduğu görüldü. Özdirenç-Sıcaklık ölçümlerinin verilerinden yararlanılarak tüm örneklerin hol sayısı, katkı miktarının artması ile birlikte azalmaktadır. Hol sayısındaki azalmanın nedeninin süperiletkenliğe geçiş sıcaklığı ve sıfır özdirencin ölçüldüğü sıcaklık değerinin artan katkı oranı ile azalması olduğu söylenilebilir. Ayrıca termoelektrik gücün artan katkı miktarı ile arttığı yapılan hesaplamalar ile görüldü.




Şekil 5.1. $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_xO_y$ örneklerine ait ρ-T eğrileri

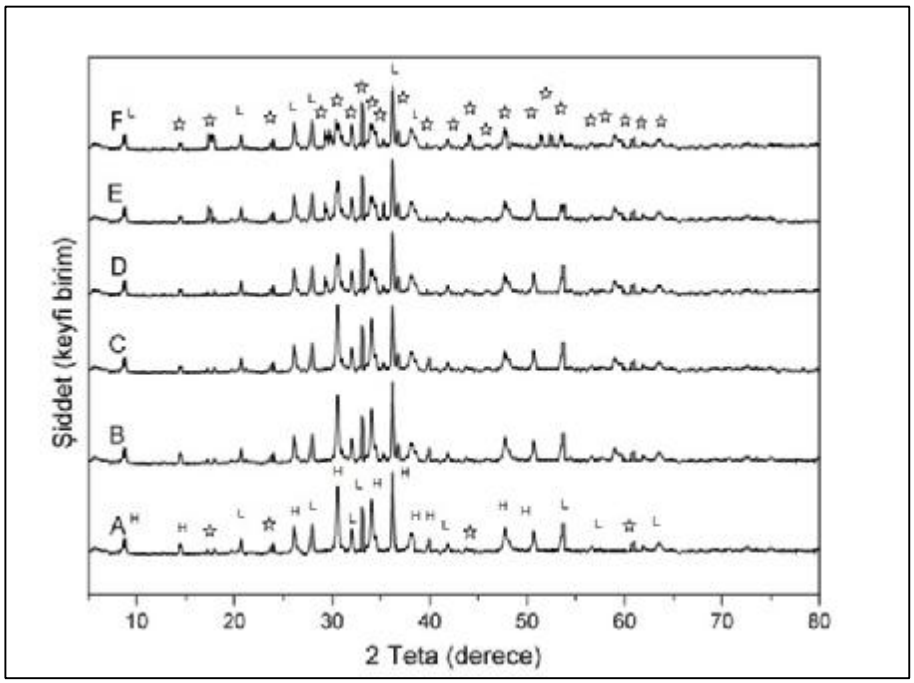
### 5.5. $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_xO_y$ ($0.0 \leq x \leq 0.5$) örneklerine ait Aktivasyon Enerjisinin Hesabı

Örneklerin aktivasyon enerjileri Arhenius bağıntısı kullanılarak bağıntısı kullanılarak sırasıyla 0.578632 eV, 0.43507233 eV,0.220595 eV, 0.046876 eV, 0,037837 eV ve 0.220595 eV olarak hesaplandı. Artan (Li-Ho) katkısı süperiletken örneklerin süperiletkenliğe geçiş aralığını arttırmakta ve geçiş aralığının artması süperiletken örneklerin aktivasyon enerjisinin azalmasına neden olmaktadır.

### 5.6. $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_xO_y$ örneklerinin XRD Analizi Sonuçları

Eritme-Döküm yöntemiyle hazırlanan 850°C'de 100 saat sinterlenen $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_xO_y$ $(0.0 \leq x \leq 0.5)$ kompozisyonlu örneklerin sahip olduğu fazları belirlemek için, oda sıcaklığında x-ışını kırınım analizi yapıldı. Analizler sonucunda örneklerin XRD desenleri Şekil 5.2.'de görülmektedir. Analizler sonucunda, örneklerin kristal yapısının tetragonal olduğu bildirildi. Ayrıca örneklerin

*a* ve *b* eksen uzunlukları artan katkı miktarı ile arttığı ve *c* eksen uzunluğunun ise azaldığı yapılan hesaplamalar sonucunda görüldü. Debye-Scherrer eşitliği kullanılarak örneklerin tanecik boyutlarının katkılama miktarındaki artışla orantılı olmasa da 4.647-7.558 Å aralığında değişen değerler aldığı ve katkısız örneğin yapısında bulunan yüksek sıcaklık fazlarının sayısının artan katkı oranı ile azalmakta ve yerini düşük sıcaklık fazları ve safsızlık fazları aldığı görüldü. Özetle (Li-Ho) katkısı süperiletkenlik özellikleri olumsuz yönde etkilemektedir.




Şekil 5.2. $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_xO_y$ örneklerine ait XRD desenleri

### 5.7. $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_xO_y$ örneklerinin SEM Analizi Sonuçları

$Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_xO_y$ $(0.0 \le x \le 0.5)$ süperiletken örneklerinin her biri için farklı üç bölgeden alınan SEM fotoğrafları Bölüm 4'de verilmiştir. Katkısız $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6O_y$ örneği daha homojen, az miktarda poroziteye sahip aynı zamanda yapraksı biçimde yapı içermektedir. Katkılı $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_xO_y$ örneklerinde homojenliğin biraz bozulduğu, bazı tanelerin küçüldüğü ve iğnemsi yapıların kısalıp inceldiği, porozitenin çoğaldığı ve süperiletken tanelerin

birbirlerinden koptuğu görülmektedir. Sonuç olarak, $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_xO_y$ ($0.0 \leq x \leq 0.5$) kompozisyonundaki (Li-Ho) katkı miktarının artması sonucunda bu örneklerin süperiletkenlik özelliklerinin bozulmaya başladığı anlaşılmıştır. Bu katkı miktarının artışının devamında ise yapının ve süperiletkenlik özelliklerin daha da bozulacağı fikri beklenmektedir.

### 5.8. Öneriler

Bu tez kapsamında yapılan çalışmada Eritme-Döküm Yöntemi ile hazırlanan $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_xO_y$ $(0.0 \leq x \leq 0.5)$ süperiletken örneklerinin DTA, TGA, XRD, SEM, EDX Analizleri ve Özdirenç-Sıcaklık Ölçümleri yapıldı. Yapılan bu analiz ve ölçümler ile örneklerin yapısal özellikleri, geçiş sıcaklığı ve tanecik büyüklükleri belirlenebildi. Ayrıca Özdirenç-Sıcaklık ölçümlerinden alınan verilerin kullanılması ile örneklerin aktivasyon enerjileri, hol sayısı, termoelektrik güç ve teorik $T_{c.offset}$ değerleri hesaplandı.

Örnekler üzerinde yapılan çalışmalara ek olarak ileri bir çalışma olarak $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_xO_y$ $(0.0 \leq x \leq 0.5)$ süperiletken örneklerin Geçirmeli Elektron Mikroskobu (TEM) Analizi, ac-Duygunluk ölçümü, dc-duygunluk Ölçümü ve Kritik Akım Yoğunluğu Ölçümü gibi analiz ve ölçümler yapılabilir. Ayrıca bu tez çalışması sürecinde hazırlamış olduğumuz $Bi_2Pb_{0.5}Sr_2Ca_4Cu_6(Li\text{-}Ho)_xO_y$ $(0.0 \leq x \leq 0.5)$ süperiletken örneklerimizin Hall Olayı yardımı ile taşıyıcı konsantrasyonu, termal iletkenliği, sertlik ve genleşme gibi nicelikleri araştırılabilir.

**KAYNAKLAR**


ABRIKOSOV,A.A., 1957. Magnetic Properties Of Superconductors Of The Second Group.Sov. Phys. JETP, 5(6):1174-1182.

ADIGÜZEL, H.İ., 1995. Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi.

AKSAN, M.A., YAKINCI, M. E., and BALCI, Y., 2000. Supercond.Sci. Technol.,13:955-963.

AKSAN, M.A.,1998. Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi.

ALJAAFARI,A.,SEDKY,A.,AL-SAWALHA,A.,2008.Impact Of $Bi_2O_3$ Addition On The Normal State Of $Bi_{3.4}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{1.3-x}RE_xCu_2O_y$ Ceramics. Journal Of Physics And Chemistry Of Solids 69,p.2919-2923.

ANNET,J.F.,2003.Superconductivty, Superfluids and Condesates. Oxford University Press University of Bristol, 138p.

BALCI,Y.,CEYLAN, M., and YAKINCI M. E., 2001. II. Ulusal Yüksek Sıcaklık Süperiletkenler Sempozyumu, 10: 52-55.

BALCI, Y.,1997. Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi.

BARDEEN, J., COOPER, L. N., ve SCHRIEFFER, J. R., 1957. Phys. Rev.108 1175

BEDNORZ, J.G.,MULLER, K.A., 1986. Possible High Tc Superconductivity In The Ba-La-Cu-O System. Zeitschrift Für Physik B, 64:189.

BİLGİLİ,O., SELAMET,Y., KOCABAŞ,K., 2008. Effects Of Li Substitution in Bi-2223 Superconductors. J. Supercond. Nov. Mag.,21:439-449p.

BIJU, A., SYAMAPRASAD ,U., RAO,A., XU,J.G.,SIVAKUMAR,K.M.,KUO,Y.K. 2007.Structural And Transport Properties Of Nd Doped (Bi-Pb)-2212. Physica C ,466:69-75p.

BIJU,A.,ALOYSIUS,R.P.,SYAMAPRASAD ,U., 2007. Structural And Superconducting Properties Of Bi1.7Pb0.4Sr2-xYbxCa1.1Cu2.1Oy System. Meterials Letters ;61:648-654p.

BIJU, A., SYAMAPRASAD ,U., RAO,A., XU,J.G.,SIVAKUMAR,K.M.,KUO,Y.K. 2006. Structural And Superconducting Properties Of Bi1.7Pb0.4Sr2-xGdxCa1.1Cu2.1Oy System. Physica C ,449:109-115p.

BULUN, G., 2010. Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi.

COŞKUN, A., EKİCİBİL, A., ÖZÇELİK B., and KIYMAÇ, K., 2005.Chinese Journal of Physics ,42( 1).

COŞKUN A., 2002.Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi.

COŞKUN,A., 2004.Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi.

COŞKUN,A., EKİCİBİL, A., ÖZÇELİK, B., 2002. Chin.Phys.Lett, 9(12):1863.

COŞKUN, A.,EKİCİBİL, A., ÖZÇELİK, B., KIYMAÇ, K., 2004.Chin.Phys.Lett, 21(10) :2041

DEMİRDİŞ, S., 2008. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi.

DENİZ,C.,TEPE, M., ABUKAY, D., 2001.II. Ulusal Yüksek Sıcaklık Süperiletkenler Sempozyumu, 23:106-108.

EKİCİBİL A., 2002.Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi.

EKİCİBİL,A., ÇOŞKUN, A., ÖZÇELİK, B., and KIYMAÇ, K., 2005.Journal Of Low Temperature Physics,140(112).

EKİCİBİL,A.,COŞKUN,A.,ÖZÇELİK,B., and KIYMAÇ,K.,2005. The Magnetic And Eletrical Properties Of Rare-Earth $Sm^{3+}$ Substituted $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{2-x}Sm_xCu_3O_{12}$ System. Modern Physics Letters B,19(6).

GAZDA, M. and WINIORSKI,A.,2005. XPS and XRD Studies Of Early Stages Of Cristallisation Process In $(Bi\text{-}Pb)_4Sr3Ca3Cu4Ox$ Glass Ceramic. Physica C:Superconductivity, 432(1-2):35-42.

GUL,I.H., REHMAN, M.A., ALİ, M., MAQSOOD, A., 2005. Physica C, 432:71-80.

GUPTA,R.P.,1990.Physica C,171

HAKEN,B.T.,ECK,H.J.N.V., and KATE,H..H.J.,T.,2000.A New Experimental Method to Determine The Local Critical Current Density in High-Temperature Superconducting Tapes.Physica C,334:163-167.

HAZEN,R.M., PRENITT,C.T. ,ANGEL,R.J., ROSS,N.L., FÝNGER,L.W., NADIACAS,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., And CHU,C.W., 1988. Superconductivity in the very high BiSrCaCuO System and Phase ıdentification.Phy. Rev. Letters,60:1174-1177.

HORIUCHI, S., SHODA, K., WU, X. J., NOZOKI, H. And TOSUTSUMI, M., 1989. Phase Transition İn Bi-Based Superconductivity Oxides Examined By HRTm.Physica C ,168: 205-217.

KANDYEL, E., 2003. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 64(5):731-739.

KHAN,M.,N., KAYANİ, A.,N., and HAQ.A.,U., 1997.Physica C 282-287:869-870.

KHALIL, S.M., 2007. Influence Of Alkaline Metal $Li^{+1}$ İntercalation On The Excess Conductivity, Thermopower And Hardness Of BSCCO Pellets. Physica B, 391:130-135p.

KILIÇ, S., 2008. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi.

KITTEL, C., 1996. Katıhal Fiziğine Giriş,(çev.B. Karaoğlu), Bilgi Tek Yayıncılık,İstanbul,434s.

KOÇAN, M., ŞAKİROĞLU.,S., KOCABAŞ, K., ERCAN, İ., 2001, II. Ulusal Yüksek Sıcaklık Süperiletkenler Sempozyumu, 14:67-71.

KOROLAY,H., CEYLAN, M., YILMAZ,H., 2003. The Crystal Growth Kinetics Of Bi2Sr2CaCuOx Glass Ceramics. Journal Of Metarials Processing Technology 141, 243-250p.

KOROLAY,H.,2007.Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi.

KOMATSU, T., ve NAKAKURA, M., 1993. J. Non-Cryst. SolIds,

KOMATSU, T., ve SATO, R., 1993. J. Am. Ceram. Soc. 76, 2795

KU, H.C. AND YANG, H.D.,1987.MRS ANACHIM SYMP,177

KYODOI ,K., YASUYAMA ,S., SONADA,A. AND OHYOSHI,A., 1991. Doping Effects Of Metalic Elements On The Superconductivity İn The Bi(Pb)SrCaCuO System. Jpn. J. Of Appl. Phys., 30:2481-2482p.

LONDON,F., and LONDON ,H., 1935.Proc.Rroy.Soc.London, A149,72.

LONG,N.J.,2008.Model For the Angular Dependence Of Critical Currents in Technical Superconductors.Supercond.Sci.Technol,21(025007).

MC MILLIAN ,P.W., 1979. Glass Ceramics, Academic Press, New York, 1-229p.

MEADA,H.,TANAKA,Y.,FUKURTAMİ,Y. And ASONO,T.,1988.High-Tc Oxide Superconductor Without A Rare Earth Element.Jpn.J.Of Appl. Phys. 27: 209-211.

MEISSNER, W., ve OCHSENFELD, R., 1933. NaturwIsschaften, 21787

MEMON,A., and TANNER, D.B., 2004, International Journal of Infrared And Milimeter Waves, 25 (10).

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

MORSY, M.A. SEKKİNA., HOSNY A El-DALY VE KHALED M ELSABAWY., 2004, Supercond. Sci. Techonol. 17, 93-97.

NAGAMATSU, J., NAKAGOWA, N., MURANOKA, T., ZENITONI, Y. And AKIMIITSU, J., 2001. Superconductivity at 39 K in Magnesium Diboride.Nature, 410:63-64

NAKAMURA, Y., KIMURA, T., YAKAMICHI, Y., WATANABE, I., PENNEY, T., SHAFER, M.W., and OlSON, B.L., 1987.Correlation of Tc With Hole Concentration in $La_{2-x}Sr_xCuO_{4-y}$ Superconductors. Physical Review B, 36:4047.

NANDA KİSHORE, K., SATYAVATHİ, S., HARİ BABU, V., and PENA, O., 1996, Metarials Science and Engineering,B38, 267-271.

NEZİR, S.,ÇELEBİ, S., ALTUNBAŞ, M., 2000.Journal of Alloys and Compounds, 302:235-238p.

OGUN, S.E., OZKAN, H., GASANLY, N.M., 2003. Effects Of Li Addition On The Properties Of Bi- Based Superconductors.IEEE Transactions On Applied Superconductivity, Vol.13,No.2., June,3158-3160p.

ÖZKURT ,B., 2007. Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi

PARINOV, J .A., 2007. Microstructure And Properties Of High-Temperature Superconductors. Springer, Russia,588p.

ROSE-INNES,A.C.,RHODERICK, E.H.,1978, Introduction To Superconductivity, Pergamon Press Ltd.,Germany,233 p.

SARUN, P.M., VINU, S., SHABNA, R., BIJU, A., SYAMAPRASAD,U., 2009. Properties Of Superconducting, Polycrystalline Dysprosium- Doped Bi1.6Pb0.5Sr2-xDyxCa1.1Cu2.1O8+& ($0 \leq x \leq 0.5$), Metarials Research Bullutin 44:1017-1021p.

SATO, R., AND KOMATSU, T., 1993. J. Non-Cryst. SolIds, 152, 150, 1993. Non-CrystallIne SolIds, 152 , 1995. J. Non-Cryst. SolIds, 181, 64.

SATYAVATHİ, S., NANDA KİSHORE, K., HARİ BABU, V., and PENA, O., 1996.Supercond. Sci. Techonol., 9:93-98.

SEDKY, A., 2008. On The Influence Of Rare –Earth Substitution For Ca In Bi(Pb) :2212 Superconducting System. Physica C ,468:1041-1046p.

SHEAHEN,T.,P.,1994. Introduction to High-Temperature Superconductivity. Plenium Pres,New York, 580p.

SHABNA,R.,. SARUN, P.M., VİNU, S.,SYAMAPRASAD, U.,2009. Structural And Electrical Properties Of Bi1.7Pb0.4Sr2−*x*Ho*x*Ca1.1Cu2.1O8+& System Across The Metal To İnsulator Transition.

SINGH, S., 1998.Physica C, 294:249-256,

SUBRAMANIAN, M.A., TORARDI, C.C., CALABRESE J.C., GOPALAKRISHNON,J., MORRISSEYK.J., ASKEW J.R.,FLIPPER, R.B. CHOWDHRY U. And SCEIGHT A.W., 1998. Science, 239:1015p.

SÝKOROVÁ,L.D., SMRČKOVÁ,O., JAKEŠ, V., 2004. Effects Of Doping On Properties Of Bi-based Suoerconductors. Phys. State Sol.(c)1,No.7,1952-1956p.

TARASCON, M. J., and LE PAGE, Y., 1988. Phys. Rev. B, 37- 38.

TERZİOĞLU, C., AYDIN, H., ÖZTÜRK ,O., BEKİROĞLU,E., BELENLİ, İ., 2008 The Influence Of Gd Addition On Microstructure And Transport Properties Of Bi-2223. Physica B 403, 3354-3359p.

TILLEY,D.R., and TILLEY, J.,1986. Superfluidity and Supercunductivity,University of Sussex Press,Sussex,429p.

YANMAZ, E., MUTLU, I.H., NEZİR, S., ALTUNBAŞ, M., 1996.Journal of Alloys and Compounds, 239:142-146.

YILMAZLAR, M. ve YANMAZ, E., 2001. II Ulusal Yüksek Süperiletkenler Sempozyumu, 20:91-96.

YILMAZLAR,M., 2002.Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi.

ZAN ,R., EKİCİBİL ,A., KIYMAÇ, K., 2009. Electrical Transport Properties, TEP And Thermal Conductivity Measurements Of Tb-Substituted BSCCO Superconductor Bi1.7Pb0.3-xTbxSr2Ca3Cu4Oy. Journal Of Optoelectronics And Advanced Metarial- Symposta, Vol. 1,No.3, 467-470p.

ZAN ,R., EKİCİBİL ,A., KIYMAÇ, K., 2009. Structural Characterization And Superconductivity In Bi1.7Pb0.3-xTbxSr2Ca3Cu4Oy. The Influence Of Tb-Doping. Journal Of Optoelectronics And Advanced Metarial-Symposta, Vol. 1,No.3, 348-355p.

ZAN ,R., EKİCİBİL ,A., KIYMAÇ, K., COŞKUN, A., TAŞARKUYU, E.,2009. Atomic Force Microscopy Study On Bi1.7Pb0.3-xTbxSr2Ca3Cu4O12+y. Journal Of Optoelectronics And Advanced Metarial- Symposta, Vol. 1,No.3, 471-475p.

ZAN,R., 2006.Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi.

ZHANG,L.,LIU,J.Z.,and SHELTON,R.N.,1998.Critical Current Density of Four $CuO_2$-Layer $TlBa_2Ca_3Cu_4O_{11+\delta}$ Single Crystals.Supercond.Sci.Technol.,11:1045-1048.

ZHANG,Y.J.,QİN,M.,J. and ONG,C.K.,2001,Vortex Dynamics of $(Bi,Pb)_2Sr_2Ca_2Cu_3O_y$ Silver-Sheated Tape by Ac Succeptibility Measurements,Physica C,356:6-52.

ZHAO,Z.,W.,Lİ,S.L.,WEN,H.,H. and Lİ,X.G.,2003,Dimensional Crossover of Dynamics Induced by Gd Substitution on Bi2212 Single Crystals.Physica C, 391:169-177.

ZHU, W., 1991. Matt. Lett., 12, 191

## ÖZGEÇMİŞ

1 Temmuz 1982 yılında Karataş/Adana'da doğdu. 2001 yılında Hacı Ahmet Atıl Lisesinden mezun oldu. 2002 yılında Çukurova Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesinin Fizik bölümünü kazandı. Eylül 2006'da Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında Yüksek Lisans eğitimime başladı. 2006-2007 Eğitim- Öğretim yılında bir yıl süre ile Yabancı Diller Merkezinde Hazırlık eğitimi aldı. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünün 2009-Eylül ayında açmış olduğu Araştırma Görevlisi kadrosunu kazandı ve halen aynı yerde görevine devam etmektedir.