

DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**(Bi, Pb)-2223 SÜPERİLETKEN SERAMİKLERİN
YAPISAL ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE NANO-SnO₂
PARÇACIKLARININ ETKİSİ**

Şeyda YAVUZ

Ağustos, 2015
İZMİR

**(Bi, Pb)-2223 SÜPERİLETKEN SERAMİKLERİN
YAPISAL ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE NANO-SnO₂
PARÇACIKLARININ ETKİSİ**

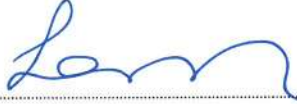
**Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Yüksek Lisans Tezi
Fizik Anabilim Dalı**

Şeyda YAVUZ

**Ağustos, 2015
İZMİR**

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

ŞEYDA YAVUZ, tarafından PROF. DR. KEMAL KOCABAŞ yönetiminde hazırlanan “(Bi, Pb)-2223 SÜPERİLETKEN SERAMİKLERİN YAPISAL ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE NANO-SnO₂ PARÇACIKLARININ ETKİSİ” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.



Prof. Dr. Kemal KOCABAŞ

Yönetici



Yrd. Doç. Dr. Muhittin AYĞÜN

Jüri Üyesi



Yrd. Doç. Dr. Gökem Oylumluoğlu

Jüri Üyesi



Prof. Dr. Ayşe OKUR

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmam süresince her türlü bilgi, görüş ve yardımlarını esirgemeyen, hem akademik ortamda gelişmeye katkıda bulunan hem de hayata farklı pencerelerden bakabilmemi sağlayan değerli danışman hocam Prof. Dr. Kemal KOCABAŞ' a teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Yine çalışmalarım sırasında değerli bilgi birikimini ve deneyimlerini sabırla aktaran, güler yüzünü hiçbir zaman eksik etmeyen sevgili hocam Uzm. Dr. Özlem BİLGİLİ' ye en içten teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım sürecinde her zaman yanımda olan ve desteklerini esirgemeyen değerli grup arkadaşlarım Tuğba ÇÖRDÜK' e ve Ufuk YILMAZ' a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak bu süreçte maddi ve manevi olarak her zaman yanımda olan babam Mustafa YAVUZ' a, annem Bircan YAVUZ' a, ablam ve eşi Naime-Arif ALPASLAN' a ve kardeşim Tevfik YAVUZ' a teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Şeyda YAVUZ

(Bi, Pb)-2223 SÜPERİLETKEN SERAMİKLERİN YAPISAL ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE NANO-SnO₂ PARÇACIKLARININ ETKİSİ

ÖZ

Bu çalışmada, nano-kalay dioksit katkılı Bi_{1,7-x}Pb_{0,3}Sn_xSr₂Ca₂Cu₃O_y süperiletken örnekler katıhal reaksiyon yöntemiyle hazırlanmıştır. Örneklerin sırasıyla mikroyapı incelemesi, yüzey morfoloji analizi taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak gerçekleştirilmiştir, faz oluşumu ve hacim kesri x-ışını toz kırınım (XRD) ölçümleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Kalay dioksit katkılı örneklerin kritik sıcaklığı (T_c) ac alınganlık sistemi ile bulunmuştur.

Örneklerin başlangıç kritik sıcaklığı sırasıyla 108,559 K, 109,985 K, 101,281 K, 101,670 K ve 92,676 K' dir. Alınganlık ölçümleri, x eşittir 0,05 kalay dioksit nano-parçacık katkılı örneğe kadar kritik sıcaklığın arttığını ve kalay dioksit nano-parçacık katkılamanın artışıyla kritik sıcaklığın azaldığını göstermiştir. Katkisız örnekten katkılı örneklerle doğru tabakalaşmış yapıların yerini daha düzensiz yapıların yer aldığı SEM görüntülerinden gözlenmiştir.

XRD desenlerinden süperiletken örneklerin çoklu faza sahip olduğu gösterilmiştir. Bütün örneklerin yoğunluk değerleri Arşimet metoduyla hesaplanmıştır. BSCCO sisteminin literatürde verilen teorik yoğunluğu 6,3 gram bölü santimetre küptür. Bu çalışmadaki örneklerin yoğunluk değerleri gözenekli yapıları nedeniyle 5,2006, 5,3438, 5,3056, 5,2802 ve 5,2324 gram bölü santimetre küp olarak belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Süperiletkenlik, BPSCCO, nano-kalay dioksit katkısı.

EFFECT OF NANO-SnO₂ PARTICLES ON STRUCTURAL PROPERTIES OF (Bi, Pb)-2223 SUPERCONDUCTING CERAMICS

ABSTRACT

In this work, superconducting samples of Bi_{1.7-x}Pb_{0.3}Sn_xSr₂Ca₂Cu₃O_y added by nano-tin dioxide were prepared by conventional solid-state reaction method. The phase formation and volume fraction were characterized using X-ray powder diffraction (XRD) measurements, the microstructure examination, surface morphology analyses of the samples were carried out using scanning electron microscope (SEM), respectively. The critical temperature (T_c) of tin dioxide doped samples were determined with ac susceptibility system.

Onset temperatures of samples are 108.559 K, 109.985 K, 101.281 K, 101.670 K and 92.676 K respectively. AC susceptibility measurements were shown that the critical temperature increased up to tin dioxide nano-particles doped sample x equals 0.05 and decreased with increasing tin dioxide nano-particles addition. It was observed from SEM micrographs that plate-like structures have been replaced by more disordered structures to doped samples from undoped sample.

It was shown from XRD patterns that superconducting samples have multi-phases. The density values of all the samples were calculated with the Archimedes method. In the literature, the theoretical density of BSCCO system is 6.3 grams per cubic centimeter. The density values of samples in this work because of the porous structure were determined to be 5.2006, 5.3438, 5.3056, 5.2802 and 5.2324 grams per cubic centimeter.

Keywords: Superconductivity, BPSCCO, nano-tin dioxide substitution.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZ	iv
ABSTRACT.....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	viii
TABLolar LİSTESİ.....	x

BÖLÜM BİR - GİRİŞ..... 1

1.1 Süperiletkenliğe Giriş	1
1.2 Süperiletkenliğin Temel Parametreleri	4
1.2.1 Mükemmel İletkenlik	4
1.2.2 Kritik Sıcaklık	4
1.2.3 Meissner Etkisi.....	5
1.2.4 Kritik Manyetik Alan	6
1.2.5 Kritik Akım ve Kritik Akım Yoğunluğu.....	7
1.2.6 Nüfuz Derinliği	8
1.2.7 Eşyuyum Uzunluğu	9

BÖLÜM İKİ - SÜPERİLETKENLİK TEORİLERİ..... 10

2.1 London Teorisi	10
2.2 Ginzburg - Landau Teorisi	11
2.3 BCS Teorisi.....	13

BÖLÜM ÜÇ - YÜKSEK SICAKLIK SÜPERİLETKENLERİ 16

3.1 Yüksek Sıcaklık Süperiletkenlerine Giriş	16
3.2 Bizmut Tabanlı Yüksek Sıcaklık Süperiletkenleri	18
3.2.1 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+y}$ (n=1) Bileşiğinin Yapısı	19
3.2.2 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ (n=2) Bileşiğinin Yapısı	20

3.2.3 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ (n=3) Bileşiminin Yapısı.....	21
3.3 Bizmut Tabanlı Yüksek Sıcaklık Süperiletkenlerine Katkılamanın Etkileri ...	21
BÖLÜM DÖRT - DENEYSEL YÖNTEMLER.....	25
4.1 Süperiletken Malzeme Hazırlama Yöntemleri.....	25
4.1.1 Katıhal Reaksiyon Yöntemi	25
4.2 Örneklerin Hazırlanması	26
BÖLÜM BEŞ - DENEYSEL SONUÇLAR.....	29
5.1 AC Manyetik Alınganlık Sonuçları	29
5.2 XRD Ölçüm Sonuçları	33
5.3 SEM Sonuçları	36
5.4 Yoğunluk Ölçüm Sonuçları	39
BÖLÜM ALTI - SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	42
KAYNAKLAR	45

ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 1.1 Civanın direncinin sıcaklığa bağlı değişimi.....	1
Şekil 1.2 Süperiletkenliğin tarihsel gelişimi	3
Şekil 1.3 Süperiletken durum ve süperiletken olmayan durum için öz direnç-sıcaklık grafiği	5
Şekil 1.4 Süperiletken bir malzemenin direncinin sıcaklığa bağlı değişimi	5
Şekil 1.5 Normal durum ve süperiletken durum (Meissner etkisi)	6
Şekil 1.6 Kritik manyetik alanın sıcaklıkla değişimi	7
Şekil 1.7 Kritik yüzey faz diyagramı	8
Şekil 1.8 Uygulanan manyetik alanın süperiletken içine nüfuz etmesi	9
Şekil 2.1 Cooper çiftinin şematik gösterimi.....	14
Şekil 2.2 Elektron-fonon etkileşiminden kaynaklanan Cooper çifti oluşumu	15
Şekil 3.1 Perovskit kristalin örgü yapısı	17
Şekil 3.2 Bizmut tabanlı süperiletkenlerin birim hücre yapılarının şematik gösterimi	19
Şekil 3.3 Bi-2201 fazının kristal yapısı.....	20
Şekil 3.4 Bi-2212 fazının kristal yapısı.....	20
Şekil 3.5 Bi-2223 fazının kristal yapısı.....	21
Şekil 3.6 SnO ₂ bileşiğinin kristal yapısı.....	23
Şekil 4.1 Örnek hazırlama sırasında kullanılan ölçüm aletleri ve cihazlar	28
Şekil 5.1 Sn0 (Bi _{1.7} Pb _{0.3} Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _y) örneği için ac manyetik alınganlık-sıcaklık grafiği	30
Şekil 5.2 Sn1 (Bi _{1.65} Pb _{0.3} Sn _{0.05} Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _y) örneği için ac manyetik alınganlık-sıcaklık grafiği	31
Şekil 5.3 Sn2 (Bi _{1.60} Pb _{0.3} Sn _{0.10} Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _y) örneği için ac manyetik alınganlık-sıcaklık grafiği	31
Şekil 5.4 Sn3 (Bi _{1.55} Pb _{0.3} Sn _{0.15} Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _y) örneği için ac manyetik alınganlık-sıcaklık grafiği	32
Şekil 5.5 Sn4 (Bi _{1.50} Pb _{0.3} Sn _{0.20} Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _y) örneği için ac manyetik alınganlık-sıcaklık grafiği	32

Şekil 5.6 AC manyetik alınganlık ölçüm cihazı.....	33
Şekil 5.7 Sn0, Sn1, Sn2, Sn3 ve Sn4 örnekleri için H_{ac} ile maksimum pik sıcaklığı (T_p) değişimi.....	33
Şekil 5.8 Sn0, Sn1, Sn2, Sn3 ve Sn4 örnekleri için XRD desenleri (● Bi-2223 fazı, ○ Bi-2212 fazı, ♦ CuO, + Ca ₂ PbO ₄)	34
Şekil 5.9 Bi-2223 ve Bi-2212 fazlarının katkı oranına göre değişimi	36
Şekil 5.10 Sn0 (Bi _{1.7} Pb _{0.3} Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _y) örneği için SEM görüntüsü.....	37
Şekil 5.11 Sn1 (Bi _{1.65} Pb _{0.3} Sn _{0.05} Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _y) örneği için SEM görüntüsü	37
Şekil 5.12 Sn2 (Bi _{1.60} Pb _{0.3} Sn _{0.10} Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _y) örneği için SEM görüntüsü	38
Şekil 5.13 Sn3 (Bi _{1.55} Pb _{0.3} Sn _{0.15} Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _y) örneği için SEM görüntüsü	38
Şekil 5.14 Sn4 (Bi _{1.50} Pb _{0.3} Sn _{0.20} Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _y) örneği için SEM görüntüsü	39
Şekil 5.15 Sn0, Sn1, Sn2, Sn3 ve Sn4 örneklerinin katkı oranına bağlı yoğunluk değişimi	40
Şekil 5.16 Sn0, Sn1, Sn2, Sn3 ve Sn4 örneklerinin katkı oranına bağlı olarak gözeneklilik (porozite) değişimi.....	42

TABLÖLER LİSTESİ

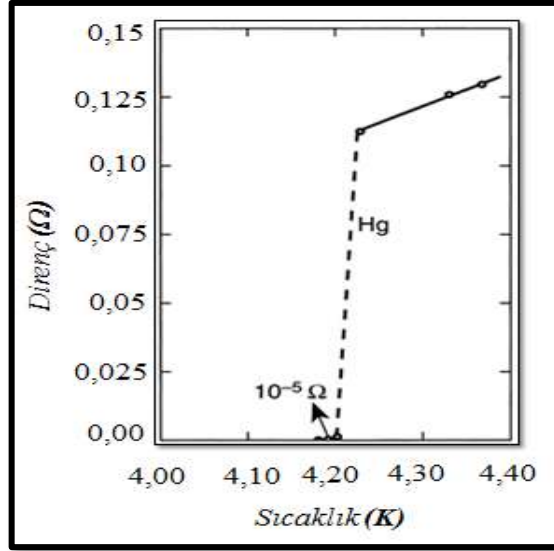
	Sayfa
Tablo 4.1 Bileşiğı oluşturan başlangıç tozlarının saflık dereceleri ve molekül ağırlıkları.....	27
Tablo 4.2 $\text{Bi}_{1,7-x}\text{Pb}_{0,3}\text{Sn}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ örneğı için başlangıç tozlarının ağırlık hesabı	27
Tablo 4.3 Hazırlanan örneklere uygulanan ısıt işlemler	27
Tablo 5.1 Sn0, Sn1, Sn2, Sn3 ve Sn4 örnekleri için farklı ac alanlarda onset sıcaklıkları (T_c^{on}) ve maksimum pik (T_p) sıcaklıkları	30
Tablo 5.2 Sn0, Sn1, Sn2, Sn3 ve Sn4 örneklerinin Bi-2223 ve Bi-2212 fazlarının hacim kesirleri	35
Tablo 5.3 Sn0, Sn1, Sn2, Sn3 ve Sn4 örneklerinin yoğunluk değeri.....	40

BÖLÜM BİR

GİRİŞ

1.1 Süperiletkenliğe Giriş

Bilim tarihinin son yüzyıldaki en önemli keşiflerinden biri şüphesiz süperiletkenliğin keşfidir. Süperiletkenlik elektrik akımının bir iletkenin hiç enerji kaybı olmadan akması olayına denir. 1908 yılında Helyum' u sıvılaştıran Hollandalı fizikçi Heike Kamerlingh Onnes düşük sıcaklıklar üzerine yaptığı araştırmalarla bilinen bir bilim insanıdır. 1911 yılında H. Kamerlingh Onnes ve asistanı Gilles Holst tarafından Leiden Laboratuvarında civa metalinin direncinin Şekil 1.1' de görüldüğü gibi 4,19 K' de yaklaşık olarak sıfıra düştüğünü gözlemlmeleriyle süperiletkenlik keşfedilmiştir (Onnes, 1911).



Şekil 1.1 Civanın direncinin sıcaklığa bağlı değişimi (Buckel ve Kleiner, 2004)

Benzer çalışmalar Kalay (Sn), Kurşun (Pb) ve Niobiyum (Nb) gibi bazı metaller üzerinde denendiğinde sırasıyla 3,7 K, 7,2 K ve 9,2 K' de dirençlerinin sıfıra düştüğü gözlemlenmiştir (Akça, 2010; Aydoğan, 2011). Bu çalışmalar ışığında kritik sıcaklık (T_c) olarak adlandırılan belirli sıcaklık değerleri altına düştüğünde birçok malzemenin normal durumdan süperiletken duruma geçtiği görülmüştür. Daha sonraki yıllarda birçok elementin yanı sıra alaşımlar ve bileşiklerin de süperiletken

özellik gösterebildiği anlaşılmıştır (Şekil 1.2). Uzun süre kritik sıcaklığın (T_c) 18 K olarak kalmasıyla birlikte bu süreç 1970 yılında Nb_3Ge alaşımı için 23,3 K' e ulaşılmasıyla aşılmıştır (Aydoğan, 2011).

1986 yılında IBM Zürich Araştırma Laboratuvarında J. George Bednorz ve K. Alex Müller' in Lantan (La) tabanlı $LaBaCuO$ seramik bileşiğinin T_c kritik sıcaklığını yaklaşık 30 K civarında bulmalarıyla yüksek sıcaklık süperiletkenleri dönemi başlamıştır (Bednorz ve Müller, 1986). Yine 1986 yılında Tanaka ve ark. Baryum (Ba) yerine Stronyum (Sr) katkılayarak kritik sıcaklığı 42,5 K bulmuşlardır. Daha sonra 1987 yılında C. W. Chu ve M. K. Wu Lantan (La) yerine İttriyum (Y) katkılayarak $YBaCuO$ seramik bileşiğinde 93 K' e ulaştıklarını rapor etmişlerdir (Wu ve ark., 1987). Bu buluş soğutma işlemi için gerekli olan sıvı azot sıcaklığından (77 K) daha yüksek olması nedeniyle bilimsel öneminin dışında teknolojik açıdan da büyük önem taşımaktadır.

1988 yılında $Bi_2Sr_2Cu_1O_y$ bileşiğinin keşfiyle Bizmut (Bi) tabanlı süperiletkenler üzerine çalışılmaya başlanmıştır. Daha sonra bu sisteme Maeda ve ark. Kalsiyum (Ca) katkılmasıyla $BiSrCaCu_2O_y$ seramiği 105 K' de süperiletken özellik göstermiştir (Maeda ve ark., 1988). $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_y$ süperiletken seramiklerinde kritik sıcaklık değerleri $n=1$ için yaklaşık 10 K, $n=2$ için 85 K ve $n=3$ için 110 K bulunmuştur (Tarascon ve ark., 1988).

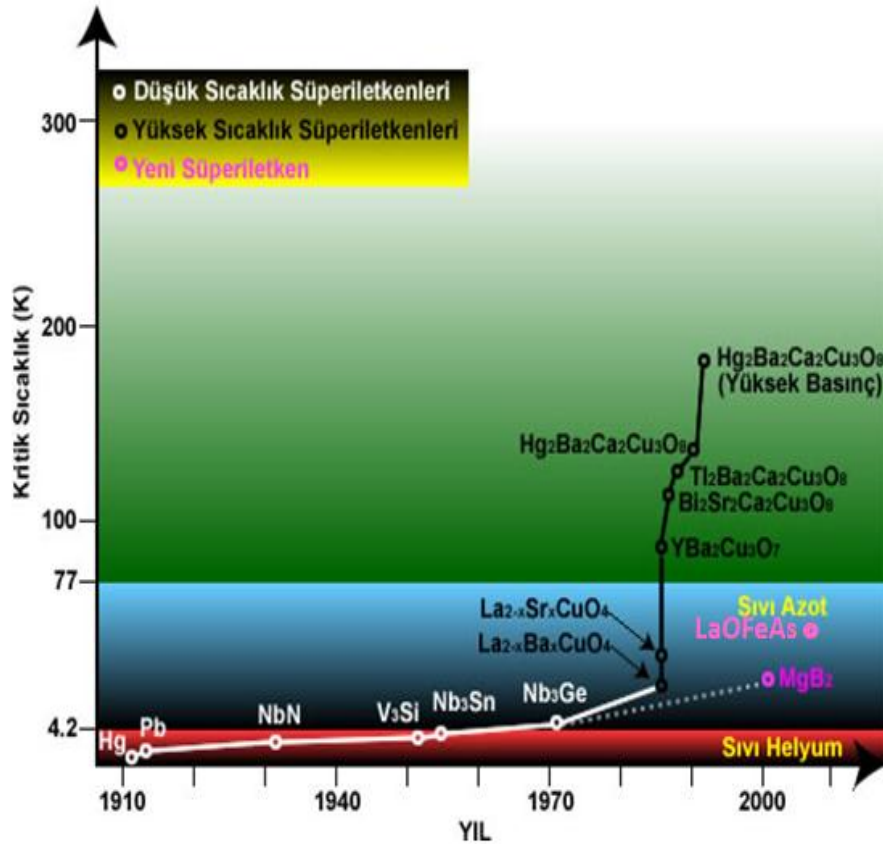
Z. Z. Sheng ve A. M. Hermann 1988 yılında Talyum (Tl) tabanlı $Tl-Ba-Cu-O$ sistemde 90 K' in üzerinde yapının süperiletken olduğunu, $Tl-Ba-Ca-Cu-O$ sistemlerinin de 120 K' de süperiletken olduğunu belirtmişlerdir (Sheng ve Hermann, 1988). Hazen ve ark. $Tl_2Ca_2Ba_2Cu_3O_{10+\delta}$ ve $Tl_2Ca_1Ba_2Cu_2O_{8+\delta}$ süperiletken fazlarını belirlemişlerdir. Parkin ve ark. 1988 yılında $Tl_2Ca_2Ba_2Cu_3O_x$ süperiletken bileşiğinde kritik sıcaklığı 125 K' de gözlemlemişlerdir (Parkin ve ark., 1988).

1993 yılında A. Schilling ve ark. tarafından Civa (Hg) tabanlı $Hg-Ba-Ca-Cu-O$ sisteminin 130 K' de süperiletken özellik gösterdiğini keşfetmişlerdir. Bu bileşiğin kritik sıcaklığı normal atmosfer basıncında 130 K iken yüksek basınç altında

yaklaşık 150 K bulunmuştur (Schilling ve ark., 1993; Chu ve ark., 1993). Civa (Hg) tabanlı süperiletkenlerde kritik sıcaklık 138 K' e ulaşmıştır ve bu 1994 yılında Dr. Ron Goldfarb tarafından doğrulanmıştır. Daha sonra civa tabanlı süperiletkenlerde yüksek basınç altında kritik sıcaklık 164 K gözlemlenmiştir (Gao ve ark., 1994).

2001 yılında kritik sıcaklığı 39 K olan metalik süperiletken Magnezyum diborür (MgB_2) Jun Nagamatsu ve ark. tarafından keşfedilmiştir (Nagamatsu ve ark., 2001).

2006 yılında Kamihara ve ark. tarafından ilk defa Demir (Fe) tabanlı süperiletken kritik sıcaklığı 4 K olan $LaOFeP$ bileşiği sentezlenmiştir daha sonra 2008 yılında $LaFeAsO_{1-x}F_x$ bileşiğini elde edip 26 K' de süperiletken özellik gösterdiğini gözlemlenmişlerdir. Demir (Fe) tabanlı süperiletken bileşiklere Sm, Ce, Pr gibi nadir toprak elementlerinin katkılanmasıyla kritik sıcaklık 55 K' e kadar yükseltilmiştir (Hosono, 2008; Kamihara ve ark., 2008).



Şekil 1.2 Süperiletkenliğin tarihsel gelişimi (Ekizer, 2013)

1.2 Süperiletkenliğin Temel Parametreleri

1.2.1 Mükemmel İletkenlik

Elektrik akımı yüklü parçacıkların hareketi ile oluşmaktadır. Katılardaki elektrik akımı da elektronların akışıyla sağlanmaktadır. Metallerde elektrik akımını sağlayan elektronlar, ayrılmış oldukları atomik yapılarla (fononlar, örgü kusurları ve safsızlıklar) çarpışarak saçılmaya uğrarlar. Bu durum sürtünmenin oluştuğunu yani elektrik akımının bir direnç ile karşılaştığını gösterir.

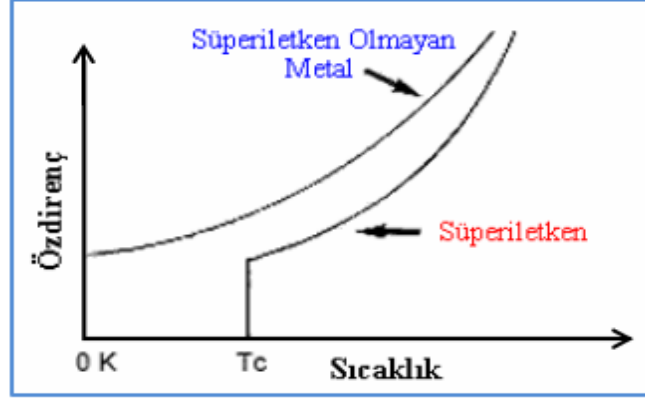
Süperiletkenlik durumunda, doğru akım için elektriksel direnç sıfırdır yani süperiletken durumda akım herhangi bir kayba uğramadan akabilmektedir. Direncin sıfır olması, elektronların sürtünmesiz bir ortamda hareket etmeleri anlamına gelmektedir. Maddenin bu davranışı fizikçilerin üzerinde yıllarca araştırma yaptığı bir konu olmuştur. Süperiletken durumun belirlenmesinde en temel özelliklerden biri mükemmel iletkenlik, yani sıfır direnç, $\rho=0$ özelliğidir.

1.2.2 Kritik Sıcaklık

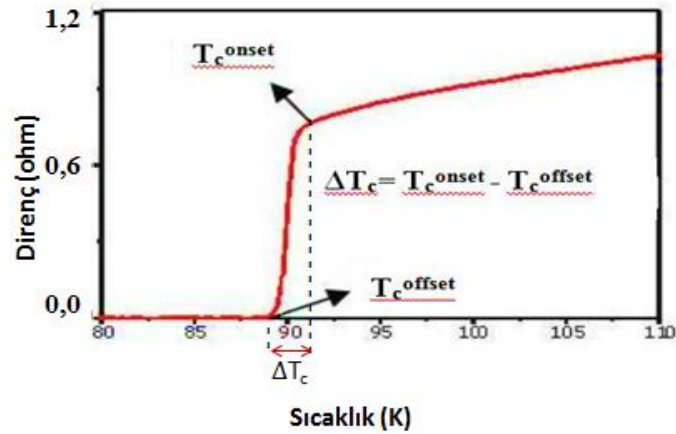
Bazı metal, alaşım ve bileşiklerin sıcaklığa bağlı elektriksel direnç ölçümü yapıldığında belirli bir sıcaklık altında dirençleri sıfır olur. Normal durumdan süperiletken duruma geçtikleri bu belirli sıcaklığa "geçiş sıcaklığı" ya da "kritik sıcaklık" adı verilir ve T_c ile gösterilir (Şekil 1.3).

Metaller çok küçük miktarlarda safsızlıklar içerdiği için kritik sıcaklıkları keskin değildir. Süperiletkenler başlangıç sıcaklığı ve bitiş sıcaklığı olmak üzere iki farklı karakteristik sıcaklığa sahiptir. Onset sıcaklığı olarak da adlandırılan başlangıç sıcaklığı (T_c^{on}), direnç sıcaklık eğrisinde lineerliğin bozulduğu yani direncin azalmaya başladığı ilk sıcaklık değeridir. Offset sıcaklığı olarak da adlandırılan bitiş sıcaklığı (T_c^{off}) ise direncin yaklaşık sıfır olduğu sıcaklık değeridir. Bu sıcaklık kritik sıcaklık olarak da adlandırılmaktadır. $\Delta T_c = T_c^{on} - T_c^{off}$ olarak tanımlanan

ΔT_c , süperiletken bir malzemenin niteliğinin belirlenebildiği kritik sıcaklık aralığıdır (Şekil 1.4). Bu aralık ne kadar dar olursa örnek o kadar saf elde edilmiş demektir.



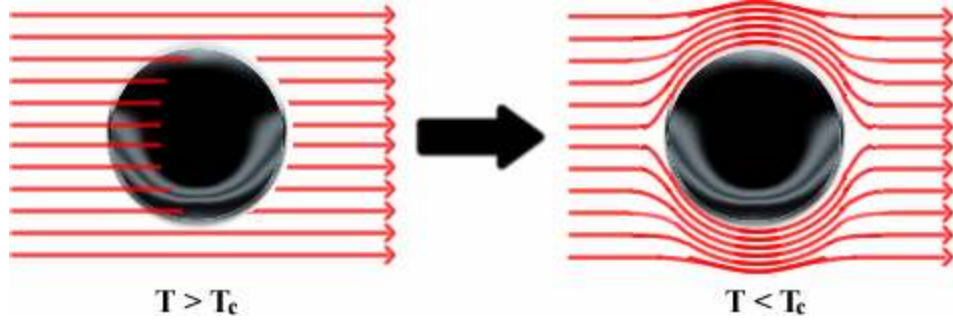
Şekil 1.3 Süperiletken durum ve süperiletken olmayan durum için özdirenç-sıcaklık grafiği



Şekil 1.4 Süperiletken bir malzemenin direncinin sıcaklığa bağlı değişimi (Cevizci, 2013)

1.2.3 Meissner Etkisi

Süperiletken bir malzeme, mükemmel iletkenlik özellik göstermesinin yanı sıra mükemmel diyamanyetik davranış da göstermektedir. Walter Meissner ve Robert Ochsenfeld tarafından 1933 yılında, bir süperiletken manyetik alan içerisine konulup kritik sıcaklığının altına kadar soğutulduğunda manyetik akıyı dışarladığını bulmuşlardır (Meissner, 1933). Süperiletken bir malzemenin dış bir manyetik alanı dışarlama olayına "Meissner etkisi" denilmektedir (Şekil 1.5).



Şekil 1.5 Normal durum ve süperiletken durum (Meissner etkisi) (Ekizer, 2013)

İdeal bir iletken malzeme, önce soğutulup sonra dış bir manyetik alan uygulandığında malzemenin iç kısımlarına manyetik alanın nüfuz etmediği ve alanın dışarılandığı görülür. Tam tersi olarak ideal bir iletken malzemeye önce manyetik alan uygulanıp sonra soğutulduğunda manyetik akı çizgileri malzemeye nüfuz eder.

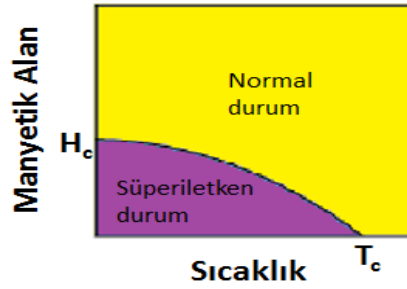
Süperiletken bir malzemeye önce soğutma sonra manyetik alan uygulama işlemi yapılması ya da önce manyetik alan uygulanıp sonra soğutma işlemi yapılması manyetik akı çizgilerinin malzemenin içinden dışarılanma durumunu değiştirmez. İşlem sırası önemli olmaksızın manyetik alan malzemedan dışarılanır. Bu durumda her ideal iletkenin süperiletken olmadığı görülür.

1.2.4 Kritik Manyetik Alan

Bir maddenin süperiletken hali sadece kritik sıcaklığa bağlı olarak değil, kritik manyetik alana bağlı olarak da bozulabilir. Bir malzeme süperiletken durumda iken dış bir manyetik alan uygulandığında belirli değere kadar süperiletkenlik korunurken, şiddetli bir manyetik alan uygulandığında bu özelliğini kaybeder. Süperiletken malzemenin, süperiletken durumdan normal duruma geçtiği bu manyetik alan değerine "kritik manyetik alan" denir ve H_c ile gösterilir. Deneysel olarak bulunan ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak tanımlanan kritik manyetik alan $H_c(T)$;

$$H_c(T) = H_c(0) \left[1 - \left(T/T_c \right)^2 \right] \quad (1.1)$$

ifadesi ile verilmektedir. Bu matematiksel bağıntıda $H_c(T)$, herhangi bir T anındaki kritik manyetik alan şiddetini, $H_c(0)$ ise 0 K' deki manyetik alan şiddetini göstermektedir. Kritik manyetik alan T=0 K' de maksimum değerini alırken, T değeri kritik sıcaklığa (T_c) yaklaştıkça, kritik manyetik alan değeri azalmaktadır. Ayrıca kritik manyetik alan değeri, sıcaklığa bağlı olduğu gibi malzemenin cinsine de bağlıdır. Şekil 1.6' da kritik manyetik alanın sıcaklığa bağlı değişimi gösterilmiştir.



Şekil 1.6 Kritik manyetik alanın sıcaklıkla değişimi

1.2.5 Kritik Akım ve Kritik Akım Yoğunluğu

Bir malzemenin süperiletken halini, sadece dış manyetik alan değil, malzeme içinden geçen ve yeterince yüksek akımlar tarafından oluşturulan manyetik alan da bozabilir. Süperiletkenliği bozan bu akım limitine "kritik akım" denir ve I_c ile gösterilir. Akım şiddeti kritik akım değerini aştığında direnç ile karşılaşır. Süperiletken durumdan normal duruma geçiş, akımın kritik akım değerini aşmasıyla gerçekleşir. Malzeme süperiletken durumda iken yani direnç sıfır ise taşıyabileceği maksimum akım değerine "kritik akım yoğunluğu" denir ve J_c ile gösterilir. Bu durumda bir süperiletken teldeki kritik akım yoğunluğu;

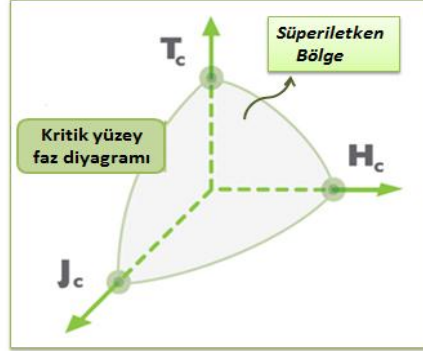
$$J_c = 2B_c/\mu_0 r \quad (1.2)$$

kritik akım ise;

$$I_c = 2\pi r B_c/\mu_0 \quad (1.3)$$

ile ifade edilmektedir.

Bir süperiletken malzemenin süperiletken özelliğini devam ettirebilmesi için üç temel parametresinin kritik değerlerinin altında bulunması gerekmektedir. T_c , J_c ve H_c olan bu üç temel parametrenin faz diyagramı şekil 1.7' de gösterilmiştir.



Şekil 1.7 Kritik yüzey faz diyagramı (Cevizci, 2013)

1.2.6 Nüfuz Derinliği

Süperiletken bir malzemenin içerisine manyetik alanın girmesini, yüzeyinde oluşan akımlar engeller. Bu akımlar süperiletken malzemenin üzerinde çok ince bir tabakada akmaktadırlar. Dış bir manyetik alan uygulanan süperiletkende akı yoğunluğu birden sıfırlanmaz, yüzey akımlarının olduğu bölgede yavaşça azalır. Azalarak ilerleyebildiği bu derinliğe "nüfuz derinliği" adı verilmektedir ve λ_L ile gösterilir.

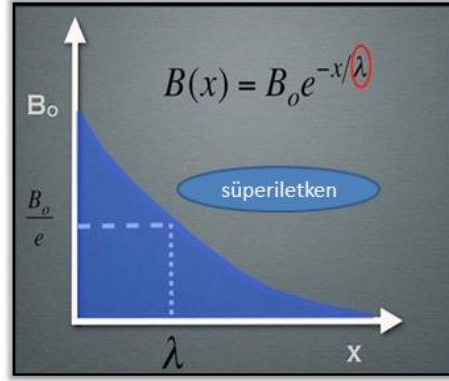
Süperiletken malzemenin yüzeyinden içeri doğru gidildikçe eksponansiyel olarak azalan manyetik alan;

$$B(x) = B(0)e^{-x/\lambda} \quad (1.4)$$

denklemleri ile ifade edilmektedir. Nüfuz derinliği malzemenin cinsine ve sıcaklığına bağlıdır. Sıcaklığa bağlı nüfuz derinliği ise;

$$\lambda_T = \lambda_0 \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^4 \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (1.5)$$

denklem 1.5' te olduğu gibi sıcaklık arttıkça nüfuz derinliği de artmaktadır. λ (nüfuz derinliği) ifadesi London teorisinin bir kazanımıdır.



Şekil 1.8 Uygulanan manyetik alanın süperiletken içine nüfuz etmesi

1.2.7 Eşuyum Uzunluğu

Eşuyum uzunluğu, 1953 yılında Pippard tarafından bulunan temel uzunluk ölçüsüdür. Süperiletkenlik özelliğinin oluşabileceği en küçük boyut veya elektron çiftlerinin bir arada bulunabileceği mesafe "eşuyum uzunluğu" olarak tanımlanmaktadır ve (ξ) ile gösterilir.

Eşuyum uzunluğu, bir metalin normal durumdayken elektronlarının ortalama serbest yolunun uzunluğunun bir ölçüsü olarak da tanımlanmaktadır. Ayrıca normal durumdayken ne kadar büyükse süperiletken durumdayken de bu uzunluk büyük olabilmektedir. Eşuyum uzunluğu metalin safsızlığına bağlıdır. Çünkü safsızlıklardan kaynaklanan saçılmalar dolaylı elektronların ortalama serbest yolu azalacağından eşuyum uzunluğu da azalmaktadır. Malzemenin iyi bir süperiletken olabilmesi için eşuyum uzunluğunun büyük olması gerekmektedir.

BÖLÜM İKİ

SÜPERİLETKENLİK TEORİLERİ

2.1 London Teorisi

1935 yılında Fritz ve Heinz London kardeşler, 1934 yılında Gorter ve Casimir tarafından geliştirilen iki akışkan modeli üzerine katkıda bulunarak süperiletkenliğin elektrodinamik özellikleriyle ilgili ilk teoriyi ortaya atmışlardır (London, 1935).

London teorisinde kardeşler, Ohm yasası üzerinde değişiklik yapıp zamana bağlı olarak kabul etmiştir ve Maxwell denklemlerini kullanmışlardır. Bu teoriye göre bir süperiletkendeki toplam elektron yoğunluğu, süperelektron grubunun yoğunluğu olan n_s ve normal elektron yoğunluğu olan n_n olmak üzere iki gruptan oluşur. $n = n_s + n_n$ şeklinde ifade edilir.

Hareketleri sırasında süperiletken içerisinde süperelektronlar dirençle karşılaşmazlar. Herhangi bir dirençle karşılaşmadıkları için de elektrik alan oluşturmazlar. Dış bir elektrik alan uygulanırsa, süperelektronların hareket denklemi (2.1)' deki gibi ifade edilmektedir.

$$m \frac{d\vec{\vartheta}_s}{dt} = -e\vec{E} \quad (2.1)$$

Süperelektronlar tarafından oluşturulan akım yoğunluğu;

$$\vec{J}_s = -n_s e \vec{\vartheta}_s \quad (2.2)$$

denklem (2.2)' deki gibi ifade edilip denklem (2.1)' de yerine yazılıp türevi alınırsa I. London denklemi elde edilir. I. London denklemi;

$$\vec{E} = \frac{m}{n_s e^2} \frac{d\vec{J}_s}{dt} \quad (2.3)$$

şeklinde ifade edilmektedir. Bu denklemin her iki tarafının rotasyoneli alındığında;

$$\vec{\nabla} \times \frac{d\vec{J}_s}{dt} = \frac{n_s e^2}{m} \vec{\nabla} \times \vec{E} \quad (2.4)$$

denklem (2.4) elde edilir. Maxwell denklemlerinden $\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$ kullanılarak yeniden düzenlenirse;

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[\vec{\nabla} \times \vec{J}_s + \frac{n_s e^2}{m} \vec{B} \right] = 0 \quad (2.5)$$

denklem (2.5) ifadesi elde edilir. Parantez içindeki ifade sıfıra eşitlendiğinde ise bize II. London denklemini vermektedir. II. London denklemi;

$$\vec{\nabla} \times \vec{J}_s = -\frac{n_s e^2}{m} \vec{B} \quad (2.6)$$

şeklinde ifade edilmektedir.

London denklemleri, süperiletkenliğin mükemmel iletkenlik ve mükemmel diyamanyetizma özelliklerini açıklar. Teorileriyle birlikte, süperiletken bir malzemeye dış bir manyetik alan uygulandığında, malzeme içerisine ne kadar nüfuz edebileceğini ifade eden ve kendi adlarıyla anılan London nüfuz derinliği parametresini ortaya atmışlardır. Bu teori, normal durum ile süperiletken durum arasındaki ara yüzey enerjisini pozitif olarak açıklamasından kaynaklı I. tip süperiletkenlerin davranışını açıklarken, II. tip süperiletkenlerin davranışını açıklayamaz.

2.2 Ginzburg - Landau Teorisi

1950 yılında Ginzburg ve Landau tarafından I. tip süperiletkenlerin anlaşılmasını sağlayan süperiletkenliğin ilk kuantum mekaniksel yaklaşımı ortaya atılmıştır. Ginzburg ve Landau, incelediği özellikler bakımından makroskopik bir teori olup, süperiletkenliği bir düzen parametresi ile açıklamaya çalışmışlardır. Bu düzen

parametresi, süperelektronun etkin dalga fonksiyonu $\Psi(r)$ olmak üzere ve n_s süperelektronların yerel yoğunluğu olmak üzere serbest enerji yoğunluğu;

$$|\Psi(r)|^2 = \frac{n_s}{2} \quad (2.7)$$

şeklinde ifade edilir. Dış bir manyetik alan varlığında serbest enerji yoğunluğu $F_s(\vec{r})$, normal durumdaki enerji yoğunluğu $F_n(\vec{r})$ olmak üzere homojen bir süperiletken için serbest enerjinin $|\Psi|^2$ cinsinden seri açılımı;

$$F_s(\vec{r}) = F_n(\vec{r}) - \alpha|\Psi|^2 + \frac{\beta}{2}|\Psi|^4 + \frac{1}{2m} \left| \left(-i\hbar\vec{\nabla} - \frac{q\vec{A}}{c} \right) \Psi \right|^2 - \int_0^{B_a} \vec{M} d\vec{B}_a \quad (2.8)$$

şeklinde verilir. Ginzburg–Landau’ nun birinci denklemi, serbest enerji Ψ düzen parametresine göre minimize edildiğinde;

$$-\alpha\Psi + \beta|\Psi|^2\Psi + \frac{1}{2m} \left(-i\hbar\vec{\nabla} - \frac{q\vec{A}}{c} \right)^2 \Psi = 0 \quad (2.9)$$

denklemini bulunur. Ginzburg–Landau’ nun ikinci denklemi olarak adlandırılan akım yoğunluğu, serbest enerjinin A vektör potansiyeline göre minimize edildiğinde;

$$j_s(\vec{r}) = -\frac{iq\hbar}{2m} (\Psi^*\nabla\Psi - \Psi\nabla\Psi^*) - \frac{q^2}{mc} \Psi^*\Psi\vec{A} \quad (2.10)$$

ifadesi şeklinde bulunur. Ginzburg–Landau’ nun birinci denkleminde $\vec{A}=0$ ve $\beta|\Psi|^2 \ll \alpha$ kabul edildiğinde çözümü;

$$\exp(ix/\sqrt{\hbar^2/2m\alpha}) \quad (2.11)$$

olarak bulunur. Bu çözümde parantez içindeki ifade bir sabit olup eşuym uzunluğunu (ξ) vermektedir. Buradan Ginzburg–Landau parametresi olarak adlandırılan (κ); sıcaklığa bağlı nüfuz derinliğinin (λ), sıcaklığa bağlı eşuym uzunluğuna oranıyla tanımlanır.

$$\kappa = \frac{\lambda}{\xi} \quad (2.12)$$

Ginzburg–Landau parametresi süperiletkenler için önemli bir karakteristik parametre olup süperiletkenlerin tipini belirlemede rol oynar. Eşyuum uzunluğu, nüfuz derinliğinden büyükse ($\xi > \lambda$) yani $\kappa < \frac{1}{\sqrt{2}}$ ise malzeme I. tip süperiletken, eşyuum uzunluğu nüfuz derinliğinden küçükse ($\xi < \lambda$) yani $\kappa > \frac{1}{\sqrt{2}}$ ise II. tip süperiletkendir.

2.3 BCS Teorisi

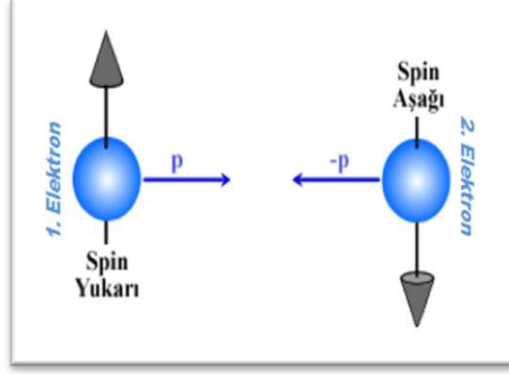
1957 yılında John Bardeen, Leon Neil Cooper ve John Robert Schrieffer tarafından fononların da yardımıyla elektronlar arasındaki etkileşmenin, aralarında çekici bir kuvvet oluşturacağı temeline dayanan süperiletkenliğin ilk mikroskopik teorisi ortaya atılmıştır.

Soyadlarının baş harflerinden oluşan BCS teorisi (Bardeen, Cooper, Schrieffer teorisi), süperiletkenlerin yapı taşlarının elektron çiftleri olduğunu kabul etmişlerdir. Ayrıca teorilerinde süperiletken durumun dengesini sağlayan bir enerji aralığının varlığından ve ikinci dereceden bir faz geçişi olduğundan bahsetmektedirler (Bardeen ve ark., 1957).

Süperiletken bir malzemede elektronların süperiletken hale geçmelerini şimdiye kadar ortaya atılan teoriler açıklayamamıştır, BCS teorisiyle birlikte bu sorun çözüme kavuşmuştur. Ayrıca elektronların örgü titreşimleri ve safsızlıklardan saçılmaya uğramadıklarını da açıklayabilmişlerdir.

BCS teorisine göre, Fermi yüzeyine yakın dar bir enerji aralığındaki elektronlar arasında çekimsel bir etkileşme olmaktadır. Bu elektronlar zıt momentum ve spine sahip bir diğer elektronla çiftlenerek Cooper çiftleri olarak anılan elektron çiftini meydana getirirler (Şekil 2.1). Eksi yüklü elektron, pozitif yüklü iyonların yanından geçerken onları etkileyerek kristal örgüsünde o bölgede bir daralmaya neden olur. O noktadan geçen diğer bir elektron da o tarafa çekilir. Bu durumda dolaylı yoldan da

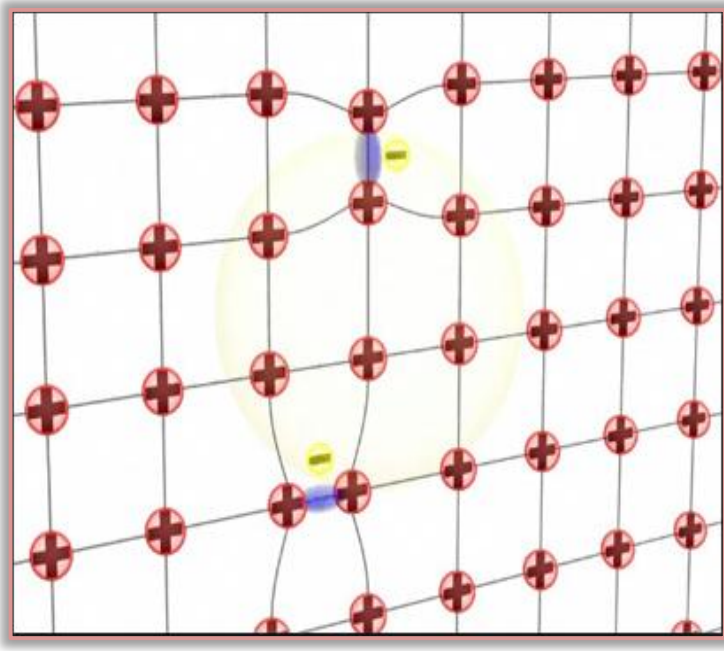
olsa pozitif iyonlar aracılığıyla iki elektron arasında çekici bir etkileşim meydana gelmiş olur (Şekil 2.2). Etkileşim Fermi yüzeyine sadece 2Δ kadar yakın elektronlarla fononlar arasında gerçekleşir.



Şekil 2.1 Cooper çiftinin şematik gösterimi (Ekizer, 2013)

BCS teorisine göre, süperiletken durumda yük taşıyıcıları Cooper çiftleridir. Bu elektron çiftleri arasında uygun bir çekici etkileşim olduğunda yeni taban durumu süperiletken olur ve en düşük uyarılmış durumla arasında sonlu bir E_g enerji aralığı oluşur. Bu enerji aralığı Cooper çiftlerinin kırılması için gerekli olan kritik sıcaklığa bağlı minimum enerji olup $E_g = 2\Delta = 3,53k_B T_c$ eşitliği ile verilmektedir.

BCS teorisi, düşük sıcaklığa sahip süperiletkenlerin büyük bir kısmına başarıyla uygulanmasına rağmen, yüksek kritik sıcaklığa sahip süperiletkenlerde başarılı olamamıştır. Fakat bu durum 2001 yılında MgB_2 'nin bulunmasıyla tartışılır hale gelmiştir.



Şekil 2.2 Elektron-fonon etkileşiminden kaynaklanan Cooper çifti oluşumu

BÖLÜM ÜÇ

YÜKSEK SICAKLIK SÜPERİLETKENLERİ

3.1 Yüksek Sıcaklık Süperiletkenlerine Giriş

Yüksek sıcaklık süperiletkenliğinin başlangıcı, 1986 yılında A. Bednorz ve G. Müller' in La-Ba-Cu-O bakır oksit bileşiğinde yaklaşık 30 K' de süperiletkenliği keşiflerine dayanmaktadır. Bilim dünyasında bu buluş büyük bir çılgır açmış olup çalışmaları yüksek sıcaklık süperiletkenleri üzerine çekmiştir. Kritik sıcaklığı daha yüksek olabilecek malzemeler üzerine araştırmalar yoğunlaşmıştır (Çolakoğlu, 2005).

1987 yılında C. W. Chu ve M. K. Wu tarafından Y-Ba-Cu-O seramik bileşiğinde kritik sıcaklığın 93 K' e ulaştığı gözlemlenmiştir. Bu gelişme ile birlikte helyumlu soğutucular yerine sıvı azot ile çalışan soğutucular kullanılmaya başlanmıştır. Çünkü Y-Ba-Cu-O sıvı azot sıcaklığının (77 K) üzerinde süperiletken özellik göstermektedir. Daha ucuz ve daha kullanışlı bir soğutucunun elde edilmesi de yüksek sıcaklık süperiletkenleri ile ilgili çalışmaları daha mümkün hale getirmiştir.

Bakır oksit düzlemi içeren bileşiklerin araştırmaları sonucunda keşfedilen sistemler sırasıyla; 1988 yılında Maeda ve ark. tarafından 105 K' de Bi-Sr-Ca-Cu-O seramik bileşiği, yine 1988 yılında Sheng ve Hermann tarafından 120 K' de Tl-Sr-Ca-Cu-O seramik bileşiği, 1993 yılında Schilling ve ark. tarafından 130 K' de Hg-Ba-Ca-Cu-O süperiletken seramiği olmuştur.

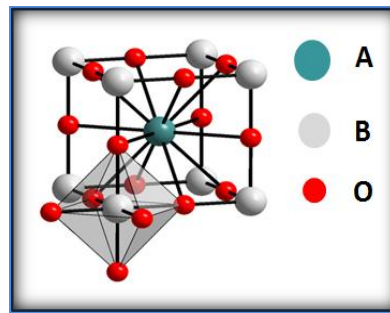
Yüksek kritik sıcaklığa sahip malzemelerin çoğu bakır oksit tabakaları içeren perovskit yapılardan oluşmakta ve buradan da kritik sıcaklık ile bakır oksit tabakalarının sayısı arasında doğrudan bir ilişki olduğu gözlenmektedir (Ekizer, 2013).

Yüksek sıcaklık süperiletkenlerinin Cu-O tabakalarına sahip olmalarının yanında, mükemmel iletkenlik ve mükemmel diyamanyetizma özelliklerine sahip oldukları

bilinmektedir. Ayrıca tanecikli veya seramik yapıya sahiplerdir. Yüksek sıcaklık süperiletkenleri, II. tip süperiletkenler olup üst kritik manyetik alanları 100 Tesla' dan daha büyüktür. Direncin, bakır oksit düzlemlerine paralel doğrultuda çok küçük, bu düzlemlere dik doğrultuda çok büyük olmasının gözlemlenmesiyle son derece anizotropik yani yöne bağımlı özelliklere sahip olduğu sonucuna varılmıştır. Kristalografik çalışmalarla süperiletkenlerin kristal yapıları incelenmiş ve bakır oksit tabakalarındaki atomların yerine başka atomların katkılanması süperiletkenliği bozmakta veya yok etmektedir. Nüfuz derinlikleri büyük ve eşyayın uzunlukları oldukça küçüktür. Bulk (hacimli) yapıdaki süperiletkenlerin tanecikleri arasındaki zayıf bağ etkisinden dolayı kritik akım yoğunlukları da düşüktür. Isıl işlem uygulayarak bu engel ortadan kaldırılmaya çalışılmaktadır.

Yüksek sıcaklık süperiletkenlerinin nemden çabuk etkilenmeleri, kırılgen yapıya ve düşük akım yoğunluğuna sahip olmaları, esnek olmamaları, düşük sıcaklıklara inilip çıkıldığında mekanik hasarlara uğramaları nedeniyle kullanım süreçlerinde olumsuz sonuçlar doğabilmektedir.

Yüksek sıcaklığa sahip süperiletken seramiklerin perovskit yapıda kristalleştikleri bilinmektedir. Perovskit yapı (Şekil 3.1), A ve B atomları ve üç tane oksijen atomundan oluşan birim hücresi ABO_3 genel formülü ile verilen yapıdan oluşur.



Şekil 3.1 Perovskit kristalin örgü yapısı

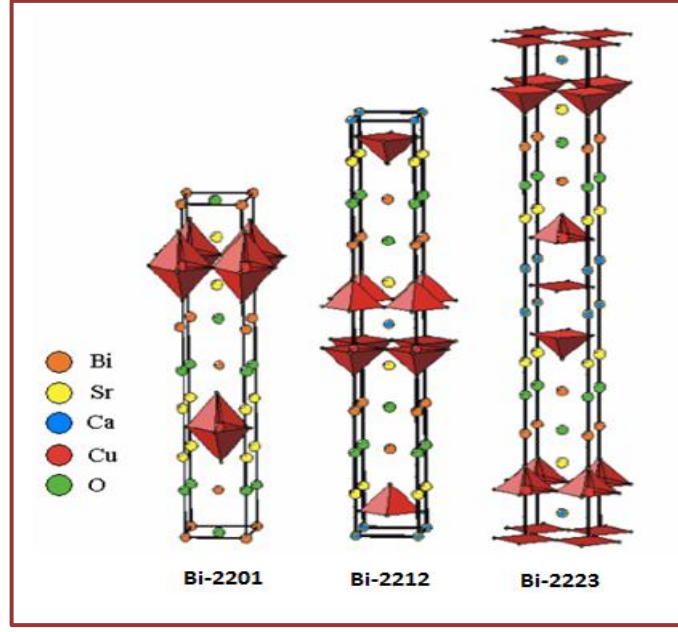
Perovskit yapılar kristal yapılarına göre üç sınıfta toplanır. Birinci sınıf perovskitler, $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ gibi örgü parametreleri $a=b=c$ olan kübik perovskitler, ikinci sınıf perovskitler, $La_{1,85}Sr_{0,15}CuO_4$ gibi örgü parametreleri $a=b \neq c$ olan

tetragonal yapıya sahip tek tabakalı perovskitler ve üçüncü sınıf perovskitler, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ gibi örgü parametreleri $a \neq b \neq c$ olan ortorombik perovskitlerdir.

3.2 Bizmut Tabanlı Yüksek Sıcaklık Süperiletkenleri

1987 yılında ilk defa Bizmut tabanlı süperiletken olan Bi-Sr-Cu-O sistemi Michel ve ark. tarafından keşfedilmiştir (Michel ve ark., 1987). Daha sonra Maeda ve ark. tarafından 1988 yılında bu sisteme Kalsiyum (Ca) katkılanarak kritik sıcaklık 105 K' e ulaşmıştır (Maeda ve ark., 1988). 1988 yılında Tokano ve ark. tarafından Bi-Sr-Ca-Cu-O sistemine Kurşun (Pb) katkılayarak süperiletken olduğu kritik sıcaklık 110 K elde edilmiştir (Tokano, 1988; Shi ve ark., 1989).

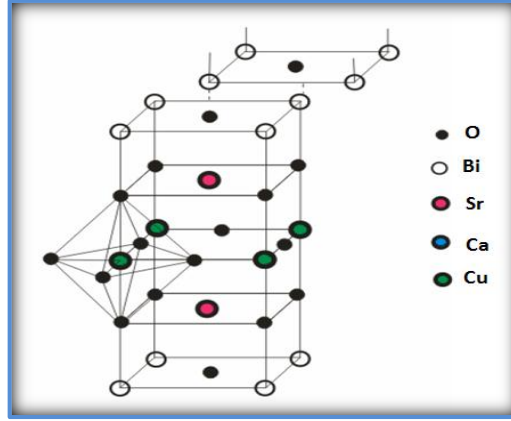
Bi-tabanlı yüksek sıcaklık süperiletkenlerinin genel formülü $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+y}$ şeklinde ifade edilir ve üç temel faza sahiptir. Formüldeki n, bir birim hücredeki CuO_2 tabakalarının sayısını sembolize etmektedir. $n=1, 2$ ve 3 için sırasıyla $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+y}$ (2201), $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ (2212) ve $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ fazları elde edilmiştir (Kameli ve ark., 2006). Süperiletken bir malzemenin kritik sıcaklığı ile CuO_2 tabakalarının sayısı arasında doğru orantı vardır. Tabaka sayısı arttıkça kritik sıcaklık da artmaktadır. Fakat $n=3$ ' ten fazla değer aldığı anda kritik sıcaklık değeri azalmaktadır (Maeda ve ark., 1990). Bi-tabanlı süperiletkenlerin kısaca Bi-2201, Bi-2212 ve Bi-2223 olarak anılan üç fazının birim hücrelerinin şematik gösterimi Şekil 3.2' de verilmiştir.



Şekil 3.2 Bizmut tabanlı süperiletkenlerin birim hücre yapılarının şematik gösterimi (Koralay, 2007)

3.2.1 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+y}$ ($n=1$) Bileşiğinin Yapısı

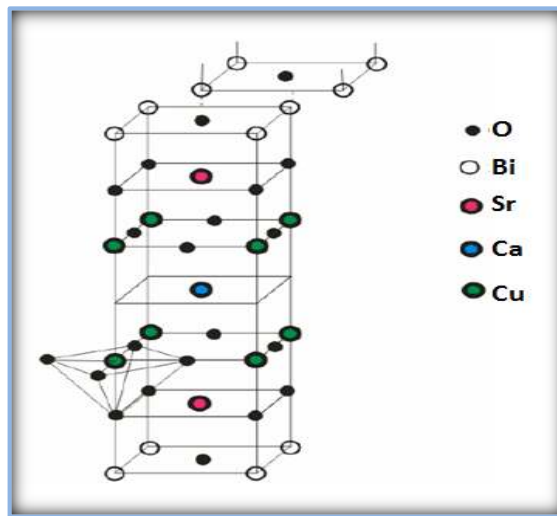
Bi-2201 olarak adlandırılan $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+y}$ bileşiği genellikle hacim merkezli tetragonal yapıya sahip olup birim hücresinde iki tane Sr-O, iki tane Bi-O ve bir tane Cu-O düzlemi vardır. Bazen ortorombik yapıya da sahip olabilir. Bi-2201 bileşiğinin tetragonal yapıya ait birim hücredeki örgü parametreleri $a=b=5,4 \text{ \AA}$, $c=24,4 \text{ \AA}$, ortorombik yapıya ait birim hücredeki örgü parametreleri de $a=b=3,9 \text{ \AA}$, $c=24,4 \text{ \AA}$ dur. Bi-2201 sınıfı tek kristalli yapıya sahiptir. Yapısındaki bakır atomları en yakınındaki 6 oksijen atomu ile bağ yaparak düzgün bir oktohedral yapı oluşturmaktadır (Maeda ve Togano, 1996). Bi-2201 fazının kristal yapısı BiO/SrO/CuO/SrO/BiO biçiminde istiflenmiş ve Kalsiyum (Ca) atomu içermez, yapının şematik gösterimi Şekil 3.3’ te gösterilmiştir.



Şekil 3.3 Bi-2201 fazının kristal yapısı (Boğaz, 2006)

3.2.2 $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+y}$ ($n=2$) Bileşiğinin Yapısı

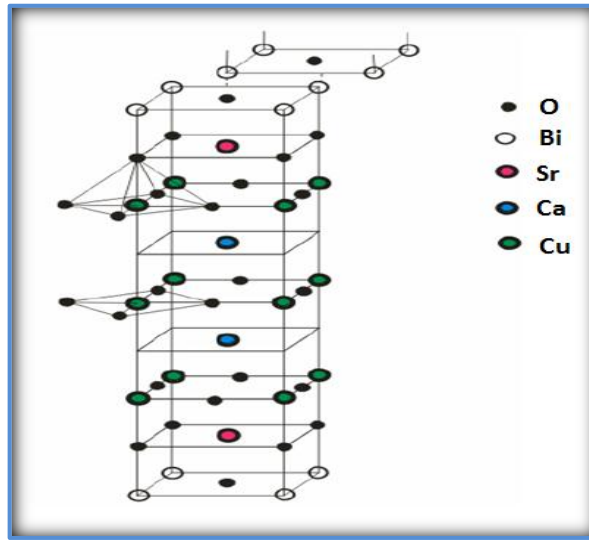
Bi-2212 olarak adlandırılan $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+y}$ bileşiğinin birim hücresi genellikle tetragonal yapıya sahiptir. Birim hücresinde ikişer tane Bi-O, Sr-O, Cu-O düzlemleri ve Ca-O düzlemi vardır. Örgü parametreleri tetragonal yapıda iken $a=b=5,39 \text{ Å}$, $c=30,6 \text{ Å}$, ortorombik yapıda iken $a=5,39 \text{ Å}$, $b=5,41 \text{ Å}$ ve $c=30,8 \text{ Å}$ dur. Bi-2212 fazının dizilişi ise BiO/SrO/CuO/CaO/CuO/SrO/BiO şeklindedir. $n=1$ (Bi-2201) fazından farklı olarak iki Cu-O düzlemleri arasına Ca-O düzlemi yerleşmiştir. $n=2$ fazının kristal yapısının şematik gösterimi Şekil 3.4' te verilmiştir.



Şekil 3.4 Bi-2212 fazının kristal yapısı (Boğaz, 2006)

3.2.3 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ ($n=3$) Bileşiğinin Yapısı

Bi-2223 olarak adlandırılan $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ bileşiği tetragonal bir yapıya sahiptir. Birim hücresinde ikişer tane Bi-O, Sr-O, Ca-O düzlemleri ve üç tane Cu-O düzlemi vardır. Yüksek sıcaklık fazı olarak da bilinen Bi-2223 fazının dizilişi BiO/SrO/CuO₂/CaO/CuO₂/CaO/CuO₂/SrO/BiO şeklindedir. Örgü parametreleri $a=b=5,396 \text{ Å}$, $c=37,180 \text{ Å}$ dur (Koyama ve ark., 1988). Şekil 3.5’ te Bi-2223 fazının kristal yapısının şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 3.5 Bi-2223 fazının kristal yapısı (Boğaz, 2006)

Saf Bi-2223 fazını elde etmek oldukça zordur, faz oluşumu sırasında Bi-2212 ve Ca_2PbO_4 fazlarıyla karşılaşılabilir. Bu olumsuz etkileri ortadan kaldırmak için hazırlama tekniklerinde değişiklik, katkılama gibi çalışmalar yapılmaktadır.

3.3 Bizmut Tabanlı Yüksek Sıcaklık Süperiletkenlerine Katkılamanın Etkileri

Bilim dünyasında heyecan verici bir olay olan süperiletkenliğin keşfinden sonra, bilim insanları bu keşfi uygulama alanlarına aktarabilmek için çalışmalar yapmıştır. Oda sıcaklığında süperiletken olan malzemeler üretebilmek ve bunu endüstriyel alanda kullanabilmek bir devrim yaratacaktır. Fakat tüm bunlardan önce aşılması gereken yüksek sıcaklık süperiletkenleri ile ilgili bazı ciddi sorunlar vardır.

Yüksek sıcaklık süperiletkenleri üzerine şimdiye kadar yapılan çalışmaların çoğu yeni süperiletken malzemeler üretmenin yanı sıra üretilen malzemelerin özelliklerini karakterize etmek ve bunları geliştirmek olmuştur. Seramik süperiletkenlerin hepsi II. tip süperiletkenlerdir ve yüksek kritik manyetik alana sahiptirler. Kırılgan bir yapıya sahip olup tel haline getirilmeleri zordur, yüksek akım taşıma kapasitelerine sahip değildir ve zaman içinde kararsız hale gelme eğilimindedirler (Beiser, 2008). Bu sorunları aşabilmek için araştırmacılar malzemenin hazırlama tekniklerinde değişiklikler denemiş özellikle katkılama ve yerdeğiştirme çalışmaları yapmışlardır. Katkılamanın ve yer değiştirmenin, fiziksel (kritik sıcaklık (T_c), kritik akım yoğunluğu (J_c), örgü parametreleri gibi), süperiletken, manyetik, mekaniksel özelliklerine ve elektriksel kararlılığına etkileri incelenmiştir (Bilgili, 2013).

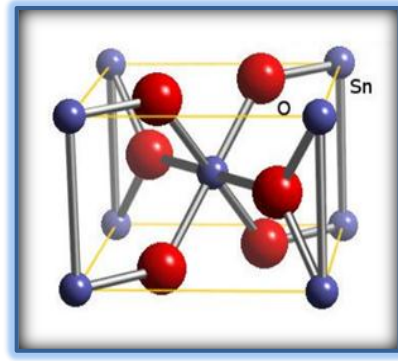
BSCCO sistemlerine katkılama; malzemenin özelliklerini değiştirerek süperiletkenliği hakkında daha fazla bilgi sahibi olmak ve malzemenin yoğunluğu, tanecik yapısı ve kırılganlığını geliştirebilmeyi amaçlamaktadır.

BSCCO ailesinin Bi-2223 fazını saf bir şekilde elde etmek zordur. Üretilen yüksek sıcaklık süperiletkeninde safsızlık ve Bi-2212 fazlarıyla karşılaşmak olasıdır. Bu sorunu aşmak için Bizmut (Bi) yerine kısmi Kurşun (Pb) katkılanmıştır, Bi-2223 fazının oluşumuna olumlu yönde etki ettiği ve kararlılığını iyileştirdiğinin kanıtlanması yeni atom katkılama çalışmalarını arttırmıştır (Sykorova ve ark., 2002).

2001 yılında Khalil tarafından, katıhal reaksiyon yöntemi ile daha kararlı bir yapıya sahip olan $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ genel formülüne sahip süperiletken sisteme $x=0,00-0,05$ aralığında Pb katkısı yapılmıştır. $x=0,3$ değerine kadar katkı arttıkça süperiletken özelliklerinin arttığı gözlemlenmiştir. Tanecikler arasındaki bağlanma artmış, porozite azalmıştır. Kritik sıcaklığı 113 K elde edilmiştir. $x=0,3$ ' ten sonra Pb katkılamasının arttırılması olumsuz yönde etkilemeye başlamıştır (Khalil, 2002).

Nadir toprak elementleri olarak da adlandırılan Lantanitler (C, Si, Ge, Sn, Pb) zayıf metallerdir, farklı iyonik yarıçaplara ve farklı manyetik momentlere sahiptirler. Bu özelliklere sahip olması yüksek sıcaklık süperiletkenlerine katkılanmasında önem

kazandırmıştır. Kalay (Sn) elementi, yumuşak, tel ve haline getirilebilen, tetragonal bir yapıya sahip metalik bir elementtir (Şekil 3.6). Oksijenli bileşiği olan SnO_2 , yüksek optik geçirgenliği ve elektrik iletkenliği sayesinde bilim ve teknolojik uygulama alanlarında büyük ölçüde yer almaktadır (Özkendir, 2006).



Şekil 3.6 SnO_2 bileşiğinin kristal yapısı (Özkendir, 2006)

2002 yılında Garnier ve ark., literatürde sıklıkla kullanılan başlangıç stokiyometrisi $\text{Bi}_{1,85}\text{Pb}_{0,35}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3,1}\text{Sn}_{0,1}$ olan Bi-2223 fazına nano- SnO_2 parçacıkları katkılamanın etkilerini açıklamayı amaçlamışlardır. Katkısız örnekten katkılı örneğe doğru c parametresinde artış gözlemlemişlerdir. XRD ölçümlerinden iki karakteristik pik elde etmişlerdir ve bunun Ca_2PbO_4 ve Ca_2SnO_4 safsızlık fazlarına ait olabileceğini düşünmüşlerdir. SEM görüntülerinden de elde ettikleri sonuçlardan aynı safsızlık fazlarının oluştuğunu gözlemlemişlerdir (Garnier ve ark., 2002).

2011 yılında A. I. Abou-Aly ve ark. tarafından, katıhal reaksiyon yöntemi ile hazırlanan $\text{Bi}_{1,6}\text{Pb}_{0,4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ süperiletken fazına nano- SnO_2 parçacıkları eklenerek fiziksel özelliklerine etkisi araştırılmıştır. Örneklerin faz oluşumunun analizi ve mikroyapısı XRD, SEM ve EDS ile, elektriksel direnç ve kritik akım yoğunluğu dört-nokta uç metodu ile incelenmiştir. Bu çalışmada SnO_2 nano parçacıkları örneğin toplam kütesinin ağırlığınca yüzdesi olarak ($x=0,0-2,0$ wt%) katkılanmıştır $[(\text{SnO}_2)_x\text{Bi}_{1,6}\text{Pb}_{0,4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}]$. Örnek $x=0,4$ wt% değerinde maksimum kritik sıcaklık, kritik akım yoğunluğuna, hacim kesrine ve c örgü parametresine ulaşmıştır (Abou-Aly ve ark., 2011).

2012 yılında R. Awad ve ark. tarafından SnO_2 nano parçacıklarının eklenmesiyle $\text{Bi}_{1,6}\text{Pb}_{0,4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ süperiletken fazının Vickers mikrosertliğine etkisi incelenmiştir. Örneğe ağırlığınca ($x=0,0-2,0$ wt%) SnO_2 nano parçacıkları katkılanmıştır ve $x=0,4$ wt% değerinde maksimum Vickers mikrosertlik değerini almıştır. (Bi, Pb)-2223 örneği SnO_2 nano parçacığının belirli değerlere kadar katkılanmasıyla en uygun koşullara sahip olur ve bu nedenle de tel ve bant oluşumu gibi endüstriyel uygulama alanlarında çok caziptir (Awad ve ark., 2012).

2014 yılında A. Agail ve R. Abd-Shukor tarafından, ağırlığınca ($x=0,0-0,05$ wt%) SnO_2 nano parçacık katkılanan $\text{Bi}_{1,6}\text{Pb}_{0,4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{Sn}_x\text{O}_{10}$ süperiletken seramiğe etkisi incelenmiştir. SEM ve XRD sonuçlarından, örneğin kritik sıcaklığı, kritik akım yoğunluğu, yapısı ve mikroyapısı hakkında bilgi edinilmiştir. $x=0,02$ wt% değerinde maksimum sonuçlara ulaşılmıştır (Agail ve Shukor, 2014).

2015 yılında Aljurani ve Aldulaimi tarafından, (Bi, Pb)-2223 fazına nano- SnO_2 katkılamanın süperiletken özelliklerindeki gelişimi araştırılmıştır. Katıhal reaksiyon metoduyla hazırlanan $(\text{SnO}_2)_x\text{Bi}_{1,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ stokiometrisine sahip süperiletken seramiğe ağırlığınca ($x=0,0-0,8$ wt%) ilk önce 120-200 nm boyutlarında normal SnO_2 parçacıkları daha sonra 20-40 nm boyutlarında SnO_2 nano parçacıkları eklenerek analiz edilmiştir. Her ikisinde de $x=0,4$ wt% değerine kadar süperiletken geçiş sıcaklığı ve hacim kesri artarken, katkıların daha yüksek konsantrasyonlarında değerler azalmaktadır. Yani tanecikler arasındaki bağlanmada zayıflama, taneler arası akım yoğunluğunda bozulmalar olduğu sonucuna varmışlardır (Aljurani ve Aldulaimi, 2015).

BÖLÜM DÖRT

DENEYSEL YÖNTEM

4.1 Süperiletken Malzeme Hazırlama Yöntemleri

Yüksek sıcaklık süperiletken seramik malzemeleri üretilirken süperiletken özellikleri hazırlama yöntemlerine göre değişiklik gösterdiği için amaca yönelik hazırlama yöntemleri tercih edilir. Süperiletken malzeme hazırlama yöntemlerinden bazıları; katıhal reaksiyon yöntemi, çözelti-jel yöntemi, eritme-döküm yöntemi, cam-seramik yöntemi, ince film ve kalın film üretme yöntemleridir. Tüm bu yöntemlerin ortak bir amacı vardır. Gerekli stokiyostride parçacık boyutunu küçültüp homojen bir malzeme üretebilmektir.

4.1.1 Katıhal Reaksiyon Yöntemi

Süperiletken seramik malzeme üretilirken ucuzluğu ve kolaylığı açısından en çok tercih edilen yöntemlerden biri katıhal reaksiyon yöntemidir. Başlangıç tozları atomik stokiyostride göre uygun miktarlarda tartılıp, karıştırılır ve homojen hale gelene kadar agat havanda öğütülür. Oda sıcaklığında öğütülen başlangıç tozları süperiletken sistemine bağlı olarak sıcaklığı ayarlanarak kalsine edilir. Böylece ilk ısı işlem uygulanmış olur. Kalsinasyon işleminde amaç; karıştırma ve öğütme sırasında malzemede oluşan atıkların, oksitlerin, karbondioksitlerin ve yabancı maddelerin sıcaklık uygulanarak malzemedan ayrışmasını sağlamaktır. Saptanan sıcaklıktan tekrar oda sıcaklığına düşmesi beklendikten sonra soğuyan tozlar fırından çıkarılıp tekrar öğütme işleminden geçirilir. Karıştırma, öğütme ve kalsinasyon işlemi gerekli görülürse birkaç kere tekrar edilebilir. Kalsine edilmiş tozlar tanecikler arasındaki bağlantıları güçlendirmek için, süperiletken sistemine bağlı olarak uygun basınç altında pellet haline getirilir ve yine uygun sıcaklıkta sinterlenir. Sinterleme işleminin amacı; kritik sıcaklığın yükseltilmesi, tanecikler arası bağlantıları güçlendirmek ve örgü kusurlarını ortadan kaldırmaktır. Sinterleme işlemi bittikten sonra fırın oda sıcaklığına kadar yavaşça soğutulmalıdır.

4.2 Örneklerin Hazırlanması

$\text{Bi}_{1,7-x}\text{Pb}_{0,3}\text{Sn}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($x=0,00, 0,05, 0,10, 0,15, 0,20$) genel formülüne sahip süperiletken seramik örnekler katıhal reaksiyon yöntemi ile hazırlanmıştır. Bileşiği oluşturan başlangıç tozları olarak %99 saflıkta Bi_2O_3 , PbO , SrCO_3 , CaCO_3 , CuO , SnO_2 tozları kullanılmıştır (Tablo 4.1).

Katkısız ve boyutları yaklaşık 100 nm' den büyük SnO_2 nano parçacık katkılanmış toplam beş örnek, katkı oranlarına göre sırasıyla Sn0, Sn1, Sn2, Sn3 ve Sn4 olarak adlandırılmıştır.

Örnek Sn0 ($x=0,00$) $\rightarrow \text{Bi}_{1,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$

Örnek Sn1 ($x=0,05$) $\rightarrow \text{Bi}_{1,65}\text{Pb}_{0,3}\text{Sn}_{0,05}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$

Örnek Sn2 ($x=0,10$) $\rightarrow \text{Bi}_{1,60}\text{Pb}_{0,3}\text{Sn}_{0,10}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$

Örnek Sn3 ($x=0,15$) $\rightarrow \text{Bi}_{1,55}\text{Pb}_{0,3}\text{Sn}_{0,15}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$

Örnek Sn4 ($x=0,20$) $\rightarrow \text{Bi}_{1,50}\text{Pb}_{0,3}\text{Sn}_{0,20}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$

Örnekler Tablo 4.2' de olduğu gibi stokiometrik oranlarına göre hassas terazide tartılıp, homojen hale gelene kadar oda sıcaklığında agat havanda her biri 15 dakika öğütülmüştür. Öğütülen tozlar alümina kroze kaplara yerleştirilmiştir. Elde edilen tozlar programlanabilir kül fırında 820 °C' de 20 saat kalsine edilmiştir. İlk kalsinasyondan sonra fırın oda sıcaklığına kadar soğutulup örnekler tekrar öğütülmek üzere çıkarılmıştır. Topaklar haline gelen ve rengi koyulaşan örnekler tekrar agat havanda iyice öğütülmüştür. Daha sonra homojenliği arttırmak için ikinci kez 820 °C' de 20 saat kalsine edilmiştir. Fırın oda sıcaklığına kendiliğinden soğuduktan sonra her bir kaptaki örnek tekrar öğütülüp presleme aleti ile 450 MPa' lık basınç altında 13 mm çapında ve 1-1,5 mm kalınlığında pelletler haline getirilmiştir. Pellet haline getirilen örnekler alümina kroze kaplara yerleştirilmiş ve son ısıl işlem olan sinterleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Kül fırında 845 °C' de 120 saat boyunca sinterlenmiştir. Oda sıcaklığına kadar soğuduktan sonra örnekler fırından çıkartılıp havayla temasını engellemek için nem tutucu desikatörde muhafaza edilmiştir ve istenilen ölçümler alınmıştır. Tablo 4.3' te hazırlanan örneklerle uygulanan ısıl

işlemler verilmiştir. Şekil 4.1’ de örnek hazırlama aşamalarında kullandığımız ölçüm aletleri ve cihazların görüntüleri verilmiştir.

Tablo 4.1 Bileşiği oluşturan başlangıç tozlarının saflık dereceleri ve molekül ağırlıkları

Bileşik	Saflık Derecesi (%)	Molekül Ağırlığı (g/mol)
Bi ₂ O ₃	%99,99	465,959
PbO	%99,99	223,199
SrCO ₃	%99,99	147,630
CaCO ₃	%99,99	100,090
CuO	%99,99	79,545
SnO ₂	%99,99	150,710

Tablo 4.2 Bi_{1,7-x}Pb_{0,3}Sn_xSr₂Ca₂Cu₃O_y örneği için başlangıç tozlarının ağırlık hesabı

x	Bi ₂ O ₃	PbO	SrCO ₃	CaCO ₃	CuO	SnO ₂	Toplam
0,00	3,3085	0,5593	2,4664	1,6722	1,9934	-	10,000
0,05	3,2223	0,5613	2,4749	1,6779	2,0000	0,0632	9,9996
0,10	3,1355	0,5632	2,4835	1,6838	2,0072	0,1268	10,000
0,15	3,0480	0,5652	2,4922	1,6896	2,0142	0,1908	10,000
0,20	2,9600	0,5671	2,5008	1,6955	2,0212	0,2553	9,9999

Tablo 4.3 Hazırlanan örneklere uygulanan ısıt işlemler

Program	Sıcaklık	Süre
I. Kalsinasyon	820 °C	20 saat
II. Kalsinasyon	820 °C	20 saat
Sinterizasyon	845 °C	120 saat



Şekil 4.1 Örnek hazırlama sırasında kullanılan ölçüm aletleri ve cihazlar

BÖLÜM BEŞ

DENEYSEL SONUÇLAR

5.1 AC Manyetik Alınganlık Sonuçları

Yüksek sıcaklık süperiletkenlerinin iki karakteristik özelliği olan mükemmel iletkenlik ve mükemmel diyamanyetizmaya sahip olup olmadıkları, direncinin ve süseptibilitesinin sıcaklıkla değişiminin ölçülmesiyle mümkündür. Süseptibilite yani ac manyetik alınganlık ölçümü elde edilen malzemenin süperiletkenliğe geçiş sıcaklığını ve diyamanyetik geçişini gözlemlemek için yapılır. Karşılıklı indüktans tekniği ile yapılan ac manyetik alınganlık ölçümlerinde gerçek (χ') ve sanal (χ'') olmak üzere iki bileşen karşımıza çıkmaktadır.

AC manyetik alınganlık ölçüm cihazı ile boyutları dikdörtgen şeklinde kesilerek hazırlanan örneklerle, sabit frekansta (1000 Hz), 0,25, 0,5, 1 ve 2 Oe değerinde farklı ac alanları uygulanarak 30 K ile 150 K sıcaklık değerleri arasında ölçüm yapılmıştır. $\text{Bi}_{1,7-x}\text{Pb}_{0,3}\text{Sn}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ süperiletken seramiklerin ölçüm sonuçlarından elde edilen Sn0, Sn1, Sn2, Sn3 ve Sn4 örnekleri için ac manyetik alınganlığın sıcaklığa bağlı değişim grafikleri Şekil 5.1, 5.2, 5.3, 5.4 ve 5.5' te verilmiştir. Şekil 5.6' da ölçümlerimizi aldığımız ac manyetik alınganlık ölçüm cihazının görüntüsü verilmiştir.

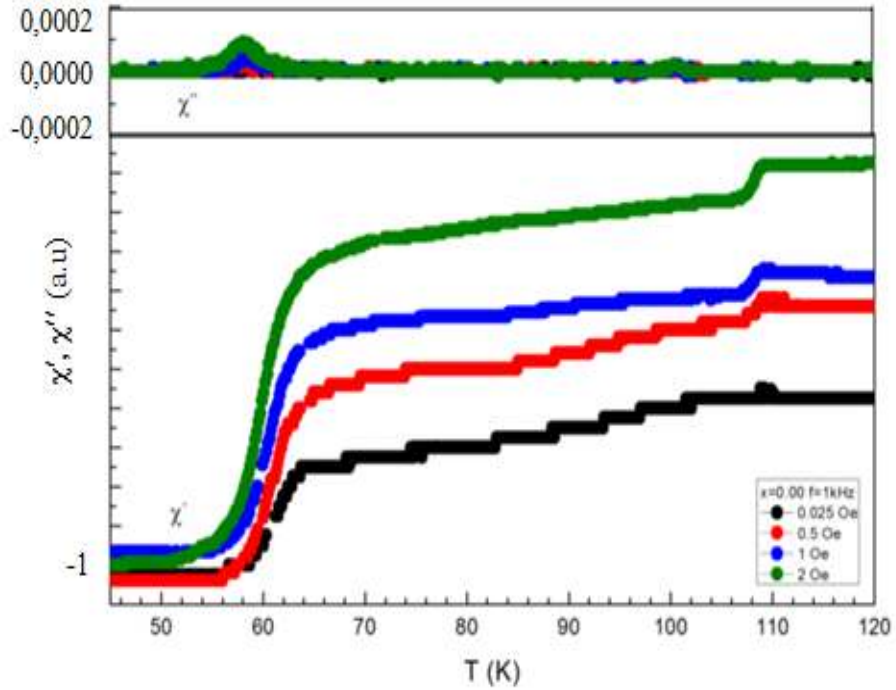
AC manyetik alınganlığın sıcaklığa bağlı grafiklerinin $\chi' - T$ eğrilerinde iki belirgin düşüş gözlenir. Bu düşüşler diyamanyetik geçişi ifade etmektedir. Sn0, Sn1, Sn2, Sn3 ve Sn4 örnekleri için ilk diyamanyetik geçiş olan T_c^{on} ile gösterilen onset sıcaklık değerleri sırasıyla 108,559 K, 109,985 K, 101,281 K, 101,670 K ve 92,676 K olarak gözlemlenmiştir. Maksimum T_c^{on} değeri Sn1 örneğinde elde edilmiştir.

AC manyetik alınganlığın sanal kısmı olan $\chi'' - T$ eğrilerinde maksimum pik T_p değerini verir. Bu değer ac alan şiddetine bağlı, diyamanyetik geçiş sırasında tanecikler arasındaki bölgede kayıp enerji olarak tanımlanmaktadır (Bilgili ve Kocabaş, 2014). 0,25 Oe, 0,5 Oe, 1 Oe ve 2 Oe' e karşılık gelen 20 A/m, 40 A/m, 80

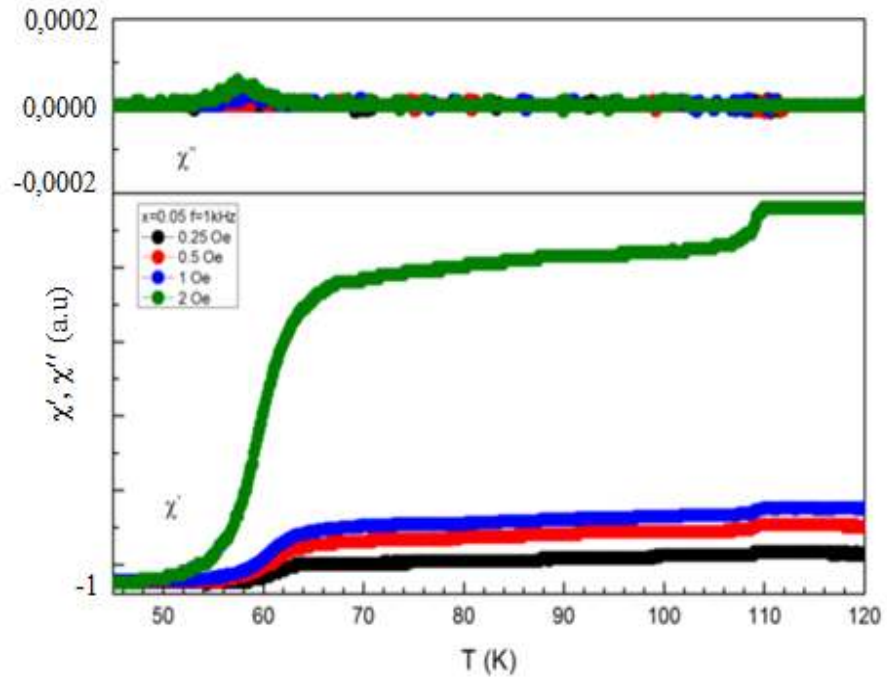
A/m ve 160 A/m ac alanda T_p değerleri Sn0, Sn1, Sn2, Sn3 ve Sn4 örnekleri için sırasıyla 62-59 K, 60-59 K, 58-55 K, 63-60 K ve 55-52 K değerleri gözlemlenmiştir. Tablo 5.1’ de tüm örnekler için farklı ac alanlarda T_c^{on} ve T_p sıcaklık değerleri verilmiştir. Manyetik alan şiddetine bağlı T_p değerlerinin değişimi Şekil 5.7’ de gösterilmiştir.

Tablo 5.1 Sn0, Sn1, Sn2, Sn3 ve Sn4 örnekleri için farklı ac alanlarda onset sıcaklıkları (T_c^{on}) ve maksimum pik (T_p) sıcaklıkları

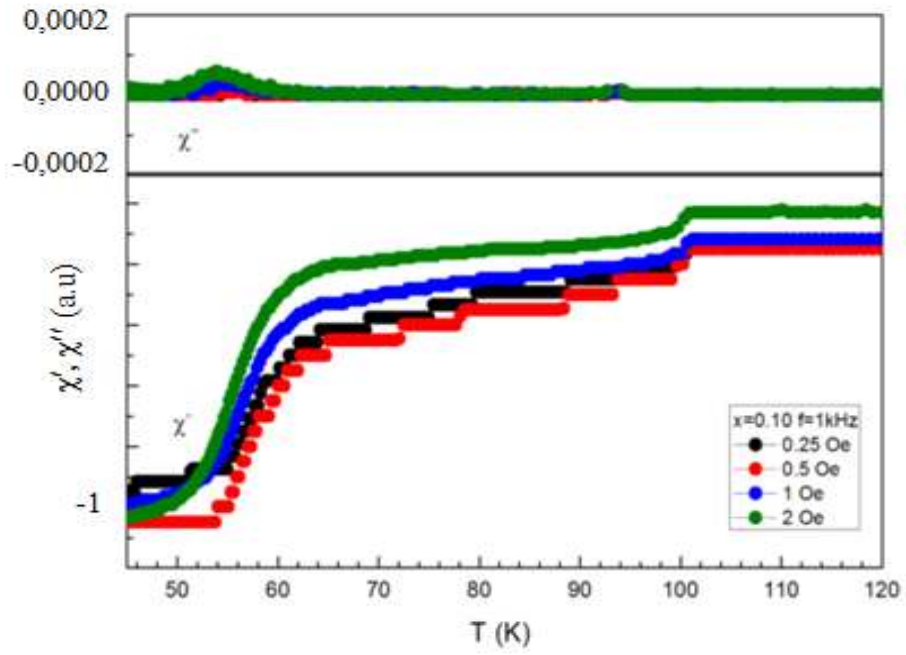
Örnek	$T_c^{on}(K)$	$T_p(K)$			
		20 (A/m)	40 (A/m)	80 (A/m)	160 (A/m)
Sn0	108,559	62,136	61,364	60,886	59,948
Sn1	109,985	60,261	58,220	60,408	59,157
Sn2	101,281	58,626	56,013	55,535	55,223
Sn3	101,670	63,864	63,239	61,404	60,954
Sn4	92,676	55,223	53,972	53,494	52,557



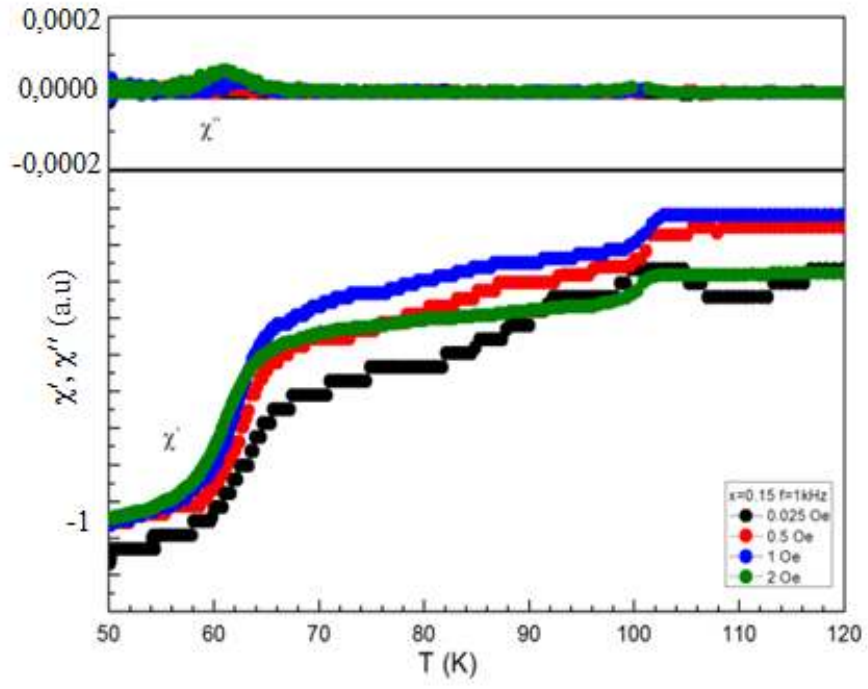
Şekil 5.1 Sn0 ($\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$) örneği için ac manyetik alınganlık-sıcaklık grafiği



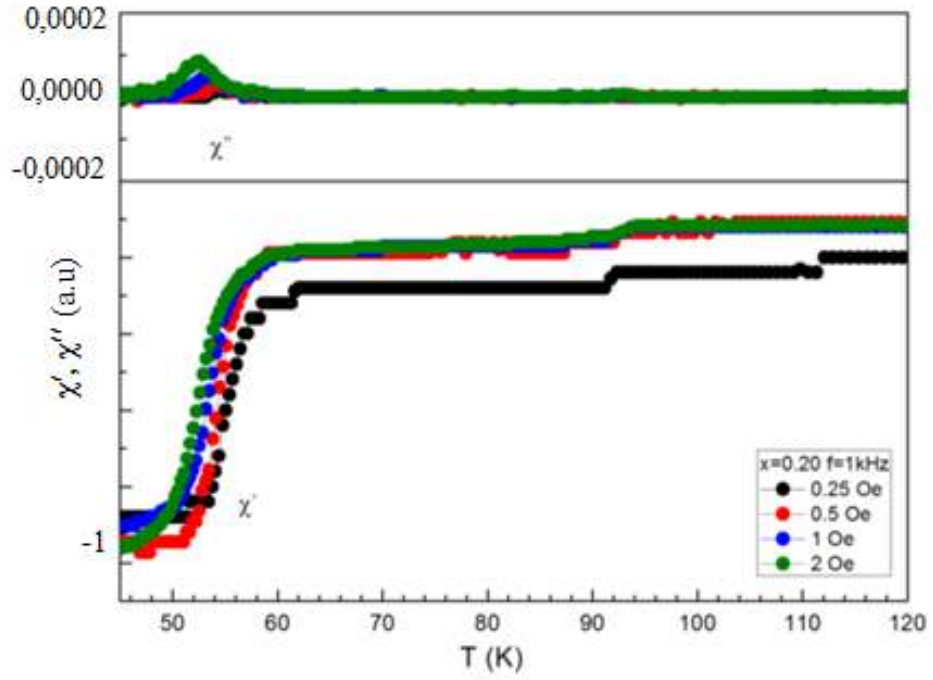
Şekil 5.2 Sn1 ($\text{Bi}_{1,65}\text{Pb}_{0,3}\text{Sn}_{0,05}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$) örneği için ac manyetik alınganlık-sıcaklık grafiği



Şekil 5.3 Sn2 ($\text{Bi}_{1,60}\text{Pb}_{0,3}\text{Sn}_{0,10}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$) örneği için ac manyetik alınganlık-sıcaklık grafiği



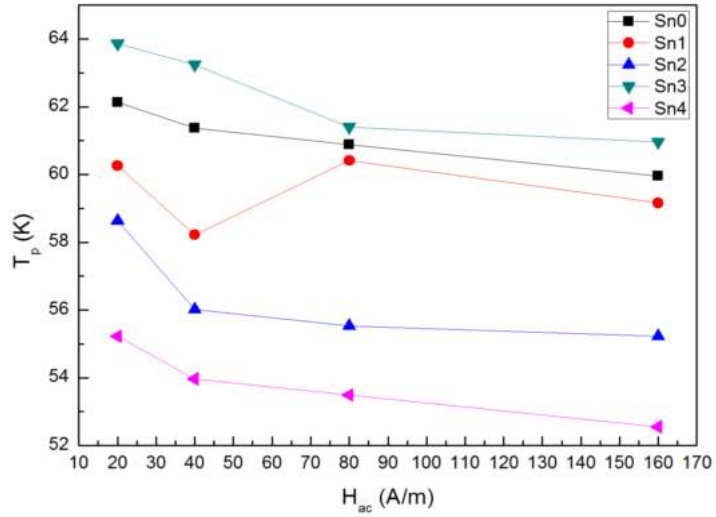
Şekil 5.4 Sn3 ($\text{Bi}_{1,55}\text{Pb}_{0,3}\text{Sn}_{0,15}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$) örneği için ac manyetik alınganlık-sıcaklık grafiği



Şekil 5.5 Sn4 ($\text{Bi}_{1,50}\text{Pb}_{0,3}\text{Sn}_{0,20}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$) örneği için ac manyetik alınganlık-sıcaklık grafiği



Şekil 5.6 AC manyetik alınganlık ölçüm cihazı



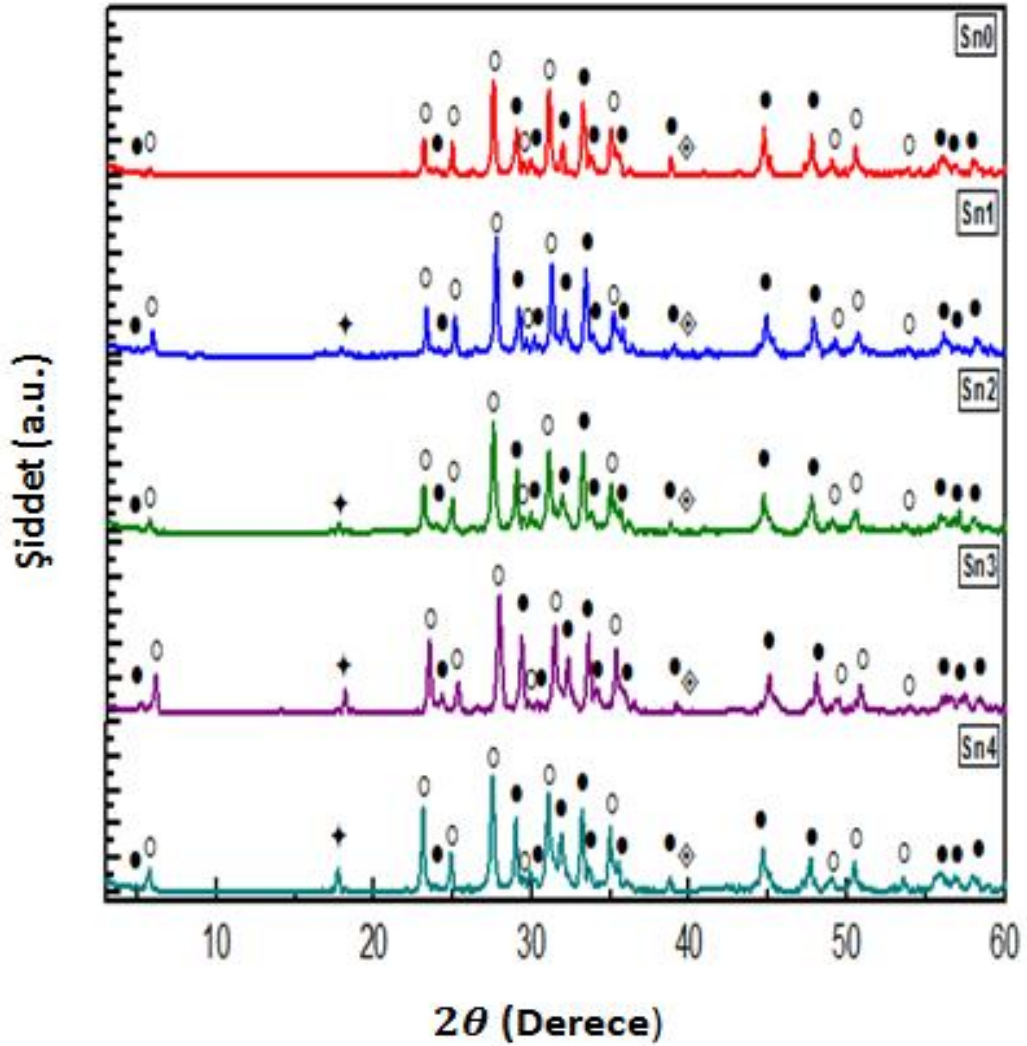
Şekil 5.7 Sn0, Sn1, Sn2, Sn3 ve Sn4 örnekleri için H_{ac} ile maksimum pik sıcaklığı (T_p) değişimi

5.2 XRD Ölçüm Sonuçları

SnO_2 nano parçacık katkılı $\text{Bi}_{1,7-x}\text{Pb}_{0,3}\text{Sn}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($x=0,00, 0,05, 0,10, 0,15, 0,20$) süperiletken seramiğinin yapısındaki yüksek- T_c fazı (Bi-2223), düşük- T_c fazı (Bi-2212) ve safsızlık fazları X-ışını toz kırınım desenlerinden analiz edilmiştir.

Tüm örnekler için Şekil 5.8’ de XRD desenleri verilmiştir. XRD desenleri incelendiğinde süperiletken örneğin yapısında birbirlerine yakın miktarlarda Bi-2223

fazı ile Bi-2212 fazı, az miktarda da Ca_2PbO_4 ve CuO safsızlık fazları tespit edilmiştir. Şekil 5.8’ de ● ile gösterilen Bi-2223 fazını, ○ ile gösterilen Bi-2212 fazını, ◆ ile gösterilen Ca_2PbO_4 safsızlık fazını ve ◇ ile gösterilen CuO safsızlık fazını ifade etmektedir. Bi-tabanlı süperiletken fazın iki karakteristik piki; Bi-2223 ve Bi-2212 için $2\theta \sim 4,7^\circ$ ve $2\theta \sim 5,7^\circ$ ’ de gözlemlenmiştir. Safsızlık fazı olan Ca_2PbO_4 için $2\theta \sim 17,8^\circ$, CuO için $2\theta \sim 40^\circ$ ’ de gözlemlenmiştir. Saf örnekte gözlemlenmeyen Ca_2PbO_4 fazı, SnO_2 nano parçacıklarının katkı oranı arttıkça şiddeti artmıştır. Safsızlık fazının gözlemlenebilir derece artmasından dolayı katkının yapıyı olumlu yönde etkilemediğini söyleyebiliriz.



Şekil 5.8 Sn0, Sn1, Sn2, Sn3 ve Sn4 örnekleri için XRD desenleri (● Bi-2223 fazı, ○ Bi-2212 fazı, ◇ CuO , ◆ Ca_2PbO_4)

XRD desenlerinden Bi-2223 ve Bi-2212 fazlarının pik şiddetleri belirlenerek hacim kesirleri hesaplanmıştır.

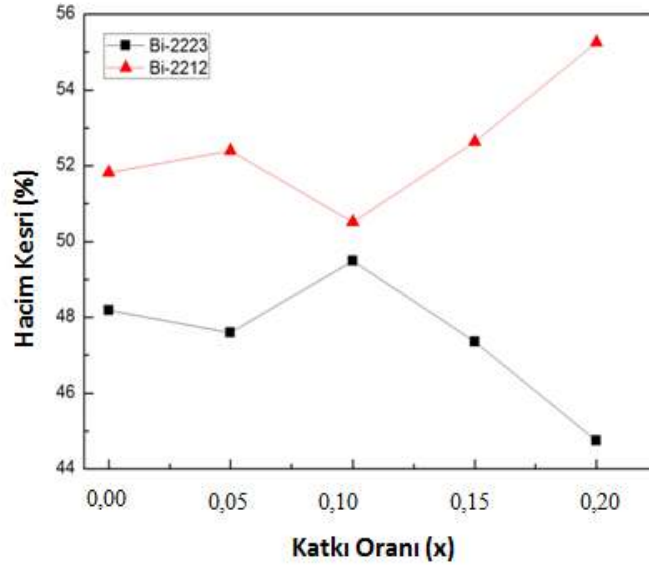
$$V_{Bi2223} = \frac{\Sigma I_{Bi2223}}{\Sigma I_{Bi2223} + \Sigma I_{Bi2212}} \times 100\% \quad (5.1)$$

$$V_{Bi2212} = \frac{\Sigma I_{Bi2212}}{\Sigma I_{Bi2212} + \Sigma I_{Bi2223}} \times 100\% \quad (5.2)$$

Denklem (5.1) ve (5.2)' de verilen I_{Bi2223} ve I_{Bi2212} , Bi-2223 ile Bi-2212 fazlarının pik şiddetlerini ifade etmektedir (Baqiah ve ark., 2009). Hesaplanan hacim kesirleri Tablo 5.2' de verilmiştir. Bi-2223 fazının en yüksek, Bi-2212 fazının ise en düşük değeri Sn2 örneğinde gözlemlenmiştir. Şekil 5.9' da Bi-2223 ve Bi-2212 fazlarının hacim kesirlerinin katkı oranına bağlı olarak değişimi verilmiştir.

Tablo 5.2 Sn0, Sn1, Sn2, Sn3 ve Sn4 örneklerinin Bi-2223 ve Bi-2212 fazlarının hacim kesirleri

Örnek	Hacim Kesri (%)	
	Bi-2223	Bi-2212
Sn0	48,18	51,82
Sn1	47,60	52,40
Sn2	49,49	50,51
Sn3	47,36	52,64
Sn4	44,74	55,26

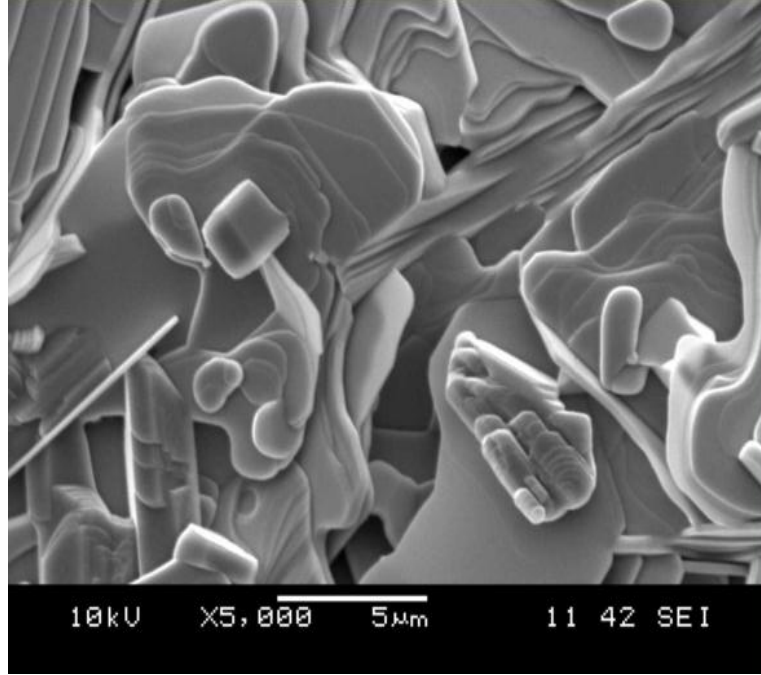


Şekil 5.9 Bi-2223 ve Bi-2212 fazlarının katkı oranına göre değişimi

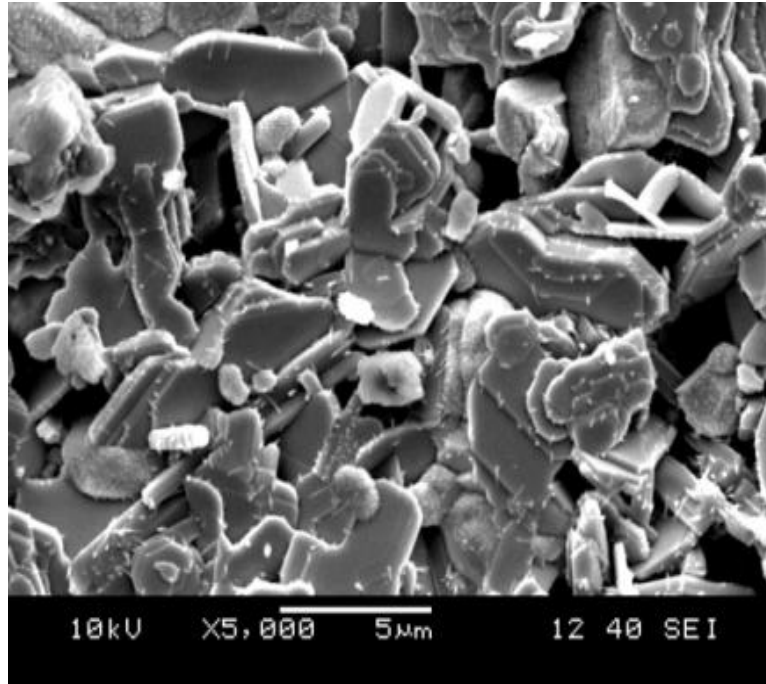
5.3 SEM Sonuçları

Taramalı elektron mikroskobu ile yapılan SEM analiziyle süperiletken malzemenin yüzeyinde oluşan çatlaklar, kırıklar, tortular, süperiletken olmayan safsızlıklar ve daha düşük geçiş sıcaklığına sahip süperiletken fazlar kolaylıkla tespit edilebilir. Tanecikli yapıda olan süperiletken seramik örneklerde tanecikler rastgele yönelime sahip ve tanecikleri arasında zayıf bağlanma olduğu gözlenmektedir.

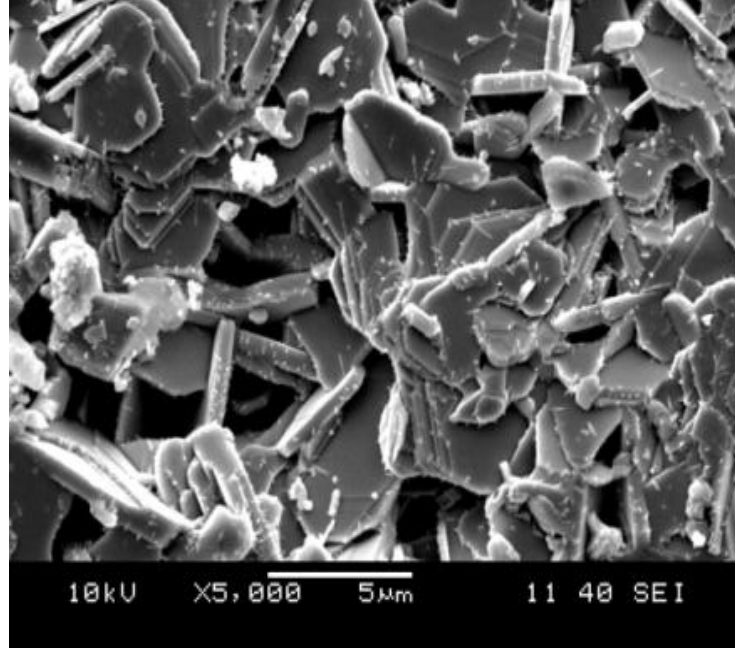
Katkısız ve katkılı $\text{Bi}_{1,7-x}\text{Pb}_{0,3}\text{Sn}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($x=0,00, 0,05, 0,10, 0,15, 0,20$) süperiletken örneklerine uygulanan ısıt işlemler sonucunda, süperiletken örneklerin kristal yapısında meydana gelen değişiklikler SEM görüntülerinden analiz edilmiştir. Yüzey morfoloji görüntüleri $\times 5000$ büyütme ile Sn0, Sn1, Sn2, Sn3 ve Sn4 örnekleri için sırasıyla Şekil 5.10, 5.11, 5.12, 5.13 ve 5.14' te verilmiştir.



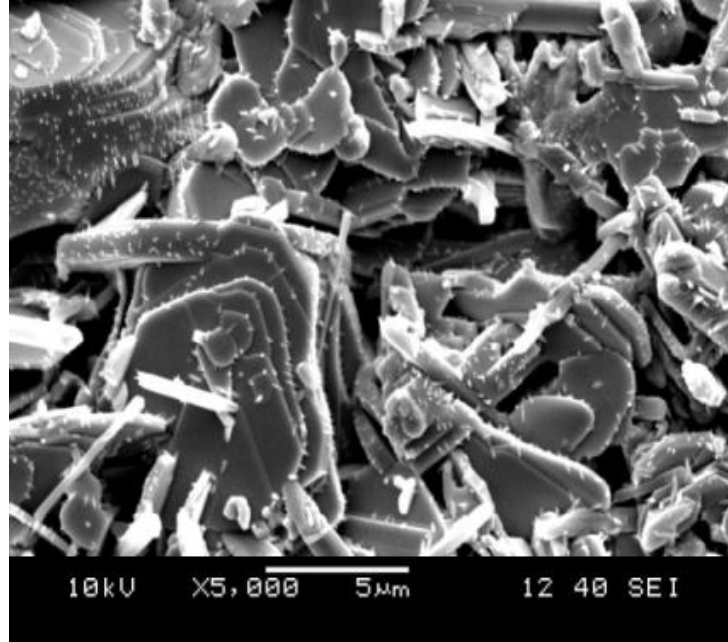
Şekil 5.10 Sn0 ($\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$) örneği için SEM görüntüsü



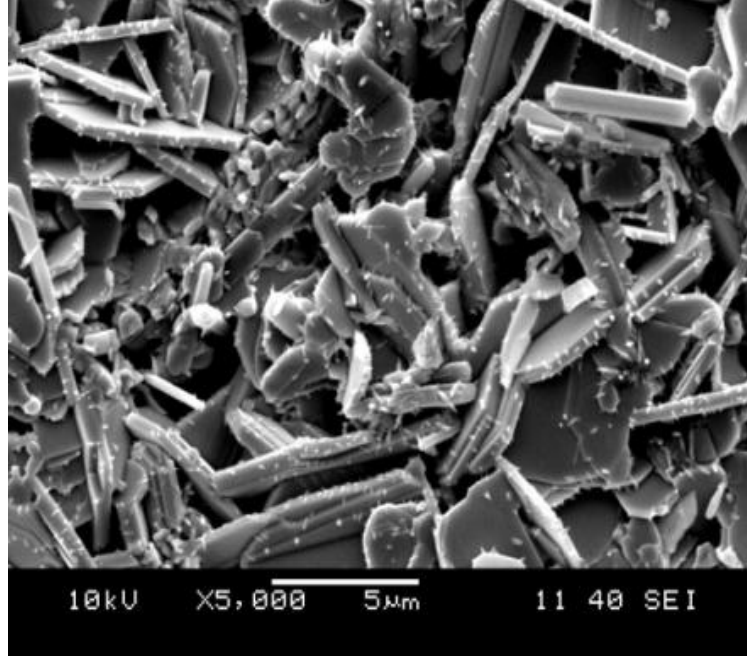
Şekil 5.11 Sn1 ($\text{Bi}_{1.65}\text{Pb}_{0.3}\text{Sn}_{0.05}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$) örneği için SEM görüntüsü



Şekil 5.12 Sn2 ($\text{Bi}_{1.60}\text{Pb}_{0.3}\text{Sn}_{0.10}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$) örneği için SEM görüntüsü



Şekil 5.13 Sn3 ($\text{Bi}_{1.55}\text{Pb}_{0.3}\text{Sn}_{0.15}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$) örneği için SEM görüntüsü



Şekil 5.14 Sn4 ($\text{Bi}_{1.50}\text{Pb}_{0.3}\text{Sn}_{0.20}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$) örneği için SEM görüntüsü

SEM görüntüleri incelendiğinde katkısız örneğin düzgün tabakalaşmış homojen bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. SnO_2 nano parçacıklarının katkılanmasıyla yapıda düzensizlik ve boşlukların arttığı, küçük iğne benzeri yapıların oluştuğu, tanecik boyutlarının ve homojenliğin azaldığı gözlemlenmektedir. SnO_2 nano parçacıklarının katkısı arttıkça bariyer olarak rol oynadığı ve tanecik büyümesine engel olduğu düşünülmektedir (Abou-Aly ve ark., 2011).

5.4 Yoğunluk Ölçüm Sonuçları

$\text{Bi}_{1.7-x}\text{Pb}_{0.3}\text{Sn}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ süperiletken seramiğine SnO_2 nano parçacıklarının katkılanmasıyla elde edilen beş örneğin yoğunluk ölçümleri Arşimet prensibine göre yapılmıştır. Örneklerin havadaki ağırlıkları ve saf sudaki ağırlıkları ölçülüp 5.3' te verilen bağıntı kullanılarak yoğunluk değerleri hesaplanmıştır.

$$\rho = \frac{W(h)[\rho(s)-\rho(h)]}{0,99983[W(s)-W(h)]} + \rho(h) \quad (5.3)$$

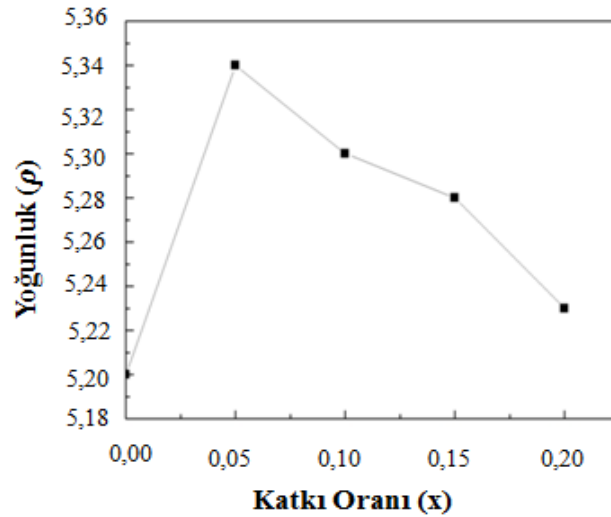
Bağıntıda, $W(h)$ örneğin havadaki ağırlığını, $W(s)$ örneğin saf sudaki ağırlığını, $\rho(h)$ havanın yoğunluğunu ($\rho(h) = 0,0012 \text{ g/cm}^3$) ve $\rho(s)$ saf suyun yoğunluğunu

ifade etmektedir. BPSCCO sistemleri için örgü parametrelerinden elde edilen teorik yoğunluk değeri yaklaşık $6,3 \text{ g/cm}^3$ tür (Kocabaş ve ark, 2010).

Tüm örnekler için Arşimet prensibi kullanılarak yapılan yoğunluk ölçümlerinden elde edilen değerler Tablo 5.3’ te ve bu yoğunluk değerlerinin katkı oranına bağlı olarak değişimi Şekil 5.15’ te verilmiştir. Aynı örneklerin yoğunlukları boyut ölçümlerinden sırasıyla $4,1247 \text{ g/cm}^3$, $3,9673 \text{ g/cm}^3$, $3,7922 \text{ g/cm}^3$, $4,0222 \text{ g/cm}^3$ ve $3,9076 \text{ g/cm}^3$ olarak elde edilmiştir.

Tablo 5.3 Sn0, Sn1, Sn2, Sn3 ve Sn4 örneklerinin yoğunluk değerleri

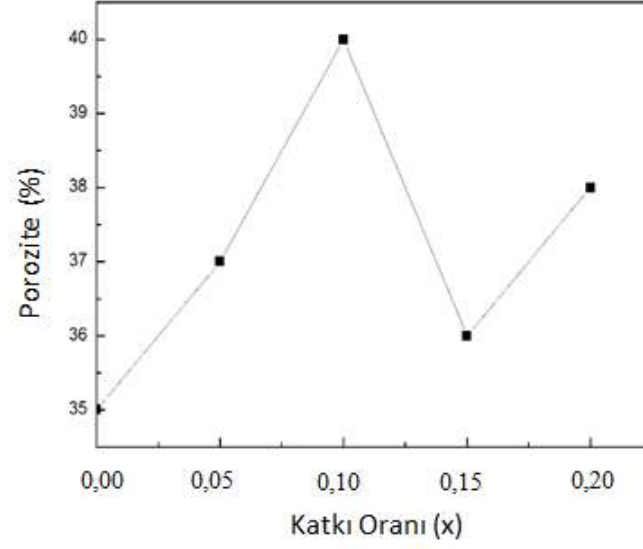
Örnek	Yoğunluk değeri (g/cm^3)
Sn0	5,2006
Sn1	5,3438
Sn2	5,3056
Sn3	5,2802
Sn4	5,2324



Şekil 5.15 Sn0, Sn1, Sn2, Sn3 ve Sn4 örneklerinin katkı oranına bağlı yoğunluk değişimi

Örneklerin teorik yoğunluk değerleri $6,3 \text{ g/cm}^3$ alındığında, süperiletken malzemenin tanecikleri arasındaki bağıllığın ve gözenekliliğin göstergesi olan porozitenin Sn0, Sn1, Sn2, Sn3 ve Sn4 için sırasıyla %35, %37, %40, %36 ve %38 olarak hesaplanır. Porozitenin katkı oranına bağlı olarak değişimi Şekil 5.16’ da

gösterilmiştir. Arşimet prensibinden yararlanılarak ölçülen yoğunluk değerleri teorik yoğunluğun sırasıyla %83, %85, %84, %84 ve %83' ü kadardır.



Şekil 5.16 Sn0, Sn1, Sn2, Sn3 ve Sn4 örneklerinin katkı oranına bağlı olarak gözeneklilik (porozite) değişimi

BÖLÜM ALTI

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, (Bi-Pb)-2223 süperiletken seramiklere SnO₂ nano parçacıklarının katkılanmasıyla yapısal özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. Katıhal reaksiyon yöntemi kullanılarak Bi_{1,7-x}Pb_{0,3}Sn_xSr₂Ca₂Cu₃O_y bileşiğine x=0,00, 0,05, 0,10, 0,15 ve 0,20 oranlarında SnO₂ nano parçacıkları katkılanmıştır ve örnekler sırasıyla Sn0, Sn1, Sn2, Sn3 ve Sn4 olarak adlandırılmışlardır. Elde edilen süperiletken örnekler ac manyetik alınganlık, X-ışını toz kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve yoğunluk ölçümleri alınarak analizleri yapılmıştır.

AC manyetik alınganlık ölçümlerinden seramik süperiletken örneklerin süperiletkenliğe geçiş sıcaklığı T_c^{on} ve pik sıcaklığı olarak adlandırılan T_p sıcaklığı saptanmıştır. Ölçüm sonuçları incelendiğinde en yüksek süperiletkenliğe geçiş sıcaklığı Sn1 örneğinde 109,985 K olduğu görülmüştür. Tüm örneklerin T_p değerlerine bakıldığında uygulanan alan şiddeti arttıkça azaldıkları gözlemlenmiştir.

XRD desenlerinden süperiletken fazın yapısında yüksek- T_c fazı Bi-2223, düşük- T_c fazı Bi-2212, safsızlık fazları Ca₂PbO₄ ve CuO bulunduğu gözlemlenmiştir. Bi-2223 fazının ve Bi-2212 fazının belirgin olan piklerinin şiddetlerinden hacim kesirleri hesaplanmıştır. Hesaplanan bu değerlere bakıldığında saf süperiletken seramiğin yapısında birbirine yakın değerlerde Bi-2223 fazı ve Bi-2212 fazının olduğu tespit edilmiştir. Sn2 örneğinde diğerlerine göre daha çok yüksek- T_c fazı ve daha az düşük- T_c fazı bulunmaktadır. Safsızlık fazları incelendiğinde, CuO bütün örneklerde belirirken, Ca₂PbO₄ katkısız örnekte gözlemlenmemektedir. Fakat katkısız örnekte katkılı örneğe doğru şiddeti artmaktadır. Yapıda safsızlık fazlarının oluşması, ısıtıl işlem boyunca kristalleşme sırasında yeterli zaman veya sıcaklık uygulanmamasından kaynaklanabilir.

SEM görüntüleri incelendiğinde katkısız örneğin homojen ve düzgün tabakalı yapıya sahip olduğu görülmektedir. SnO₂ nano parçacıklarının katkılanmasıyla süperiletken örneklerin yüzeyinde küçük iğne benzeri yapıların meydana geldiği,

boşlukların arttığı, yapının düzensizleştiği ve tanecik boyutlarının azaldığı gözlemlenmiştir. Küçük iğne benzeri yapılar, SnO₂ nano parçacıklarının varlığından ya da safsızlık fazlarının artmasından kaynaklanabilir.

Süperiletken bir malzemenin yapısındaki porozitenin varlığını yorumlamaya yardımcı olan yoğunluk değerleri Arşimet prensibine göre hesaplanmıştır. Sn0, Sn1, Sn2, Sn3 ve Sn4 örnekleri için hesaplanan yoğunluk değerleri sırasıyla 5,2006 g/cm³, 5,3438 g/cm³, 5,3056 g/cm³, 5,2802 g/cm³ ve 5,2324 g/cm³’ tür. En yüksek yoğunluk değeri Sn1 örneğinde gözlemlenmiş ve katkı oranı arttıkça yoğunluk değerlerinde azalma olmuştur.

Son zamanlarda yapılan çalışmalarda (Bi, Pb)-2223 süperiletken fazına nano parçacıkların katkılanması akı çivilemesi, kritik sıcaklık ve kritik akım yoğunluğunun artışında önemli bir rol oynamaktadır. Fakat bu katkılama süperiletken tanecikler arasında dizilim hatası, dislokasyonlar gibi olumsuz sonuçları doğurabilir.

1992 yılında Nkum ve Datars yaptıkları çalışmada Sn katkısının Bi-2223 fazının hacim kesrini arttırdığını belirtmişlerdir. Bugüne kadar yapılan kalay ile ilgili çalışmalarda çoğunlukla Bi-2223 fazına kalayın oksit bileşeni olan SnO₂’ nin nano boyutta ağırlıkça katkılama çalışmaları yapılmıştır. Belirli katkı oranlarına kadar SnO₂’ nin yapıya olumlu yönde etki ettiği görülmüştür. Bizim çalışmamızda ise Bi yerine nano boyutta Sn parçacıkları katkılanmıştır, sonuçlara bakıldığında bu katkılamanın yapıda büyük değişikliklere yol açmadığı gözlemlenmiştir. Bunun nedeni ise hazırlama aşamalarında karıştırma ve öğütme sırasında örneklerin havayla temasından kaynaklanabilir.

2002 yılında Garnier ve ark. yaptıkları çalışmada Bi-2223 faz oluşumuna ortalama boyutu yaklaşık 20 nm civarında olan SnO₂ nano parçacıkları katkılamışlar ve yapının c örgü parametresinde iyileşme gözlemlenmiştir. 2011 yılında Abou-Aly ve ark. tarafından (Bi, Pb)-2223 fazına boyutları 40 nm olan SnO₂ nano parçacıkları katkılanmış ve kritik sıcaklık, kritik akım yoğunluğu ve hacim kesrinde

olumlu gelişmeler gözlemlenmiştir. 2014 yılında Agail ve Abd-Shukor Bi-tabanlı süperiletkenlere boyutları yaklaşık 50 nm civarında SnO₂ nano parçacıkları katkılayıp, kritik sıcaklık, kritik akım yoğunluğu ve hacim kesrinde iyileşme gözlemlenmişlerdir. 2015 yılında Aljurani ve Aldulaimi tarafından yapılan çalışmada, (Bi, Pb)-2223 fazına 20-40 nm boyutlarında SnO₂ nano parçacıkları katkılандığı ve bu katkılamanın hacim kesri ile süperiletken geçiş sıcaklığı üzerinde olumlu gelişmelere yol açtığı raporlanmıştır. Bizim çalışmamızda da (Bi, Pb)-2223 süperiletken seramiğine boyutları 100 nm' den büyük SnO₂ nano parçacıkları katkılanmıştır. Katkılama çalışmamızın belirgin bir şekilde olumlu ya da olumsuz sonuç vermemesinin bir nedeni de katkılanan SnO₂ nano parçacıklarının boyutlarından kaynaklanabilir. Benzer çalışmalar incelendiğinde daha küçük boyutlarda nano parçacık eklenmesiyle daha iyi sonuçlar elde edilebileceği görülmektedir.

KAYNAKLAR

- Abou-Aly, A. I., Abdel Gawad, M. M. H. ve Awad, R. (2011). Improving the physical properties of (Bi, Pb)-2223 phase by SnO₂ nano-particles addition. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 24, 2077-2084.
- Agail, A. ve Abd-Shukor, R. (2014). Effect of nano-size SnO₂ addition on (Bi, Pb)-Sr-Ca-Cu-O superconductor. *Solid State Science and Technology*, 22(1, 2), 1-6.
- Aljurani, B. A. ve Aldulaimi, M. N. (2015). Improvement of superconducting properties of (Bi, Pb)-2223 added with nano-particles SnO₂. *International Journal of Current Engineering and Technology*, 5 (2), 1205-1210.
- Awad, R., Abou-Aly, A. I., Abdel Gawad, M. M. H. ve Eldeen, G. I. (2012). The influence of SnO₂ nano-particles addition on the Vickers microhardness of (Bi, Pb)-2223 superconducting phase. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 25 (4), 739-745.
- Aydoğan, Ş. (2011). *Katıhal fiziği* (2. Baskı). Ankara: Nobel Yayın Dağıtım
- Baqiah, H., Halim, S. A., Adam, M. I., Chen, S. K., Ravandi, S. S. H., Faisal, M. A. M. ve ark. (2009). The effect of magnetic nanoparticle addition on the superconducting properties of Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr₂Ca₂Cu₃O₈ superconductors. *Solid State Science and Technology*, 17 (1), 81-88.
- Bardeen, J., Cooper, L. N. ve Schrieffer, J. R. (1957). Theory of superconductivity. *Physical Review*, 108 (5), 1175-1204.
- Bednorz, J. G. ve Müller, K. A. (1986). Possible high T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system. *Zeitschrift für Physik B-Condensed Matter*, 64, 189-193.

- Beiser, A. (2008). *Modern fiziğin kavramları* (1. Baskı) (G. Önengüt, Çev.). Ankara: Öztepe Matbaacılık. (Orijinal çalışma basım tarihi 2003).
- Bilgili, O. ve Kocabaş, K. (2014). Effect of Nb addition on magnetic, structural and superconducting properties of (Bi, Pb)-2223 superconductors. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 25, 2889-2897.
- Bilgili, Ö. (2013). *Manyetik alınganlık ölçümleri ile Bizmut tabanlı seramik süperiletkenlerin karakterizasyonu*. Doktora Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir.
- Boğaz, H. (2006). *Bi_{1,6}Pb_{0,4}Sr₂Ca_{2-x}Sm_xCu₃O_y (x=0,0 ve 1,0) süperiletkenlerin elektriksel karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara.
- Buckel, W. ve Kleiner, R. (2004). *Superconductivity: Fundamentals and applications* (2. Baskı). Weinheim: Wiley-Vch.
- Cevizci, E. B. (2013). *Ag katkılı Bi-2223 süperiletken seramiklerin mekanik özelliklerinin saptanması*. Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir.
- Chu, C. W., Gao, L., Chen, F., Huang, Z. J., Meng, R. L. ve Xue, Y. Y. (1993). Superconductivity above 150 K in HgBa₂Ca₂Cu₃O_{8+δ} at high pressure. *Nature*, 365, 323-325.
- Çolakoğlu, K. (Ed). (2005). *Fen ve mühendislik Fizik-3 (Modern Fizik)*. (5. Baskı). Ankara: Palme Yayıncılık.
- Ekizer, A. (2013). *Y₃Ba₅Cu₈O_x süperiletken bileşiğinin yapısal özelliklerinin incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Konya.

- Gao, L., Xue, Y. Y., Chen, F., Xiong, Q., Meng, R. L., Ramirez, D. ve ark. (1994). Superconductivity up to 164 K in $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{m-1}\text{Cu}_m\text{O}_{2m+2+\delta}$ ($m=1,2$, and 3) under quasihydrostatic pressures. *Physical Review B*, 50 (6), 4260-4263.
- Garnier, V., Marinel, S. ve Desgardin, G. (2002). Influence of the addition of SnO_2 nano-particles on Bi-2223 phase formation. *Journal of Materials Science*, 37, 1785-1788.
- Hosono, H. (2008). Layered Iron pnictide superconductors: Discovery and current status. *Journal of the Physical Society of Japan*, 77, 1-8.
- Kameli, P., Salamati, H. ve Eslami, M. (2006). The effect of sintering temperature on the intergranular properties of Bi2223 superconductors. *Solid State Communications*, 137, 30-35.
- Kamihara, Y., Watanabe, T., Hirano, M. ve Hosono, H. (2008). Iron-based layered superconductor $\text{La}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$ ($x=0,05-0,12$) with $T_c=26$ K. *Journal of the American Chemical Society*, 130, 3296-3297.
- Khalil, S. M. (2001). Enhancement of superconducting and mechanical properties in BSCCO with Pb additions. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 62, 457-466.
- Kocabas, K., Özkan, O., Bilgili, O., Kadioğlu, Y. ve Yılmaz, H. (2010). The effects of Mg substitution in Bi-2223 superconductors. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, DOI 10.1007/s10948-010-0800-2
- Koralay, H. (2007). *Farklı oranlarda Vanadyum katkısı yapılmış Bi-tabanlı yüksek sıcaklık süperiletkenlerinin üretimi, yapısal ve fiziksel özelliklerinin incelenmesi*. Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara.

- Koyoma, S., Endo, U. ve Kawai, T. (1988). Preparation of single 110 K phase of the Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O superconductor. *Japanese Journal of Applied Physics*, 27 (10), 1861-1863.
- London, F. ve London, H. (1935). The electromagnetic equations of the supraconductors. *Proceedings of the Royal Society of London, Series A* 149, 71
- Maeda, A., Hase, M., Tsukada, I., Noda, K., Takebayashi, S. ve Uchinokura, K. (1990). Physical properties of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_{n-1}\text{O}_y$ ($n=1,2,3$). *Physical Review B*, 41 (10), 6418-6434.
- Maeda, H., Tanaka, Y., Fukutomi, M. ve Asano, T. (1988). A new high- T_c oxide superconductor without a rare earth element. *Japanese Journal of Applied Physics*, 27 (2), 209-210.
- Maeda, H. ve Togano, K. (1996). *Bismuth-based high temperature superconductors*. New York: Marcel Dekker, Inc.
- Meissner, W. ve Ochsenfeld, R. (1933). Superconductivity. *Naturwissensch*, 21, 787-788.
- Michel, C., Hervieu, M., Borel, M. M., Grandin, A., Deslandes, F., Provost, J. ve ark. (1987). Superconductivity in the Bi-Sr-Cu-O system. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, 68, 421.
- Nagamatsu, J., Nakagawa, N., Muranaka, T., Zenitani, Y. ve Akimitsu, J. (2001). Superconductivity at 39 K in Magnesium Diboride. *Nature*, 410, 63-64.
- Onnes, H. K. (1911). Disppearance of the electrical resistance of Mercury of Helium. *Akad van Wetenschappen*, 14, 113-115, 818-821.

- Özkendir, O. M. (2006). *MnS, ZnO ve SnO₂ ince filmlerin elektronik yapısının X-ışını soğurma spektroskopisi ile incelenmesi*. Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana.
- Parkin S. S., Lee V. Y., Engler, E. M., Nazzal, A. I., Huang, T. C., Gorman, G. ve ark. (1988). Bulk superconductivity at 125 K in Tl₂Ca₂Ba₂Cu₃O_x. *Physical Review Letters*, 60, 2539-2542
- Ramesh, R., Bagley, B. G., Tarascon, J. M., Green, S. M., Rudee, M. L. ve Luo, H. L. (1990). Grain boundaries and defects in superconducting BiSrCaCuO system. *Journal of Applied Physics*, 67, 379-386.
- Schilling, A., Cantoni, M., Guo, J. D. ve Ott, H. R. (1993). Superconductivity above 130 K in the Hg-Ba-Ca-Cu-O system. *Nature*, 363, 56-58.
- Sheng, Z. Z. ve Hermann, A. M. (1988). Bulk superconductivity at 120 K in the Tl-Ca/Ba-Cu-O system. *Nature*, 332, 138-139.
- Shi, D., Boley, M. S., Chen, J. G., Xu, M., Vandervoort, K., Liao, Y. X. ve ark. (1989). Origin of enhanced growth of the 110 K superconducting phase by Pb doping in the Bi-Sr-Ca-Cu-O system. *Applied Physics Letters*, 55, 699-701.
- Sykorova, D., Smrckova, O., Rubesova, K. ve Knizek, K. (2002). Influence of B, Al, Ga, In on the composition of Bi(Pb)SrCaCuO system. *Physica B*, 321, 295-297.
- Tarascon, J. M., McKinnon, W. R., Barboux, P., Hwang, D. M., Bagley, B. G., Greene, L. H. ve ark. (1988). Preparation, structure, and properties of the superconducting compound series Bi₂Sr₂Ca_{n-1}Cu_nO_y with n=1,2, and 3. *Physical Review B*, 38, 8885.
- Tokano, K. (1988). Properties of Pb-doped Bi-Sr-Ca-Cu-O superconductors. *Applied Physics Letters*, 53, 1329-1331.

Wu, M. K., Ashburn, J. R., Torng, C. J., Hor, P. H., Meng, R. L., Gao, L. ve ark.
(1987). Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound
system at ambient pressure. *Physical Review Letters*, 58 (9), 908-910.