

T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Bi YERİNE Ce KATKILAMASININ $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ SİSTEMİNİN
SÜPERİLETKEN ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİSİ

RECEP ÖZTÜRK

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

MALATYA

TEMMUZ 2010

Tezin Başlığı:

Bi Yerine Ce katkılmasının $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ Sisteminin Süperiletken Özellikleri Üzerine Etkisi

Tezi Hazırlayan : Recep ÖZTÜRK

Sınav Tarihi : 06-07-2010

Yukarıda adı geçen tez jürimizce değerlendirilerek FİZİK Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Sınav Jürisi Üyeleri (ilk isim Juri başkanı, ikinci isim tez danışmanı)

Prof. Dr. M. Eyyuphan YAKINCI

.....

Doç. Dr. M. Ali AKSAN

.....

Doç. Dr. Yakup BALCI

.....

İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Onayı.

.....

Prof. Dr. Asım KÜNKÜL

Enstitü Müdürü

ONUR SÖZÜ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “**Bi Yerine Ce katkılmasının $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ Sisteminin Süperiletken Özellikleri Üzerine Etkisi**” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım kaynakların, hem metin hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

.....

Recep ÖZTÜRK

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

Bi YERİNE Ce KATKILAMASININ $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ SİSTEMİNİN SÜPERİLETKEN ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİSİ

Recep ÖZTÜRK

İnönü Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

71 + ix sayfa

2010

Danışman: Doç. Dr. M. Ali AKSAN

Bu tezde cam-seramik yöntemi ile $\text{Bi}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Sr}_x\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ ($x=0.00, 0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6$ ve 0.8) sistemi hazırlanmış ve Ce katkılama sisteminin kristalleşme için aktivasyon enerjisini de içene alan termal, yapısal-mikro yapısal ve elektriksel özelliklere olan etkisi araştırılmıştır. Katkılama seviyesi arttıkça camlaşma özelliğinin azaldığı görülmüş ve yüksek katkılama oranlarında fiber yapılar elde edilmiştir. Kristalleşme için aktivasyon enerjisi, E_a , katkılama ile azalmıştır.

Optimum şartlarda ısıtılma işlem görmüş örneklerde ana faz Bi-2212 olarak elde edilmiştir. Aynı zamanda örneklerde safsızlık fazlarının da olduğu belirlenmiştir. Hazırlanan bütün örneklerin tetragonal simetride olduğu belirlenmiştir. a- ve c- birim hücre parametrelerindeki artma Ce' un +3 ve +4 arasında bir değerlikte olduğunu göstermektedir. Aynı zamanda, Ce atomları tam olarak Bi yerine geçmek yerine atomlar arası bölgelere (interstitial sites) yerleştiğinde de benzer bir durum elde edilecektir. SEM analizleri katkılama ile örneklerin yüzey morfolojilerinin bozulduğunu ortaya koymuştur. R-T ölçümlerinden katkılama ile Tc değeri azalmış ve $x \geq 0.2$ için metal-yalıtkan geçiş elde edilmiştir.

ANAHTAR KELİMELELER: Aktivasyon enerjisi, fiber yapı, birim hücre parametresi,
atomlar arası bölge, yüzey morfolojisi

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

Bi YERİNE Ce KATKILAMASININ $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ SİSTEMİNİN SÜPERİLETKEN ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİSİ

Recep ÖZTÜRK

Inonu University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Physics

71 + ix pages

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. M. Ali AKSAN

In this thesis, samples with nominal composition of $\text{Bi}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ ($x=0.00, 0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6$ and 0.8) were prepared by using conventional glass-ceramic technique and the effect of the Ce substitution on thermal, including activation energy for crystallization, structural-micro structural and electrical properties of the Bi-2223 system was investigated. As the substitution increased, it was seen that glassification destroyed and at high substitution levels, samples showing a fiber surface formation were obtained. Activation energy for crystallization, E_a , decreased with increasing the Ce concentration.

Main phase in the samples heat treated under optimum conditions was obtained to be Bi-2212. In addition, some impurity phases were detected. It was determined that all the samples prepared had tetragonal symmetry. Increase in both a-axis parameter and c-axis parameter showed that valance state of Ce is between 3+ and 4+ in the system. In addition, If one can suppose that Ce atoms incorporate the interstitial sites rather than occupation of the Cu sites, the increase on the a-axis and the c-axis can be obtained. SEM analysis indicated that the substitution caused deterioration on the surface morphology of the samples. From R-T measurements, the T_c value decreased by substitution and a metal-insulator transition was obtained for $x \geq 0.2$.

KEY WORDS: Activation energy, fiber surface, unit cell parameter,
interstitial sites, the surface morphology

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmamın her aşamasında yardım, öneri ve desteğini esirgemedi beni yönlendiren danışman hocam Sayın Doç. Dr. M. Ali AKSAN'a

Deneysel ve teorik çalışmalarım esnasında her türlü bilgi ve deneyimlerini benimle esirgemedi paylaşan Sayın Prof. Dr. M. Eyyüphan YAKINCI ve Doç. Dr. Yakup BALCI'ya,

X-RAY ölçümlerinin alınmasında ve yorumlanmasında bana yardımcı olan Sayın Serdar ALTIN, Emine ALTIN ve Olcay KIZILASLAN'a,

SEM ve EDX ölçümlerinin alınmasında ve yorumlanmasında bana yardımcı olan Sayın Murat ÖZABACI'ya,

Tüm çalışmalarım süresince bana yardımcı olan ve beni destekleyen tüm hocalarıma ve arkadaşlarıma,

Son olarak da hayatım boyunca destek ve güvenlerini benden esirgemeyen değerli aileme özellikle abim Turgay ÖZTÜRK'e ve Sonay'a

Bu tez İnönü Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi – 2008/42 Nolu proje ile gerçekleştirilmiştir.

teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	viii
SEMBOLLER	ix
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	3
2.1. Kritik Sıcaklık, T_c	3
2.2. Meissner Etkisi	3
2.3. Nüfuz Derinliği, λ	5
2.4. I. Tip Süperiletkenler	6
2.5. II. Tip Süperiletkenler	7
2.6. Uyum uzunluğu	9
2.7. Ginzburg-Landau Parametresi	9
2.8. Kritik Akım, I_c	9
2.9. Süperiletkenler İle İlgili Teoriler	10
2.9.1. London Teorisi	10
2.9.2. Ginzburg-Landau Teorisi	11
2.9.3. Barden-Cooper-Schrieffer (BCS) Teorisi	13
3. YÜKSEK SICAKLIK (HT_c) SÜPERİLETKENLERİ	15
3.1. Cam-Seramik Süperiletkenler	19
3.1.1. Camlar	19
3.1.2. Camların Oluşumu	20
3.1.3. Cam Seramik Sitemlerde Kristalleşme	22
a. Homojen Çekirdeklenme	23
b. Heterojen Çekirdeklenme	24
3.1.4. Kristal Büyütme	24
3.1.5. Cam Seramikler	25
3.1.6. Cam Seramik Malzemelerin Kristalleşme Kinetikleri	26
3.1.7. Cam Seramik HT_c Süperiletkenlerle İlgili Yapılan Çalışmalar	28

3.2.	HT_c Süperiletkenlerin Teknolojik Önemi ve Cam-Seramik HT_c Süperiletkenlerin Teknolojide Kullanabilirliği	31
3.3.	HT_c Süperiletken Sistemleri Hazırlama Yöntemleri	34
3.3.1.	Kathal Reaksiyon Yöntemi	34
3.3.2.	Sol-Jel Yöntemi	35
3.3.3.	Cam-Seramik Yöntemi	35
4.	MATERYAL METOD	37
4.1.	$Bi_{2-x}Ce_xSr_2Ca_2Cu_3O_y$ Örneklerinin Hazırlanması	37
4.2.	Cam Örneklerin Isıl İşlemleri	37
4.3.	Diferansiyel Termal Analizleri (DTA)	39
4.4.	Termogravimetrik Analizler (TGA)	40
4.5.	X-Işını Kırınımı (XRD) Analizleri	41
4.6.	Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve EDX Analizleri	42
4.7.	Elektriksel Direnç (R-T) Analizleri	43
5.	DENEYSEL SONUÇLAR	45
5.1.	DTA Sonuçları	45
5.2.	TGA Sonuçları	49
5.3.	XRD Sonuçları	50
5.4.	SEM Sonuçları	53
5.5.	Elektriksel Direnç (R-T) Sonuçları	57
	SONUÇ	59
6.	KAYNAKÇALAR	61
	ÖZGEÇMİŞ	71

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Farklı sistemler için süperiletkenliğe geçiş sıcaklığının, T_c , yıllara göre değişimi	2
Şekil 2.1.	Süperiletken ve süperiletken olmayan metalik malzemelerde direncin sıcaklığa bağlı değişimi	3
Şekil 2.2.	Manyetik alan içerisinde soğutulmuş bir süperiletken materyal; a) $H > H_c$ veya $T > T_c$ durumu, b) $H < H_c$ ve $T < T_c$ durumu	4
Şekil 2.3.	a) Küre şeklinde süperiletken materyal içerisine manyetik alanın sızabildiği λ nüfuz derinliği, b) Süperiletken materyale sızan bir manyetik alanın konuma bağlılığı	5
Şekil 2.4.a.	I. tip süperiletkenlerde manyetizasyonun dış magnetik alan ile değişimi, b) I. tip süperiletkende dış manyetik alan ile süperiletken içerisindeki manyetik alanın değişimi	7
Şekil 2.5.	a) II. tip süperiletkende dış manyetik alan ile süperiletken içerisindeki manyetik alanın değişimi, b) II. tip süperiletkenlerde manyetizasyonun dış manyetik alan ile değişimi	8
Şekil 2.6.	a) Manyetik alan uygulanan süperiletken örnekte karışık hal durumunda vortexler, b) Karışık hal durumunda örneğe nüfuz eden manyetik alan çizgileri	10
Şekil 2.7.	a) Normal durumdaki süperiletken bir madde içerisindeki iletim elektronlarının hareketi b) Süperiletken içerisinde Cooper çiftlerinin oluşumu	14
Şekil 3.1.	$(La,Ba)_2CuO_4$ sisteminin kristal yapısı	16
Şekil 3.2.	YBCO sisteminin kristal yapısı	17
Şekil 3.3.	YBCO sisteminin kristal yapısı	17
Şekil 3.4.	$HgBa_2CaCu_2O_5$ (Hg-1212) ve $HgBa_2Ca_2Cu_3O_7$ (Hg-1223) sistemlerinin kristal yapıları	18
Şekil 3.5.	Bi-2201, Bi-2212 ve Bi-2223 fazlarının kristal yapıları	19
Şekil 3.6.	a) Cam madde de atomların kısa mesafe düzeni ile dizilişi b) Kristalde atomların dizilişi	20
Şekil 3.7.	Cam, sıvı ve kristal yapı arasındaki ilişki	21
Şekil 3.8.	a) Cam formda atomik düzenlenme, b) Cam formdan ısı işlem ile kristal yapıya geçiş	23

Şekil 3.9.	BiSrCaCuO cam-seramik sisteminde çekirdekleşme merkezleri	24
Şekil 3.10.	a) Cam yapısı b) Cam yapıya uygulanan ısıl işlem sonucunda oluşan cam-seramik yapısı	25
Şekil 3.11.	MAGLEV treni	32
Şekil 3.12.	MRI sistemi ve bu sistem ile elde edilmiş insan vücudunun MRI görüntüsü	33
Şekil 4.1.	Örneklerin ısıl işlemleri sırasında kullanılan PID kontrollü ve 3 bölge ısıtmalı $\pm 1.0^{\circ}\text{C}$ kontrol hatasına sahip mikro işlemcili Protherm marka tüp fırın	39
Şekil 4.2.	DTA analizi ile gözlemlenen ekzotermik ve endotermik tepkimeler	40
Şekil 4.3.	Bir cam örneğin TG deseni	41
Şekil 4.4.	Rigaku RadB-DMAX II bilgisayar kontrollü X-ışını difraktometresi	42
Şekil 4.5.	Leo Evo-40xVP model elektron mikroskobu	43
Şekil 4.6.	Leybold LT-10 kapalı devre cryostat direnç ölçüm sistemi	44
Şekil 5.1.	Hazırlanan örneklerin $10^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızında alınmış DTA desenleri	46
Şekil 5.2.	$x=0.00$, $x=0.05$ ve $x=0.1$ Ce katkılamaları için Kissinger eğrileri	48
Şekil 5.3.	$0.20 \leq x \leq 0.80$ Ce katkılamaları için Kissinger eğrileri	48
Şekil 5.4.	Ce-katkılı örneklerin TG eğrileri	50
Şekil 5.5.	$0.00 \leq x \leq 0.80$ Ce katkılı cam örneklere ait XRD desenleri	51
Şekil 5.6.	$0.00 \leq x \leq 0.80$ Ce katkılamaları için katkılamalara bağlı olarak değişik sıcaklıklarda ve 120 saatlik ısıl işlemler sonucunda elde edilen XRD desenleri	52
Şekil 5.7.	a) $x=0.00$, b) $x=0.05$, c) $x=0.1$, d) $x=0.2$ ve e) $x=0.2$ Ce [nokta haritalama (dot mapping)] katkılanmış cam örneklere ait SEM fotoğrafları	54
Şekil 5.8.	a) $x=0.4$, b) $x=0.6$ ve c) $x=0.8$ oranlarında Ce katkılı cam örneklere ait SEM fotoğrafları	55
Şekil 5.9.	Optimum şartlarda ısıl işlem uygulanmış a) $x=0.00$, b) $x=0.05$, c) $x=0.1$, d) $x=0.2$, e) $x=0.4$, f) $x=0.6$ ve g) $x=0.8$ oranlarında Ce katkılı Bi-2223 örneklere ait SEM fotoğrafları	56
Şekil 5.10.	$0.00 \leq x \leq 0.10$ Ce katkılı Bi-2223 örneklerin dirençlerinin sıcaklığa bağlılığı	58
Şekil 5.11.	$x \geq 0.2$ Ce katkılı Bi-2223 örneklerin dirençlerinin sıcaklığa bağlılığı	58

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1.	I. tip süperiletken elementlerden bazıları	7
Çizelge 2.2.	II. tip süperiletken alaşımlardan bazıları	8
Çizelge 3.	Yüksek sıcaklık süperiletkenleri kritik sıcaklık değerleri	15
Çizelge 4.1.	Üretilen örneklerle ait ısı işlem şartları	38
Çizelge 5.1.	Hazırlanan örneklerle ait DTA verileri	47
Çizelge 5.2.	Ce katkılı örneklerin kristalleşme aktivasyon enerjileri ve kütle kazançları	49
Çizelge 5.3.	Optimum şartlarda ısı işlem görmüş Ce katkılı Bi-2223 örneklerin birim hücre parametreleri ve T_c ve T_0 değerleri	53

SEMBOLLER

H_c	Kritik Manyetik Alan
B	Manyetik Alan
H	Dış Manyetik Alan
M	Manyetizasyon
T	Sıcaklık
T_c	Kritik Sıcaklık
T_x	Kristalleşme Sıcaklığı
T_d	Bozulma (decompozition) Sıcaklığı
T_m	Erime Sıcaklığı
T_{pm}	Kısmi Erime Sıcaklığı
HT_c	Yüksek Sıcaklık
LT_c	Düşük Sıcaklık
ξ	Uyum Uzunluğu
λ	Sızma Derinliği
κ	Ginzburg-Landau Parametresi
E	Elektrik Alan
ρ	Özdirenç
j	Akım Yoğunluğu
J_s	Süperelektronların Akım Yoğunluğu
I_c	Kritik Akım
E_g	Aktivasyon Enerjisi
n_s	Süperelektronların Yoğunluğu
n_n	Normal Elektronların Yoğunluğu
F_C	Coulomb Kuvveti
F_L	Lorentz Kuvveti
$\Psi(\mathbf{r})$	Dalga Fonksiyonu
F_s	Süperiletken Durumun Serbest Enerji Yoğunluğu
F_n	Normal Durumun Serbest Enerji Yoğunluğu

1.GİRİŞ

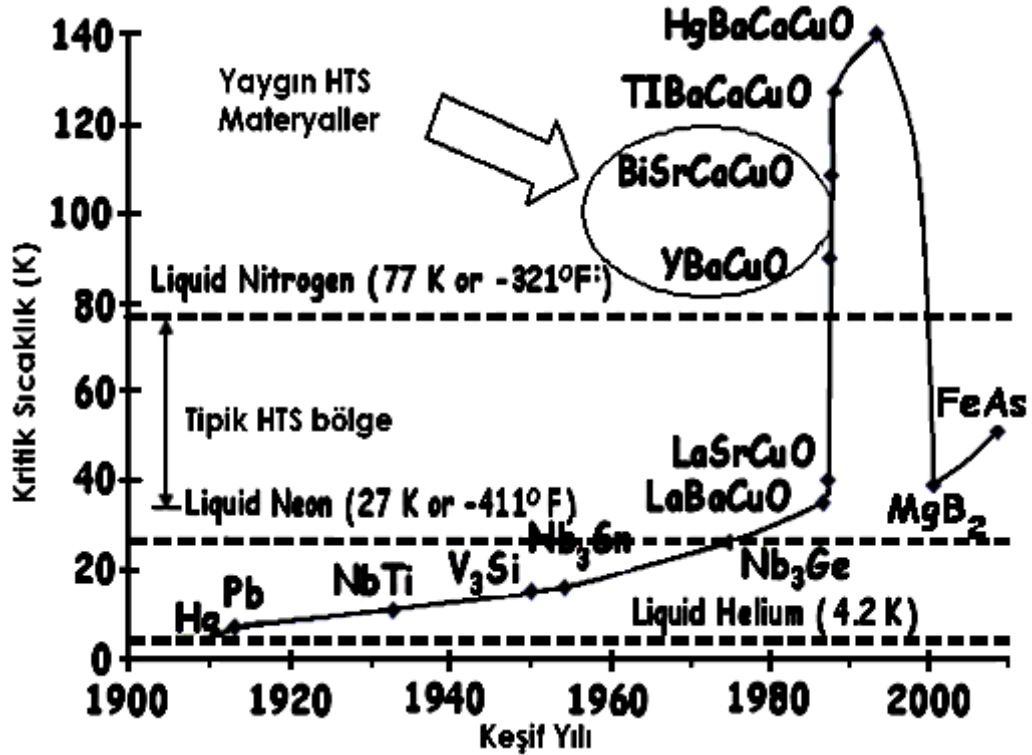
Bilindiği gibi metalik bir yapı içerisinde elektronların hareketi bir elektrik akımına neden olmaktadır. Örneğin bir bakır tel içerisinde bir elektrik akımı geçirildiğinde hareket halindeki elektronlardan bir kısmı bakır atomlarına çarparak yön değiştirir bu davranış elektrik akımına karşı elektriksel direnç meydana getirir. Bununla birlikte iletkenlerde elektrik direnci sıcaklığın düşmesiyle azalmaktadır. Bu direncin tümüyle yok olabileceği ilk kez 1907 yılında Heike Kamerling Onnes tarafından gösterilmiştir. Onnes yaptığı deneyde helyum gazını sıvılaştırarak sıcaklığı 4 K e kadar düşürmüş, saf cıvanın (Hg) bu sıcaklıklardaki direncini ölçtüğünde cıvanın direncinin çok keskin bir şekilde düşerek ölçülemeyecek kadar küçük değerlere ulaştığını bulmuştur [1]. Metal ve alaşımların bir çoğunda sıcaklık yeterince düşürüldüğünde elektriksel öz direnç birden sıfıra düşmektedir. Bu durumda bir kritik sıcaklık (T_c) civarında numune normal elektrik direncine sahip bir durumdan sıfır direnç özelliği gösteren süperiletkenlik durumuna geçmektedir. Cıvanın süperiletkenliğinin keşfinden sonra Al ($T_c=1.2$ K), Tl ($T_c=2.4$ K), Sn ($T_c=3.7$ K), Pb ($T_c=7.2$ K), Bi ($T_c=8$ K), Nb ($T_c=9.2$ K) ve diğer bazı elementlerde de süperiletkenlik durumuna ulaşıldı. Kısa zaman sonra NbTi ($T_c=10$ K), V_3Si ($T_c=17$ K), Nb_3Sn ($T_c=18$ K), Nb_3Ge ($T_c=23$ K) ve diğer bazı alaşımlarında süperiletkenlik davranışı sergilediği belirlendi [2,9].

Sıfır direnç özelliğine ek olarak süperiletken bir malzemenin, kusursuz diamanyetik özellik gösterdiği de keşfedilmiştir. Süperiletkenlerin manyetik özelliklerinin anlaşılması elektriksel özelliklerinin anlaşılması kadar önemli ve ilgi çekicidir. W. Hans Meissner ve Robert Ochsenfold 1933 yılında manyetik alanda soğutulan bir süperiletkenin T_c değeri altında manyetik akıyı dışarıladığını buldular [3].

London kardeşler 1935 yılında süperiletkenliğin elektrodinamik özelliklerini açıklayan ilk teoriyi ortaya koydular. Bu teori Maxwell denklemlerine dayalı iki denklemden oluşmaktadır. Bu denklemler ile süperiletkenliğin temel özelliği olan diamanyetizma ve sıfır direnç durumu açıklanmıştır. Daha sonraki yıllarda süperiletkenleri manyetik alandaki davranışlarına göre iki ayrı grupta toplamının mümkün olduğu anlaşılmıştır. I. tip süperiletkenlerin genellikle basit elementler olduğu ve II. tip süperiletkenlerin ise bileşik ya da alaşım olduğu belirlenmiştir. London teorisi her iki tip süperiletken için ortak olan Meissner durumunu açıklayabilmektedir. Süperiletkenliğin ikinci makroskopik teorisi Ginzburg-Landau teorisidir. Bu teori Ginzburg ve Landau tarafından 1950 yılında kuantum mekaniksel özellikler göz önünde

bulundurularak geliştirilmiştir. Daha sonra 1957 yılında Bardeen-Cooper-Schrieffer süperiletkenliğin mikroskobik mekanizmasını açıklayan BSC teorisini ortaya koymuşlardır [4].

1986 yılında J. Bednorz ve K.A. Müller 30 K de LaBaCuO₄ sisteminin süperiletken olduğunu keşfettiler. Bu keşif bilim dünyasında yepyeni bir çağır açmıştır. Daha sonra yapılan çalışmalarda Y-Ba-Cu-O ($T_c=80$ K), Bi-Sr-Ca-Cu-O ($T_c=100$ K), Tl-Ba-Ca-Cu-O ($T_c=110$ K) ve Hg-Ba-Ca-Cu-O ($T_c=130$ K) sistemlerinin de süperiletken özellik gösterdiği bulundu [5]. Bu sistemlerin ortak özelliği Cu-O düzlemlerine sahip olmalarıydı ve bu sistemler nispeten yüksek sıcaklıklarda süperiletken özellik gösterdiklerinden yüksek sıcaklık (HT_c) süperiletkenleri ismi verildi. 2001 yılında 1950 yılından beri çok iyi bilinen MgB₂'nin 39 K' de süperiletken özellik gösterdiği bulundu. Bu keşif süperiletkenlik alanındaki çalışmalara yeni bir ivme kazandırmıştır [6]. 2008 yılında ise 55 K lik T_c sıcaklığına sahip bir diğer alaşım sistem olan FeAs ailesi keşfedildi [7]. Halen gerek HT_c sistemler gerekse MgB₂ ve FeAs sistemler üzerine ve bu sistemlerin teknolojik uygulamaları üzerine yoğun çalışmalar devam etmektedir. Süperiletkenliğin tarihi gelişimi Şekil 1.1' de gösterilmektedir [8].

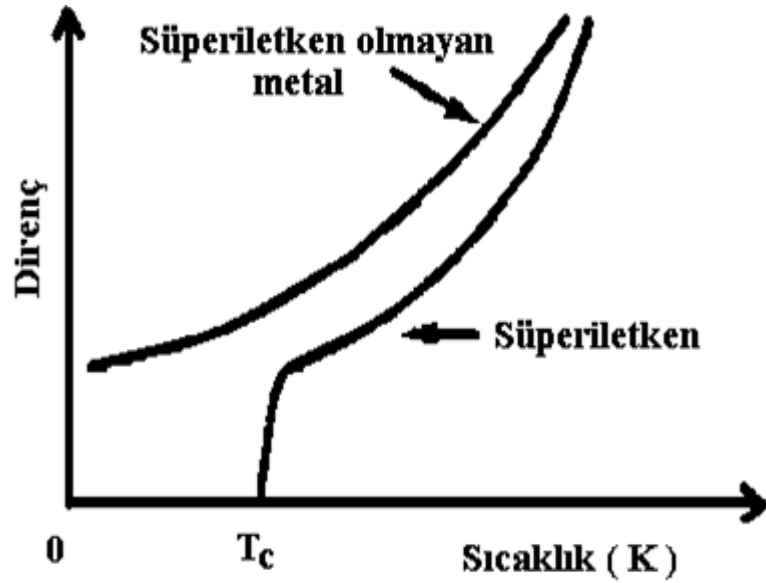


Şekil 1.1. Farklı sistemler için süperiletkenliğe geçiş sıcaklığının, T_c , yıllara göre değişimi.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Kritik Sıcaklık, T_c

Süperiletken olmayan metalik sistemlerde sıcaklık azaldıkça elektron-fonon etkileşmesi azalacağından direnç hızlı bir şekilde düşer. Ancak belli bir noktada elektron safsızlık etkileşmesi artacaktır. Bu da sonlu bir direnç olacağı anlamına gelmektedir. Süperiletken materyallerde ise sıcaklık azaldıkça maddenin öz direnci azalır ve sıcaklık kritik bir noktaya ulaştığında direnç aniden keskin bir şekilde sıfıra düşer. Bu sıcaklığın üzerinde materyalin sonlu bir direnci vardır, hemen altında ise direnç sıfırdır. Bu faz geçişinin olduğu sıcaklığa kritik sıcaklık (T_c) denir. T_c ' nin altındaki sıcaklıklarda madde süperiletken haldedir. Materyal T_c sıcaklığının hemen üzerine kadar ısıtıldığında ise yapıdaki süperiletkenlik hali bozulur ve materyal Şekil 2.1' de gösterildiği gibi normal haline döner [9].

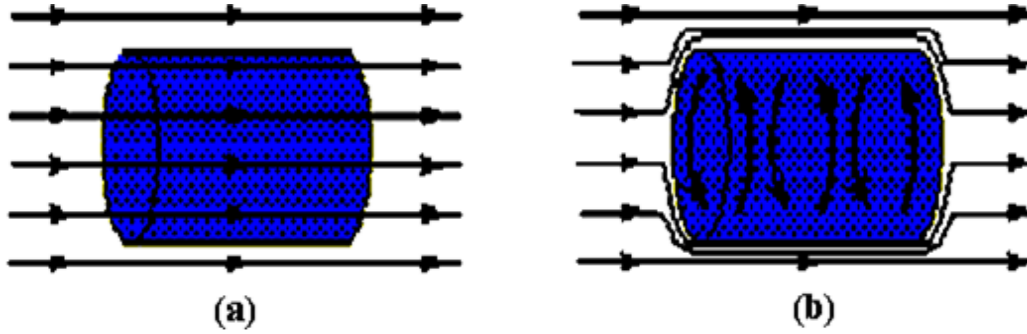


Şekil 2.1. Süperiletken ve süperiletken olmayan metalik malzemelerde direncin sıcaklığa bağlı değişimi

2.2. Meissner Etkisi

Meissner etkisi ilk kez Meissner ve Ochsenfeld tarafından 1933 yılında kalay (Sn) ve kurşun (Pb) üzerine manyetik alan uygulanması sonucunda gözlemlenmiş bir olaydır. Manyetik alan içerisine konulan bu malzemeler T_c ' nin altına kadar

soğutulduklarında dışarıdan uygulanan manyetik alanı dışarıladıkları gözlemlenmiştir (Şekil 2.2). Bu durum süperiletkenlerin mükemmel bir diamanyetik özellik gösterdiğini ortaya koymuştur ve Meissner etkisi olarak bilinir [10]. Bir süperiletkenin dışarılayabileceği maksimum bir manyetik alan değeri vardır ve bu manyetik alan değeri kritik manyetik alan (H_c) olarak adlandırılır. Yapı üzerine etkiyen manyetik alan değeri H_c ' den büyük olduğu durumda ($H \geq H_c$) veya T_c ' nin üzerindeki sıcaklıklarda süperiletken yapı bozulur ve malzeme normal hale döner [11,18]. Şekil 2.2' de görüldüğü gibi (a) $H > H_c$ veya $T > T_c$ durumunda yapı normal durumdadır ve manyetik alan çizgileri dışarılanmaz, (b) $H < H_c$ ve $T < T_c$ durumunda ise yapı süperiletken durumdadır ve manyetik alan çizgileri dışarılanır.



Şekil 2.2. Manyetik alan içerisinde soğutulmuş bir süperiletken materyal; a) $H > H_c$ veya $T > T_c$ durumu, b) $H < H_c$ ve $T < T_c$ durumu.

Süperiletkene uygulanan dış manyetik alan H olmak üzere süperiletken üzerindeki manyetik alanın sıfır olduğu ($B=0$) durumunu açıklamaya çalışalım. Ohm kanuna göre;

$$\mathbf{E} = \sigma \mathbf{j} \quad (2.1)$$

şeklinde olup öz direnç sıfır olduğunda $E=0$ olmaktadır.

$$\frac{d\mathbf{B}}{dt} = \nabla \times \mathbf{E} \quad (2.2)$$

Maxwell denkleminde göre süperiletken durumda $E=0$ değeri bu denklemde yerine konulacak olursa;

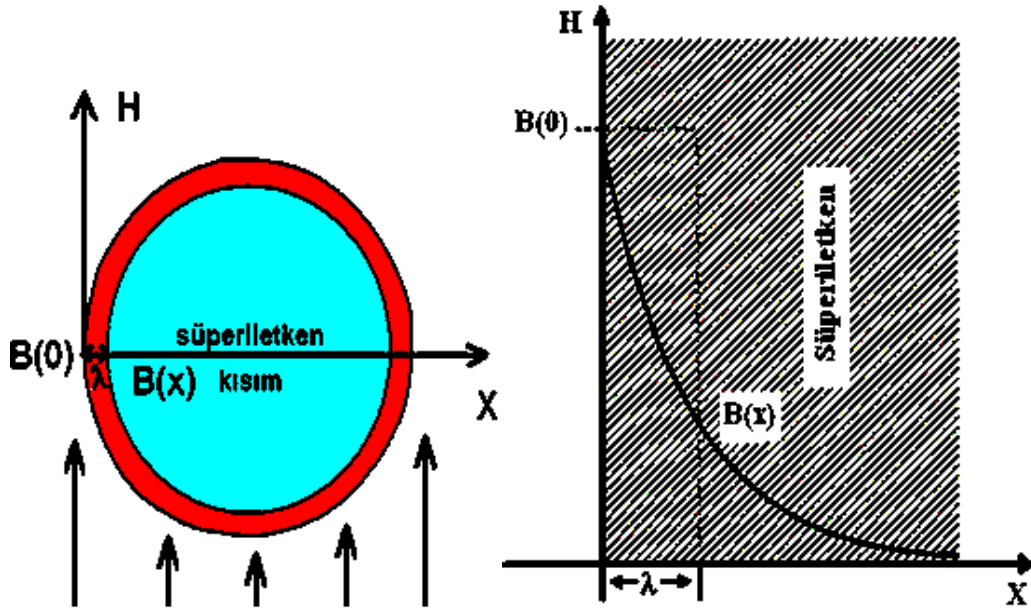
$$\frac{dB}{dt} = 0 \quad (2.3)$$

sonucuna ulaşılır. Bu eşitliğe göre; $\sigma=0$ için $B=0$ ya da $B=\text{sabit}$ olmalıdır.

Burada ilk durum ($B=0$ durumu) Meissner etkisini açıklamada ulaşılmak istenen durumdur fakat ikinci duruma ($B=\text{sabit}$) göre soğutma esnasında süperiletken madde içerisindeki manyetik akının sabit kalması gerekir. Meissner etkisi bu sonuçla bir çelişki yaratır. Bu nedenle Meissner etkisini açıklamada Ohm kanunu yetersiz kalmaktadır. Meissner etkisi teorik olarak London denklemleri ile açıklanmıştır [12]. Süperiletken maddeler manyetik alandaki davranışlarına göre I. tip süperiletkenler ve II. tip süperiletkenler olmak üzere iki gruba ayrılırlar.

2.3. Nüfuz Derinliği, λ

Süperiletken haldeki numune dışarıdan uygulanan manyetik alanı bir anda dışarlamaz. Bu manyetik alandan bir bölümü süperiletkenin dış yüzeyindeki λ kalınlığındaki mesafeye sızarak. Manyetik alanın süperiletken içerisine sızdığı bu λ mesafesine nüfuz derinliği adı verilir [13]. Şekil 2.3.a' da küre şeklinde bir süperiletken malzeme içerisine sızan manyetik alanın nüfuz derinliği (λ) gösterilmektedir.



Şekil 2.3. a) Küre şeklinde süperiletken materyal içerisine manyetik alanın sızabildiği λ nüfuz derinliği, b) Süperiletken materyale sızan bir manyetik alanın konuma bağlılığı.

Manyetik alanın süperiletken içerisine ne kadar sızdığını bulabilmek için ikinci London denkleminin çözümü kullanılır [14].

$$\frac{d^2 \mathbf{B}(\mathbf{x})}{dx^2} - \lambda^{-2} \mathbf{B}(\mathbf{x}) = 0 \quad (2.4)$$

Bu denklem Meissner etkisi düşünülerek; $x=0$ için $B(x)=B(0)$ ve $x(\infty)$ için $B(\infty)=0$ sınır şartları ele alınarak çözüldüğünde aşağıdaki denklem elde edilir.

$$\mathbf{B}(\mathbf{x}) = \mathbf{B}(0) e^{-\frac{x}{\lambda}} \quad (2.5)$$

Denklem (2.5) bize Şekil 2.3.a' da verilen küre şeklindeki süperiletken içerisine sızan manyetik alanın sızma derinliğinin konuma bağlı değişimini vermektedir. Şekil 2.3.b ve denklem (2.5) den anlaşılacağı gibi $x=0$ noktasından süperiletkenin yüzeyinden süperiletkenin merkezine doğru uzaklaştıkça manyetik alan eksponansiyel olarak azalmaktadır.

Elektron yoğunluğunun tamamını süperelektronların (n_s) oluşturduğu m kütleli süperiletken yapı için London denklem çözümleri neticesinde sızma derinliği ifadesi aşağıdaki denklem ile verilmektedir [15,16]:

$$\lambda = \left(\frac{mc^2}{4\pi n_s e^2} \right)^{1/2} \quad (2.6)$$

Manyetik alanın uygulandığı süperiletkenin kalınlığı sızma derinliği λ dan küçükse Meissner etkisi ortadan kalkar ve manyetik alanın tümü yapı içerisine sızar. Sızma derinliği sıcaklıkla $\lambda(T) \sim T^2$ şeklinde değişmektedir [17].

2.4. I. Tip Süperiletkenler

Manyetik alanın olduğu bir ortamda kritik manyetik alan (H_c) değerine kadar manyetik alan çizgilerini dışarılayan süperiletkenlere I.tip süperiletkenler denmektedir. Niobyum (Nb) hariç tüm süperiletken elementler bu gruba girer. I.tip süperiletkenlerden bazıları aşağıdaki Çizelge 2.1' de verilmektedir [18].

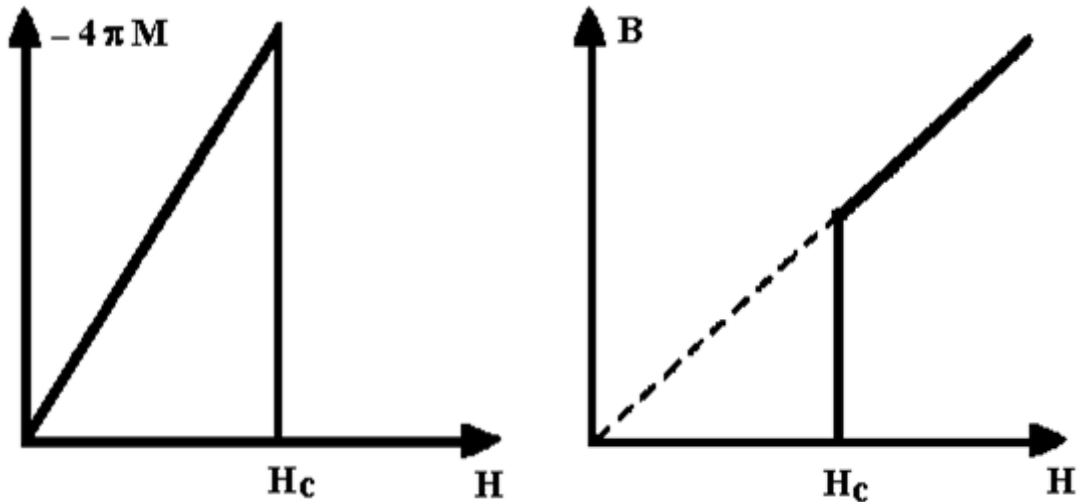
Çizelge 2.1. I. tip süperiletken elementlerden bazıları.

Element	Al	Pa	Th	Re	Tl	In	Sn	Hg	Ta	V	La	Pb	Tc	Os
$T_c(K)$	1.2	1.4	1.4	1.4	2.39	3.41	3.772	4.15	4.47	5.38	6.0	7.19	7.77	0.7
Element	Be	Rh	U	Ir	Lu	Zn	Zr	Ga	Mo	Cd	Ru	W	Ti	Hf
$T_c(K)$	0	0	0.2	0.1	0.1	0.85	0.546	1.08	0.92	0.56	0.5	0.01	0.39	0.1

Süperiletkene uygulanan dış manyetik alan H olmak üzere süperiletken içerisindeki manyetik alan (B);

$$B=H+4\pi M \quad (2.7)$$

bağıntısı ile verilmektedir [19]. Burada M manyetizasyondur. I.tip süperiletkenlerde manyetizasyon dış manyetik alanın artırılması ile $H=H_c$ oluncaya kadar lineer bir şekilde artarken H_c değerinde keskin bir şekilde sıfıra düşer ve yapıdaki süperiletkenliğin son bulması ile mıknatıslanma olayı da son bulur (Şekil 2.4.a). I.tip süperiletkenler belirli bir H_c değerine varıncaya kadar Meissner etkisi gösterirken, H_c değerinin üstünde süperiletken durumdan normal duruma keskin bir geçiş olur (Şekil 2.4.b).



Şekil 2.4.a. I. tip süperiletkenlerde manyetizasyonun dış magnetik alan ile değişimi, **b)** I. tip süperiletkende dış manyetik alan ile süperiletken içerisindeki manyetik alanın değişimi.

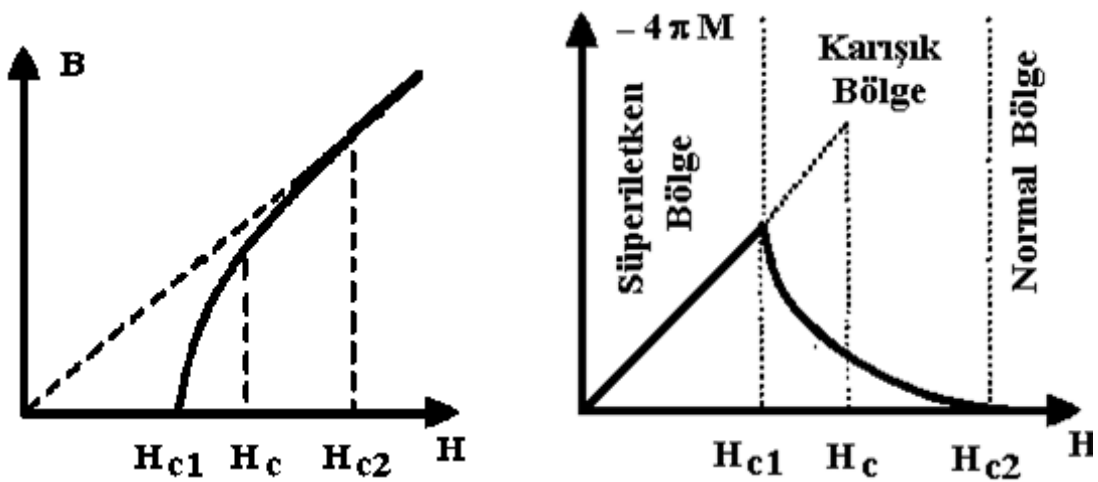
2.5. II. Tip Süperiletkenler

Niyobyum, süperiletkenlik gösteren alaşımlar ve HT_c süperiletkenleri II. tip süperiletkenleri oluştururlar. II. tip süperiletken alaşımlardan bazılarının geçiş sıcaklıkları aşağıdaki Çizelge 2.2’ de verilmektedir.

Çizelge 2.2. II. tip süperiletken alaşımlardan bazıları.

Materyal	NbTi	PbMoS	V ₃ Ga	NbN	V ₃ Si	Nb ₃ Sn	Nb ₃ Al	Nb ₃ (AlGe)	Nb ₃ Ge	MgB ₂	FeAs
T_c (K)	10	14.4	14.8	15.7	16.9	18.0	18.7	20.7	23.2	39	55
H_{C2} (T)	15	6.0	2.1	1.5	2.35	24.5	32.4	44	38		70

II. tip süperiletkenlerde iki tane kritik alan değeri vardır; bunlar alt kritik alan H_{C1} ve üst kritik alan H_{C2} dir. I. tip süperiletkenlerde olduğu gibi manyetik alan çizgileri dış manyetik alan $H=H_{C1}$ oluncaya kadar tamamen dışlanır ve bu bölgede örnek süperiletken durumdadır. Dış manyetik alanın $H_{C1}<H<H_{C2}$ olduğu durumda ise örnek yine süperiletken durumdadır fakat manyetik alan çizgileri örneğe nüfuz etmeye başlar. Bu durum II. tip süperiletkenlerde karışık hal (mixed state) olarak bilinir. Dış manyetik alan $H>H_{C2}$ olduğu durumda ise manyetik alan örnek içine tamamen nüfuz eder ve süperiletken durumdan normal duruma geçiş olur. Bu durum Şekil 2.5.a’ da görüldüğü gibidir [12,18,19]. II. tip süperiletkenlerde manyetizasyonun dış manyetik alana bağıllığı Şekil 2.5.b’ de gösterilmiştir.



Şekil 2.5. a) II. tip süperiletkende dış manyetik alan ile süperiletken içerisindeki manyetik alanın değişimi, b) II. tip süperiletkenlerde manyetizasyonun dış manyetik alan ile değişimi.

2.6. Uyum uzunluğu

Uyum uzunluğu süperiletkenlikle ilgili önemli parametrelerden biridir. Uyum uzunluğu, cooper çiftindeki elektronların bir arada bulunabileceği uzunluk ya da üzerinde süperiletkenliğin yaratılabildiği veya yok edilebildiği en küçük boyut olarak tanımlanabilir.

Süperiletkenler için uyum uzunluğu materyalin saflığına bağlı olarak değişmektedir. Materyaldeki safsızlıklar ve kusurlar, normal durumda elektronların ortalama serbest yolunu azaltarak nüfuz derinliğini artırırken uyum uzunluğunu azaltmaktadırlar. Süperiletkenlikte istenen durum uyum uzunluğunun büyük olmasıdır. Yani süperiletken malzemenin uyum uzunluğu ne kadar büyükse malzeme o kadar iyi bir süperiletkendir [20].

2.7. Ginzburg-Landau Parametresi

İlk süperiletkenlik teorisini ortaya atan Ginzburg ve Landau sızma derinliğinin (λ) eş uyum uzunluğuna (ξ) oranını Ginzburg-Landau parametresi olarak belirtmişlerdir ve bu ifade $\kappa = \lambda / \xi$ şeklindedir. Bu parametreye göre süperiletken için κ değeri;

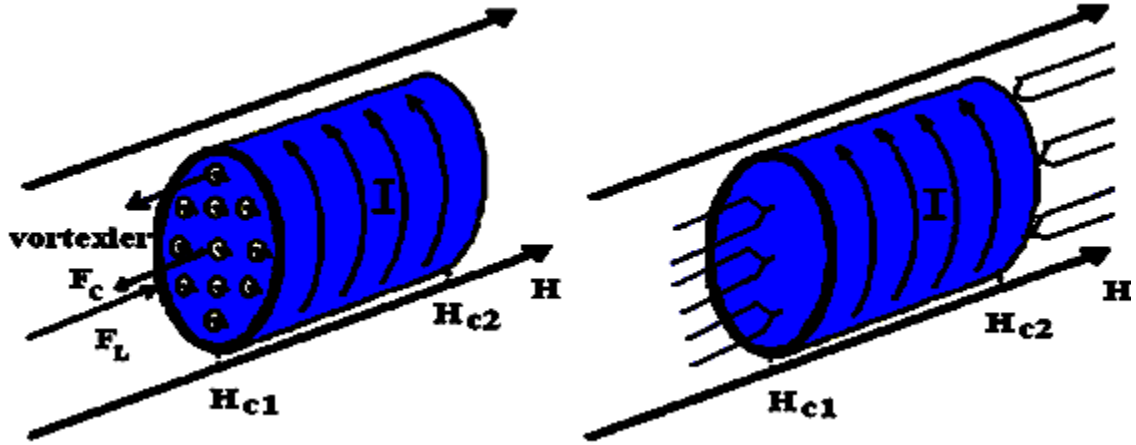
a) $0 \leq \kappa \leq 1/\sqrt{2}$ aralığında ise süperiletken I.tip süperiletken,

b) $\kappa > 1/\sqrt{2}$ ise süperiletken II. tip süperiletkendir [21].

2.8. Kritik Akım, I_c

II. tip süperiletkenlerde yapıya uygulanan manyetik alan değeri $H_{C1} < H < H_{C2}$ aralığında ise süperiletken içerisinde öbekler halinde manyetik akı oluşur ve buna girdap (vortex) durumu denir. Vortexler süperiletken içerisinde çivileme merkezlerinde (pinning center) oluşurlar. Süperiletken içerisinde oluşan bu vortex yapıların oluşturduğu manyetik akı etkisiyle süperiletkenin yüzeyinde sızma derinliği mesafesinde akan bir akım oluşturulur. Oluşan bu akım da süperiletken sistemde uygulanan manyetik alanı dışarılayan Coulomb kuvveti (F_C) meydana getirir. Oluşan bu kuvvet yapıya uygulanan magnetik alanın etkisi ile oluşan Lorentz kuvvetinin (F_L) etkisini yok etme eğilimindedir. Bu durum Şekil 2.6.a' da görüldüğü gibidir.

Süperiletkene uygulanan dış manyetik alan $H=H_{C1}$ olduğunda $F_C = F_L$ olup vortexler tarafından oluşturulan F_C kuvveti, F_L kuvvetini dengeler ve manyetik alan dışlanır. $H_{C1}<H<H_{C2}$ durumunda ise $F_C>F_L$ durumu söz konusudur ve bu durumda manyetik alan süperiletkene kısmen nüfuz eder. Karışık hal olarak bilinen bu durumda iken yapıda oluşan vortex ler süperiletken halin bozulmasına engel olur ve örnek süperiletken durumda kalmaya devam eder. $H>H_{C2}$ olduğu durumda ise $F_C<F_L$ durumu söz konusudur ve süperiletken yüzeyinde oluşan akım artar. Yapıda oluşan olan bu akım kritik akım (I_c) olarak bilinir. Bu durumda vortex durumu yok olur ve manyetik alan tümüyle yapıya sızır böylece yapıdaki süperiletkenlik hali bozulmuş olur. Şekil 2.6.b’ de karışık halde bulunan bir süperiletken içerisine sızan manyetik alan çizgileri şekillenimi gösterilmektedir [12,22,23].



Şekil 2.6. a) Manyetik alan uygulanan süperiletken örnekte karışık hal durumunda vortexler, b) Karışık hal durumunda örneğe nüfuz eden manyetik alan çizgileri.

2.9. Süperiletkenler İle İlgili Teoriler

2.9.1. London Teorisi

Süperiletkenliğin elektrodinamik özelliklerini açıklayan ilk teori London teorisidir. Bu teoriye göre, süperiletken örnekteki elektronlar süperelektronlar ve normal elektronlardan oluşmaktadır. Yapıdaki süperelektron yoğunluğu n_s normal elektron yoğunluğu n_n olmak üzere süperiletkendeki toplam elektron yoğunluğu $n=n_s+n_n$ şeklinde olacaktır. Bu durum “iki akışkan modeli” olarak bilinir. Sıcaklık $T = 0$ durumundan $T = T_c$ durumuna artırılacak olursa, n_s yoğunluğu bir n değerinden sıfıra

düşecektir. London teorisi $T < T_c$ için yapıdaki tüm elektronların süperelektron durumunda ($n = n_s$) olduğu düşünülerek elde edilen iki denklemden oluşmaktadır [24,25].

Bir süperiletken örnek içerisindeki süperelektronlar herhangi bir direnç ile karşılaşmazlar. Bu durumda yapıda oluşan akım elektrik alana neden olmaz. Eğer elektrik alana neden olmuş olsaydı, süperiletken içerisindeki elektronlar sonsuza kadar ivmelenirdi. Bu yüzden durgun sistemde elektrik alanı yoksa normal elektronlar hareketsiz kalacaklardır. Çok zayıf bir elektrik alan içerisindeki süperiletkende süperelektronlar hareketli olarak göz önüne alındığında aşağıdaki London denklemlerine ulaşılır [26,27];

$$E = \frac{m}{n_s e^2} \frac{dj_s}{dt} \quad (2.8)$$

Denklem (2.8) 1. London denklemi olarak bilinir. Burada m elektronun kütlesi, e elektronun yükünü, n_s süperelektron yoğunluğu ve J_s süperelektronların akı yoğunluğunu göstermektedir. Süperiletken örnekte mikroskobik bir manyetik alan olduğunda London denklemi aşağıdaki hale dönüşür:

$$J_s = \frac{c}{4\pi\lambda^2} \mathbf{A} \quad (2.9)$$

Burada, λ sızma derinliği, c ışık hızı ve \mathbf{A} vektör potansiyelini tanımlamaktadır. Denklem (2.9) 2. London denklemi olarak bilinir. Bu denklem süper akı ile sızma derinliği arasındaki ilişkiyi vermektedir [28].

2.9. 2. Ginzburg-Landau Teorisi

Süperiletkenliğin ilk kuantum teorisi Ginzburg-Landau teorisidir. London teorisi ile açıklanamayan sorunlardan bir tanesi normal metal-süperiletken (NS) ara yüzeyinin enerjisinin işaretinin ne olduğu idi. London teorisine göre bu ara yüzey enerjisi her zaman negatiftir. Ancak, deneysel çalışmalar 1950 li yıllarda bunun aksini kanıtlamıştır. Bu anlaşmazlık Ginzburg-Landau teorisi ile ortadan kaldırıldı [29].

Ginzburg-Landau teorisi, manyetik alan yokluğunda normal duruma göre daha düzenli olan süperiletkenlik fazına geçişin ikinci dereceden bir faz geçişi olduğunu söyler. Bu durum düzen parametresinin $T < T_c$ olduğu durumda sıfırdan farklı, $T \geq T_c$ olduğu durumda sıfıra eşit olduğu anlamına gelir. Kuantum teorisine göre n tane süper elektronun dalga fonksiyonu $\Psi(r_1, \dots, r_n)$ ile tanımlanmaktadır. Ginzburg-Landau teorisinde bütün elektronlar özdeş kabul edilir ve bütün süperelektronlar tek koordinatlı dalga fonksiyonu $\Psi(r)$ ile verilir. Bu teori T_c civarında çok küçük olan düzen parametresi ile serbest enerjinin seriye açılmasını ihtiva etmektedir. Teori, T_c ' ye çok yakın sıcaklıklarda geçerlidir. Süperelektronun etkin dalga fonksiyonu $\Psi(r)$ düzen parametresi olarak tanımlanır. Bu dalga fonksiyonunun normalizasyonu şu şekilde bir ifadeye götürmektedir [29,30]:

$$|\Psi(r)|^2 = n_s/2 \quad (2.10)$$

Bu denklem aynı zamanda Cooper çiftlerinin yoğunluğunu da göstermektedir.

Manyetik alan yokluğunda homojen bir süperiletken için serbest enerjinin $|\Psi|^2$ cinsinden seriye açılımı;

$$F_s = F_n + \alpha |\Psi|^2 + \frac{\beta}{2} |\Psi|^4 \quad (2.11)$$

şeklinde verilmektedir. Bu denklemde F_s manyetik alan yokken süperiletken durumun serbest enerji yoğunluğu, F_n normal durumdaki enerji yoğunluğu, α ve β süperiletkenliği karakterize eden sabitlerdir. Denklemde düzen parametresi konuma bağlı değildir. Denklem (2.11)'in $|\Psi|^2$ ye göre türevi alındığında aşağıdaki denklem elde edilir [31];

$$F_n - F_s = \frac{\alpha^2}{2\beta} \quad (2.12)$$

Sayınca büyük Cooper çiftleri için $|\Psi|^4$ terimi baskın olur. Bu durum, $\beta > 0$ olmasını gerektirir. Eğer β negatif olsaydı serbest enerji, keyfi büyük elektron çiftleri için bir minimuma sahip olurdu. β ' nin işaretinin ne olduğu belirlendikten sonra α için iki olasılık vardır. Bunlar;

1) $\alpha > 0$ için serbest enerjideki fark daima pozitifdir. $|\Psi|^2 = 0$ olması durumunda minimum enerji şartı sağlanır ve normal durum termodinamik olarak tercih edilir durum olarak ortaya çıkar.

2) $\alpha < 0$ serbest enerjideki fark $|\Psi|^2 \neq 0$ olmadığı bir durumda minimuma sahip olacaktır. Bu durum termodinamik olarak tercih edilen bir durumdur. Bu katsayılarının sıcaklığa bağlılığı ise $T = T_c$ durumunda $\alpha = 0$ ve $T < T_c$ durumunda $\alpha < 0$ dır [12,26,32].

2.9.3. Barden-Cooper-Schrieffer (BCS) Teorisi

Süperiletkenliğin mikroskobik yapısı keşfinden 46 yıl sonra 1957 yılında John Bardeen, Leon Cooper, ve Robert Schrieffer tarafından ortaya koyulan BCS teorisi ile açıklığa kavuşmuştur. Bu teori metallere ve bazı metal alaşımların süperiletken mekanizması hakkında bilgi vermesine rağmen, HT_c süperiletkenlerinin süperiletken mekanizması hakkında yetersiz kalmaktadır. BSC teorisi düşük sıcaklık süperiletkenler (LT_c) ve metal-alaşım süperiletkenler için oldukça iyi sonuçlar vermektedir. BSC teorisi ile süperiletken bir yapının elektromanyetik özellikleri belirlenebilir. Bu teori izotop etkisinin keşfiyle birlikte ortaya çıkmış bir teoridir. Bu etki sonucuna göre aynı atomun farklı izotoplarının farklı geçiş sıcaklıklarına sahip olduğu bulundu [33,34]. İzotop etkisine göre sıcaklık ve kütle arasındaki ilişki;

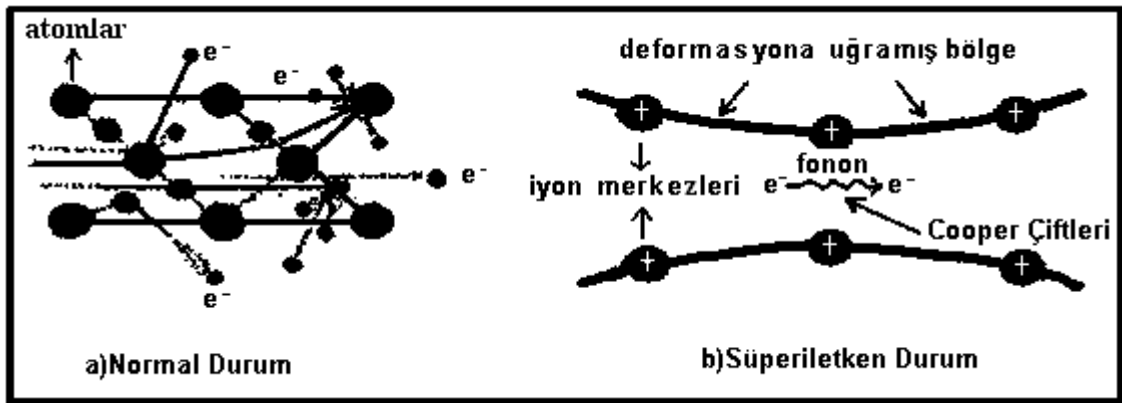
$$T_c M^\alpha = sbt. \quad (2.13)$$

şeklinde verilmektedir. Burada M izotopun kütlesi ve α bir sabittir. Çoğu LT_c süperiletkenleri için α , 0.5' e yakındır. Böylece, iyon kafeslerinin süperiletkenlikte etkili olduğu anlaşılmıştır. Daha sonra yapılan benzer çalışmalarda elektron ve kristal örgüsünün uyarılmaları arasındaki etkileşmelerin elektronlar arasında ilave etkileşmeye sebep olduğu anlaşıldı. Bu etkileşimler bazı şartlarda elektron-elektron etkileşmesi şeklini alır. İşte süperiletkenliği oluşturan temel mekanizma bu elektronlar arasındaki etkileşimin neden olduğu çekimdir [35,36].

Bilindiği gibi normal iletkenlerde akım en dış enerji seviyesinde bulunan elektronların bir atomdan diğerine geçmesi suretiyle akar. Atomlar, iletkenin içinde titreşim halinde bir kafes yapısı oluştururlar; iletken ısındıkça titreşimleri artar.

Elektronlar bu kafes yapısı içinde hareket ederken, kafesteki pürüzlere ve bozukluklara çarparlar ve ısı şeklinde enerjilerini kaybederek saçılırlar [37]. Bu durum Şekil 2.7.a' da gösterildiği gibidir.

Süperiletken durumda ise yapı içerisindeki atomlar pozitif yüklü iyon kafeslerinin oluşmasına sebep olurlar. Teoriye göre negatif yüklü bir elektron, süperiletkendeki pozitif yüklü kafesin yanından geçerken, kafes elektrona doğru deforme olur. Bu esnada meydana gelen fonon vasıtasıyla hareketli elektron kendinden bir sonra gelen elektronla bağlanıp birlikte hareket etmeye başlarlar. Bu elektron-fonon-elektron etkileşimi düzenli bir şekilde kendini yeniler ve yapıda hiçbir dirençle karşılaşmaksızın birlikte hareket eden Cooper çiftleri meydana gelir. Süperiletken yapıda iletim Cooper çiftleri vasıtasıyla sağlanır [27,38]. İyon kafeslerindeki büzülme ve Cooper çiftlerinin oluşumu Şekil 2.7.b' de gösterilmektedir.



Şekil 2.7. a) Normal durumdaki süperiletken bir madde içerisindeki iletim elektronlarının hareketi b) Süperiletken içerisinde Cooper çiftlerinin oluşumu.

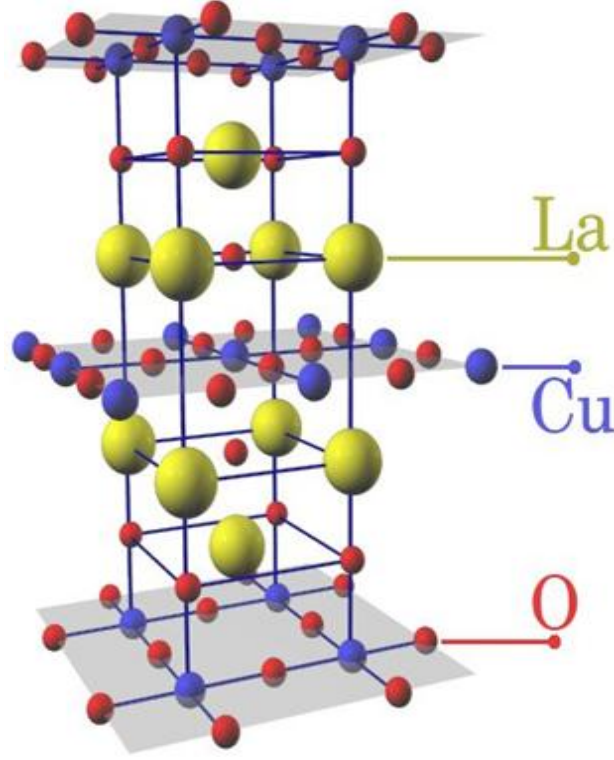
3. YÜKSEK SICAKLIK (HT_c) SÜPERİLETKENLERİ

Süperiletkenlerin keşfedilmesinden sonra T_c ' yi artırmaya yönelik yapılan çalışmalarda düşük sıcaklık (LT_c) süperiletkenleri için en fazla 23 K değerine ulaşılabildiği görülmüştür. Ancak 1986 yılında G. Bednorz ve K. A. Müller La-Ba-Cu-O bileşiğinin T_c sıcaklığının 30 K civarında olduğunu buldular. Böylece, yüksek sıcaklık (HT_c) süperiletkenleri devrine geçiş olmuştur [39]. Cu-O düzlemlerine sahip bu süperiletken sistemler (HT_c) süperiletkenleri olarak adlandırılmıştır. La-Ba-Cu-O süperiletken ailesinin keşfinden sonra, sırası ile Y-Ba-Cu-O, Bi-Sr-Ca-Cu-O, Tl-Ba-Ca-Cu-O ve Hg-Ba-Ca-Cu-O (HT_c) süperiletken aileleri keşfedilmiştir [40-42]. HT_c süperiletkenleriyle yapılan çalışmalarda en yüksek T_c sıcaklığı Hg-tabanlı süperiletken sistem için elde edilmiştir. Bu sistemde T_c sıcaklığı 134 K iken bu değer yüksek basınç altında 164 K' e kadar yükseltilmiştir [41]. HT_c süperiletken ailelerinin T_c değerleri kritik sıcaklık değerleri Çizelge 3' te verilmiştir [42].

Çizelge 3. Yüksek sıcaklık süperiletkenleri kritik sıcaklık değerleri [42].

Materyal	T_c (K)
La-Ba-Cu-O	20-50
Y-Ba-Cu-O	80-92
Bi-Sr-Ca-Cu-O	20-110
Tl-Ca-Ba-Cu-O	60-125
Hg-Ba-Ca-Cu-O	90-164

1986 yılında keşfedilen ilk HT_c süperiletken sistemi $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ dir. Bu süperiletken sistem tetragonal simetridedir [43]. Farklı stokiometrik kompozisyonlardaki La-Ba-Cu-O sistemi için T_c sıcaklığının, 20 K ile 50 K aralığında olduğu bulunmuştur. Ln-Sr-(Ba)-Cu-O sisteminde Ln=Y, Pr, Nd (lantanitler) katkılanması neticesinde T_c sıcaklığının 40 K civarında olduğu belirlenmiştir. Bu süperiletken sistem için birim hücre parametreleri $a=b=3.787 \text{ \AA}$ ve $c=13.288 \text{ \AA}$ dur [44]. La-Ba-Cu-O sisteminin kristal yapısı Şekil 3.1'de gösterilmektedir.

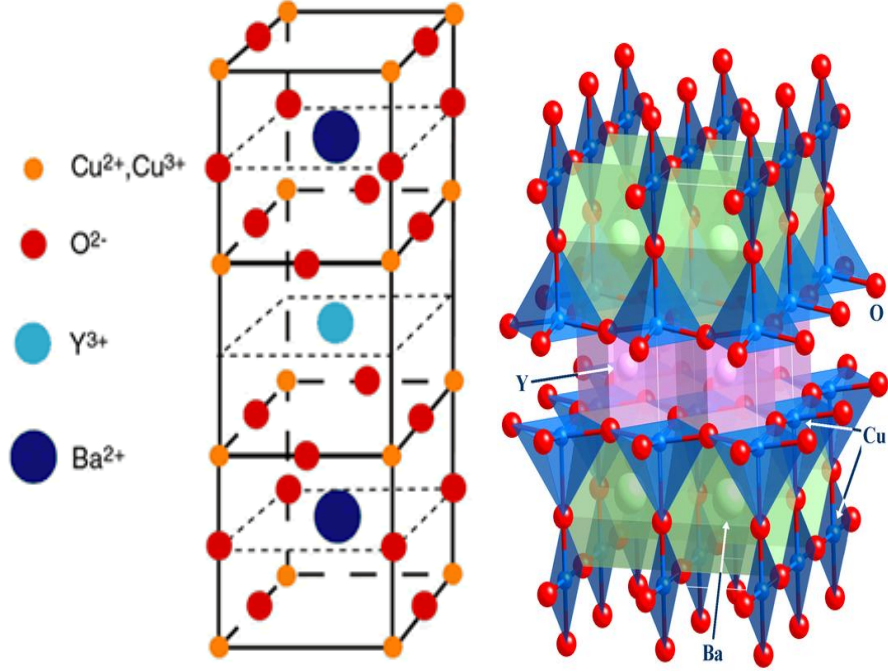


Şekil 3.1. $(\text{La,Ba})_2\text{CuO}_4$ sisteminin kristal yapısı.

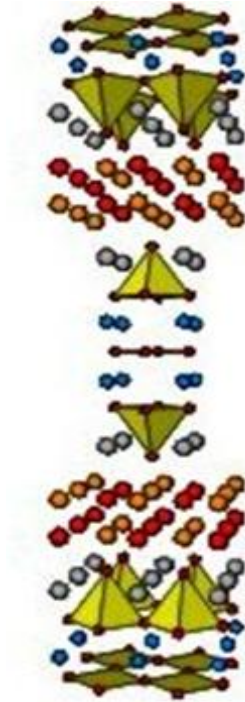
K. Wu tarafından 1987 yılında La-Ba-Cu-O sisteminde La yerine Y koyulduğunda 90 K T_c sıcaklığına sahip yeni bir HT_c sistem keşfedildi [45]. Yüksek T_c sıcaklığı ile ilk kez sıvı azot sıcaklığının (77 K) aşılmış olması süperiletkenliğe büyük bir heyecan getirdi. Daha sonraki yıllarda yapılan çalışmalarda $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3.5}\text{O}_{7.5}$ için $T_c=94$ K ve $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ için ise $T_c=82$ K olarak bulunmuştur [46]. Genel stokiyometri $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (YBCO) şeklinde olup bu sistem üzerine oldukça yoğun çalışmalar yapılmıştır. YBCO sistemi oksijene oldukça duyarlıdır. YBCO tetragonal ya da ortorombik simetride olabilmektedir. YBCO için birim hücre parametreleri tetragonal simetride $a=b=3.9$ Å, $c=17.1$ Å ve ortorombik simetride $a=3.8227$ Å, $b=3.8872$ Å, $c=11.6802$ Å dur [47]. Y-Ba-Cu-O sisteminin kristal yapısı Şekil 3.2' de gösterilmektedir.

Tl-Ba-Ca-Cu-O HT_c ailesinin genel stokiyometrisi, $\text{TlBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$; (burada $n=1-5$) şeklindedir [48]. Bu HT_c ailesi genelde tetragonal simetride olmasına rağmen ortamdaki oksijen miktarına bağlı olarak ortorombik simetride de olabilmektedir. Tetragonal yapıdaki TlBaCaCuO sisteminin kristal yapısı Bi-Sr-Ca-Cu-O sistemine oldukça benzemektedir. Bu süperiletken ailesi YBCO sistemine göre oksijene daha az duyarlıdır. Sistem yüksek T_c ve J_c' ye sahiptir. Bu sistem ile yapılan çalışmalarda,

$Tl_2Ba_2CaCu_2O_z$ (Tl-2212) $T_c=110K$, $TlBa_2Ca_2Cu_3O_z$ (Tl-1223) için $T_c=115 K$ ve $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_z$ (Tl-2223) $T_c = 125 K$ olarak bulunmuştur [49,50]. $Tl_2Ca_2Ba_2Cu_3O_{10}$ sisteminin kristal yapısı Şekil 3.3' de gösterilmektedir.

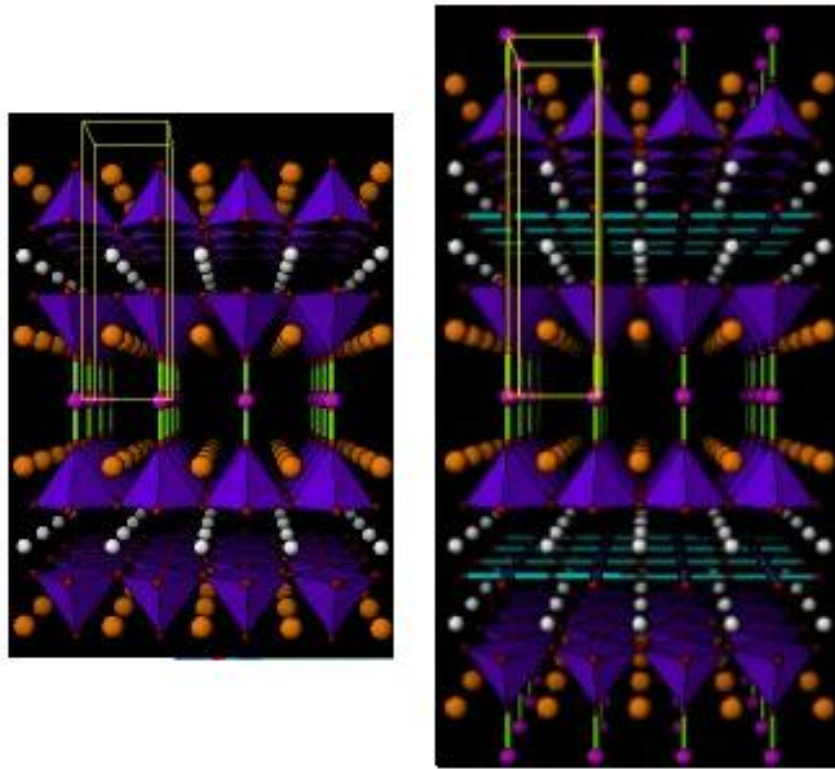


Şekil 3.2. YBCO sisteminin kristal yapısı



Şekil 3.3. YBCO sisteminin kristal yapısı

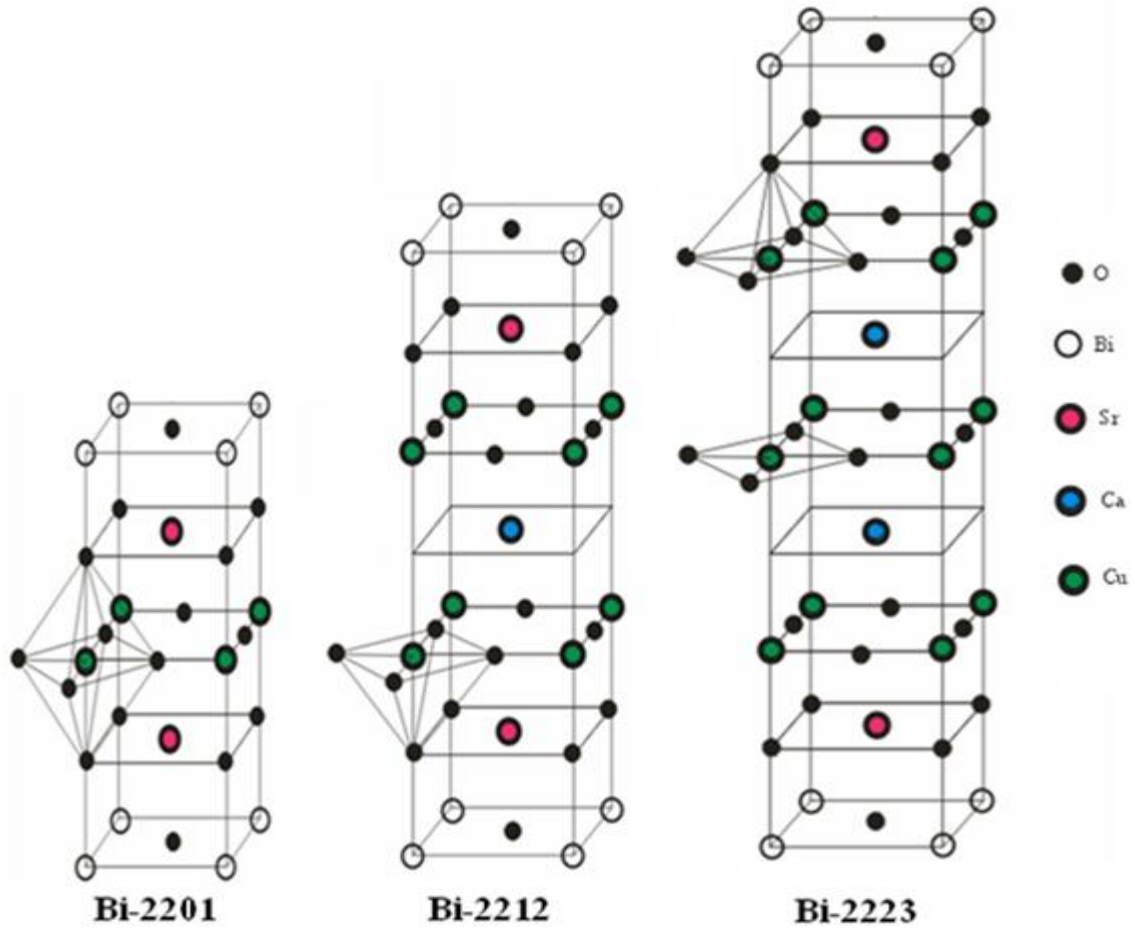
A. Schilling tarafından 1993 yılında T_c sıcaklığı 130 K olan Hg-bazlı süperiletken sistem keşfedildi [51]. Daha sonra I. Kirschner tarafından bu sistem ile ilgili yapılan çalışmalarda T_c değerleri, Hg-1201 fazı için 94 K, Hg-1212 fazı için 127 K, Hg-1223 fazı için 134 K ve Hg-1234 fazı için 125 K olarak bulunmuştur [52]. Hg-Ba-Ca-Cu-O HT_c ailesinin genel stokiyometrisi $HgBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+1}$ şeklinde olup tetragonal simetriye sahiptir [53]. HT_c süperiletkenler içerisinde en yüksek T_c değerine sahip sistem Hg-bazlı süperiletken sistemidir. Hg-1212 ve Hg-1223 sistemlerinin kristal yapıları Şekil 3.4’ de gösterilmektedir.



Şekil 3.4. $HgBa_2CaCu_2O_5$ (Hg-1212) ve $HgBa_2Ca_2Cu_3O_7$ (Hg-1223) sistemlerinin kristal yapıları.

1988 yılında Mitchell ve arkadaşları yeni bir sistem olan Bi-Sr-Cu-O sistemini keşfettiler. Bu sistemin 20 K civarında T_c ’ ye sahip olduğu belirlendi. Daha sonra sisteme Cu ve Ca eklendiğinde T_c sıcaklığının 80 K’ ne yükseldiği bulundu. İkinci bir Cu ve Ca eklendiğinde ise 110 K civarında bir T_c sıcaklığına çıkıldı. Daha fazla Cu ve Ca eklendiğinde ise süperiletken özelliklerin bozulduğu görüldü. Böylece, sistemin genel stokiyometrisinin $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ ($n=1,2$ ve 3) olduğu belirlendi [54].

BiSrCaCuO yapı için üç temel faz oluşumu söz konusudur. Bunlar; Bi-2201 (n=1), Bi-2212 (n=2) ve Bi-2223 (n=3) sistemleridir. BiSrCaCuO sistemi tetragonal yada ortorombik simetriye sahiptir. Tetragonal simetriye sahip sistemde n=1 fazı için birim hücre parametreleri $a=b=5.39 \text{ \AA}$ ve $c=24.6 \text{ \AA}$, n=2 fazı için birim hücre parametreleri $a=b=5.4 \text{ \AA}$ ve $c=30.7$ ve n=3 fazı için birim hücre parametreleri $a=b=5.4 \text{ \AA}$ ve $c=37 \text{ \AA}$ ' dur [55]. Bi-2201, Bi-2212 ve Bi-2223 fazlarının kristal yapıları Şekil 3.5' de gösterilmektedir.



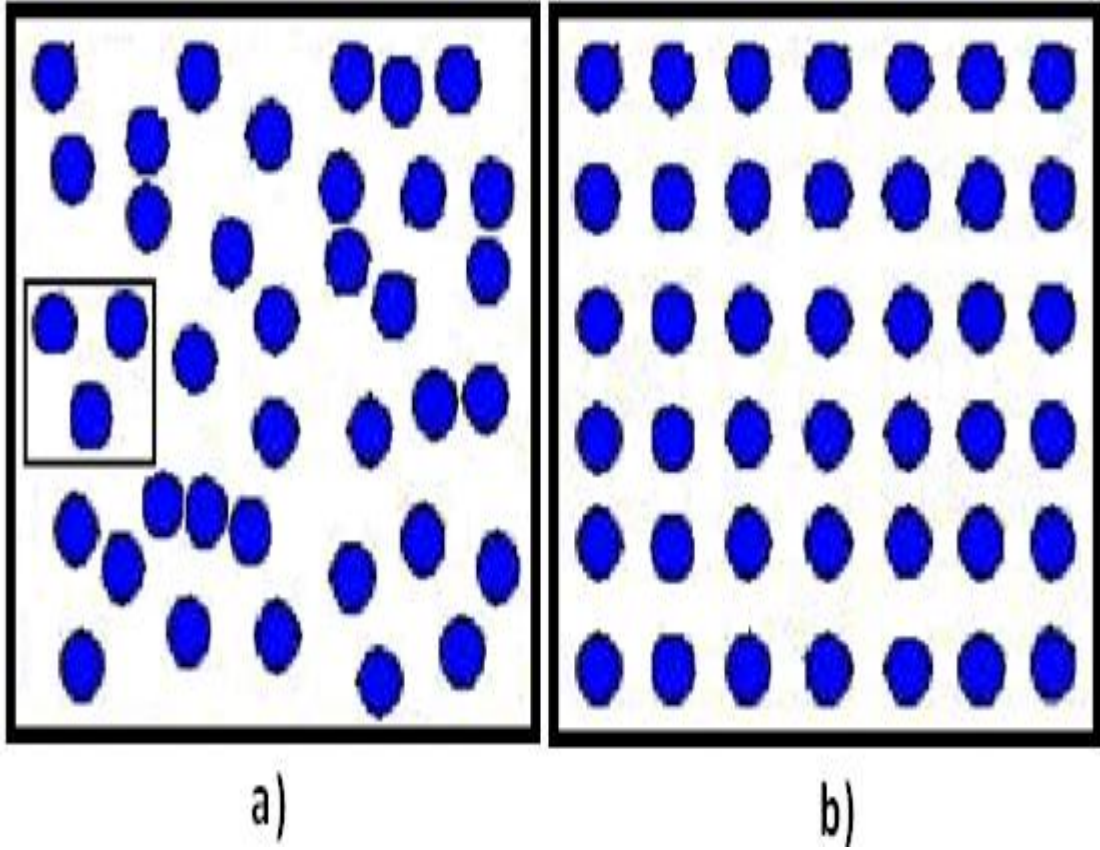
Şekil 3.5. Bi-2201, Bi-2212 ve Bi-2223 fazlarının kristal yapıları.

3.1. Cam-Seramik Süperiletkenler

3.1.1. Camlar

Cam; sert, katı, saydam ve yüksek viskoziteye sahip aşırı soğumuş sıvı olarak tanımlanabilir. Camlar amorf (düzensiz) atomik düzenlemeye sahiptir. Bir amorf

maddede atomik düzen birkaç atomik mertebenin üzerine çıkamaz yani en fazla birkaç atom düzenli bir şekilde dizilebilir. Yani kristallerdeki gibi uzun mesafede düzenlenme yoktur. Bunun aksine kısa mesafede düzenlenme sergilerler [56]. Cam ve kristal yapıda atomların dizilişi Şekil 3.6.a. ve b' de gösterilmektedir.



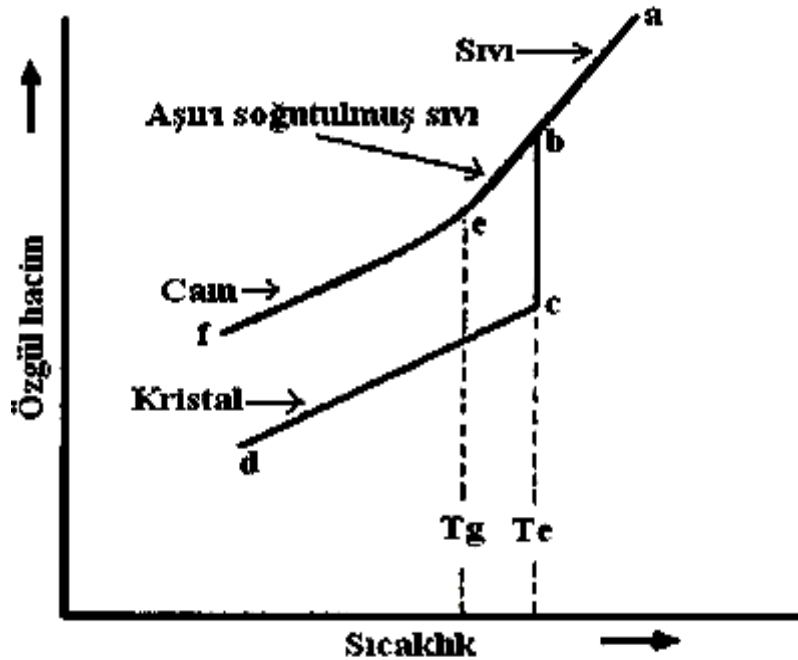
Şekil 3.6. a) Cam madde de atomların kısa mesafe düzeni ile dizilişi b) Kristalde atomların dizilişi.

Gerçekte camların sıvı mı yoksa katı mı olduğu noktasında viskoziteye göre bir değer belirlenmiştir. Buna göre viskozitesi 10^{13} poise değerinin üzerinde olan maddeler katı (cam), bu değer altındaki viskoziteye sahip olanlar ise sıvı kabul edilmiştir. Camın viskozitesi ise 10^{13} poise'den büyüktür (yaklaşık 10^{16} poise). Bu bağlamda cam katı olarak kabul edilmektedir [57,58].

3.1. 2. Camların Oluşumu

Cam, bileşenlerinin yüksek sıcaklıklarda eriyinceye kadar ısıtılması ve kristalleşmeksizin katı bir hale çok hızlı bir şekilde soğutulmasıyla diğer katılardan ayrılır. Bilindiği gibi katıların büyük bir çoğunluğu kristal yapıdadırlar. Kristal katılarda

atomlar üç boyutta düzgün örgüler şeklinde düzenlenmiş formdadırlar. Katılar ısıtıldıklarında örgü noktalarındaki titreşim frekansları artar. Sıcaklığın artırılması ile kristal bağları kırılır ve atomlar serbestçe hareket etmeye başlar ve erime olayı neticesinde sıvı eriyik meydana gelir. Saf malzeme eriyikleri soğutulduklarında ise genellikle donma noktasında kristalleşerek katılaşırlar. Bunun yanında, herhangi bir kristal yapı oluşturmadan donma noktasının altına inmekte mümkündür. Bu eriyik aniden çok hızlı bir şekilde soğutulduğunda donma noktasının altında sıvı formdaki gibi düzensiz kalır ve böylece amorf yapı oluşur. Bu durumda sıvının viskozitesi en yüksek değere ulaşır. Böylece, katıya kristalleşme için gerekli enerji verilmemiş olur ve kristalleşmeyi başlatacak çekirdeklenme merkezleri oluşmaz. Bu durumda kristal olmayan düzensiz yapıda bir amorf katı yani cam meydana gelir. Sıvının aşırı soğutulması olayına “supercooling” denir. Aşırı soğutma zor elde edilebilen bir fiziksel olay değildir ve özellikle kristal büyümeyi sağlayacak çekirdek (embriyo) etkisi gösterecek bileşimler yapıdan uzak tutularak soğutma zamanı kısaltılırsa aşırı soğutma kolayca meydana getirilebilir. Aşırı soğutulmuş sıvılar yarı-kararlı (meta-stable) yapı gösterirler. Çünkü camın serbest enerjileri kristallere karşılık gelen enerjiden büyüktür [58-61]. Sıvı eriyik fazdan kristal ve cam yapıya geçiş Şekil 3.7’ de gösterilmektedir.

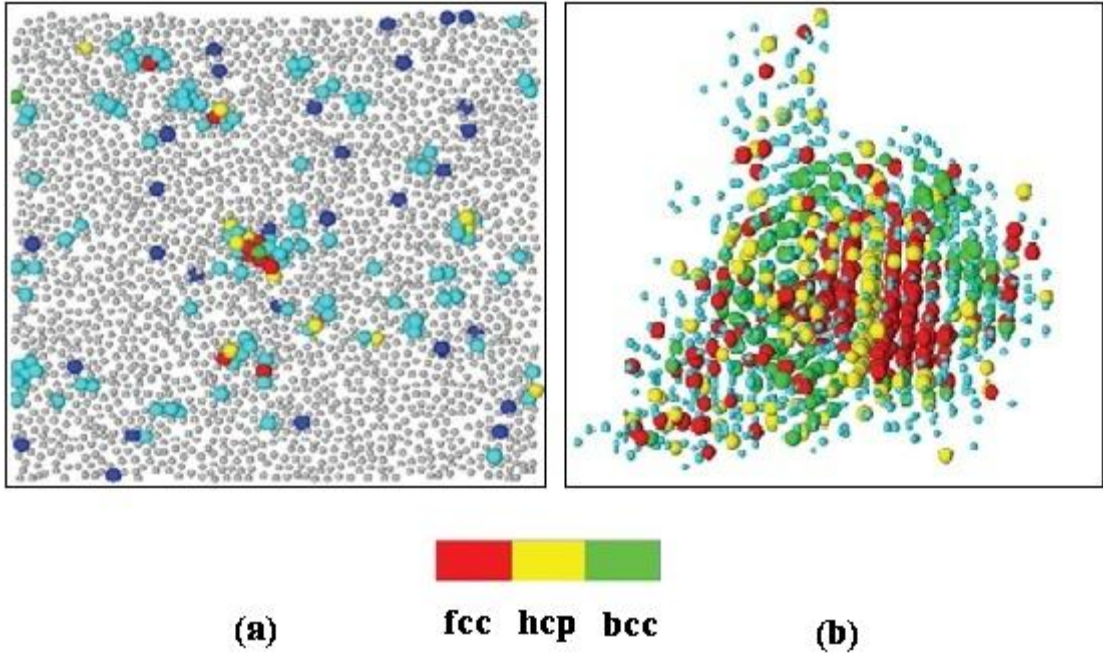


Şekil 3.7. Cam, sıvı ve kristal yapı arasındaki ilişki.

Şekil 3.7' de görüldüğü gibi, camın katılaşıma davranışı kristal katılarınkinden farklıdır. Özgül hacmin (yoğunluğun tersi) sıcaklıkla değişimi cam ve kristal için verilmiştir. Katılaştığında kristalleşmiş bir katı oluşturan bir sıvı (örneğin, bir saf metal), şekilde a-b-c-d yolunu izleyerek erime noktasında özgül hacminde belirgin bir azalmayla kristalleşir. Bu işlem kontrollü soğutma (yavaş soğutma) işlemi ile gerçekleştirilebilir. Bunun tersi olarak sıvı cam aniden soğutulduğunda sisteme kristalleşme için gerekli olan enerji verilemeyeceğinden dolayı kristalleşme gerçekleşmez ve sıvı faz şeklindeki a-b-e-f yolunu izleyerek katı cam yapıya dönüşür. Şekilde b-e aralığı aşırı soğutulmuş bölgedir ve e noktasında sıcaklık T_g olduğunda cam forma keskin geçiş gözlenir. Burada T_g cama dönüşüm sıcaklığı diye adlandırılır. Bu nokta cam yapının özelliklerine bağlıdır ve daha hızlı soğutmaya daha yüksek T_g değerleri elde edilebilir. T_e ise camın erime sıcaklığıdır. Bu durumda sıvı esnek, yumuşak durumdan katı, kırılğan, camsı duruma dar bir sıcaklık aralığında geçer. Sıcaklıktaki azalış ile özgül hacim belirgin bir şekilde azalır. Cam ve kristal yapı arasındaki fark soğutma sırasındaki zaman farkıdır. Kristal yapı oluşumunda soğuma kontrollü bir şekilde birkaç saat sürerken cam yapı oluşumunda bu değer birkaç milisaniyeye düşer.

3.1.3. Cam Seramik Sistemlerde Kristalleşme

Camlar kristalleşmemiş katılardır ve serbest enerjileri de oldukça büyüktür. Termodinamik olarak daha düşük enerji düzeyinde bulunmak isterler. Eğer şartlar uygun olursa kristalleşirler. Kristalleşme, küçük mesafede iyi düzenlenmemiş sıvı yapıdan düzenli yapıya geçiş için yapılan işlemdir. Belli bir basınç altında sıvıdan katıya geçiş sabit sıcaklıkta olur ve bu sıcaklık donma noktası olarak bilinir. Cam eriyiğinin kontrollü soğutulması esnasında yapı içerisindeki birkaç atom bir araya gelerek daha uzun atomik düzeni olan bölgelerin oluşumunu sağlar. Böylece kararsız ara durumlar (embriyolar) oluşur [58,62]. Embriyolar bir kritik büyüklüğe sahiptirler. Embriyoların büyüklüğü bu kritik büyüklüğü geçtiğinde kararlı fazların oluştuğu çekirdekler oluşur. Sıcaklık ve zamanın daha da artırılması ile çekirdekler üzerinde kristal büyümesi ile kristalleşme süreci tamamlanmış olur. Cam yapıda kristalleşme işlemi Şekil 3.8' de gösterilmektedir [63].



Şekil 3.8. a) Cam formda atomik düzenlenme, b) Cam formdan ısıtılma işlemiyle kristal yapıya geçiş. Şekilde görüldüğü gibi kristalleşme ile atomik yapı değişimine uğrayarak daha düzenli bir şekillenim almaktadır [63].

İki tür çekirdeklenme vardır; bunlar homojen çekirdeklenme ve heterojen çekirdeklenmedir.

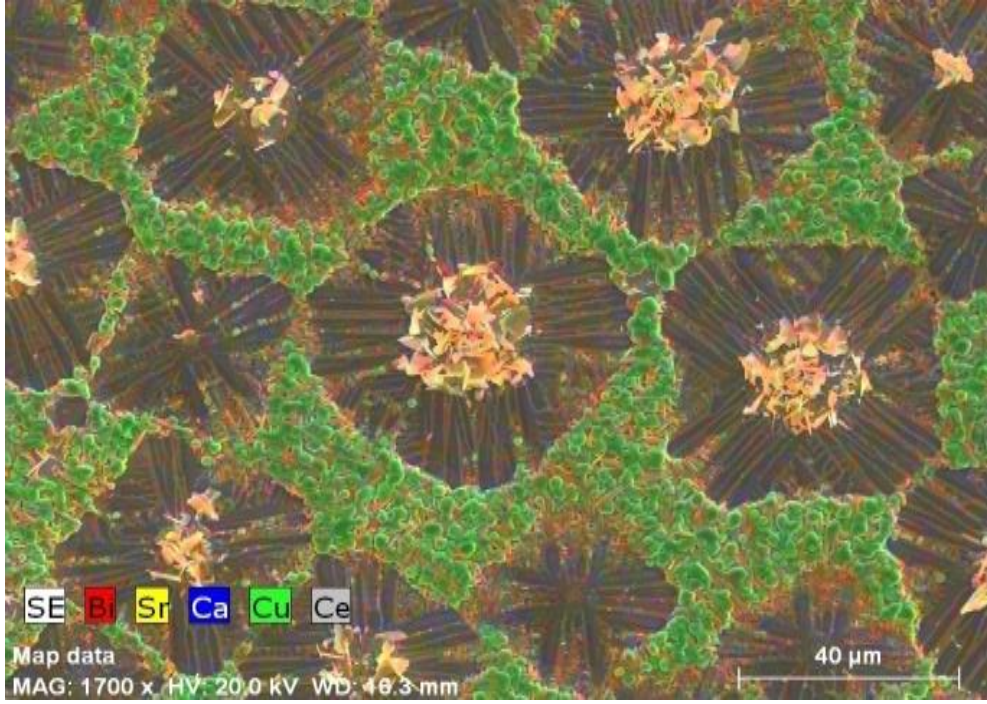
a. Homojen Çekirdeklenme

Sıvı fazın yapısındaki lokal dalgalanmalardan dolayı doğan embriyolarda oluşan homojen çekirdeklenmeyi, yabancı parçacıkların dışarılanma probleminden dolayı gözlemlemek zordur. Yüksek derecede süper doyma, sıvı fazın süper soğutulması ve yapıdaki safsızlıkların olmadığı düşünüldüğünde homojen çekirdeklenmenin gerçekleşmesi mümkündür. Homojen çekirdeklenmede ana fazın bütün elemanları kimyasal, enerjik ve yapısal olarak özdeştir. Camın her yerinde böyle çekirdeklenmenin görülmesi ihtimali aynıdır. Homojen çekirdeklenme olasılığı süper doyma derecesiyle orantılıdır. Çekirdeklenme sırasında meydana gelecek serbest enerji değişimine iki farklı katkı vardır: Birincisi embriyo ve ana faz arasında bir sınır veya ara yüzeyin oluşması, yani ara yüzey enerjisinden dolayı serbest enerjideki artmanın olması, ikincisi embriyo içindeki atomların düzenlenişi çevresindekilerden daha iyi olacağından serbest enerjide bir azalmanın olmasıdır [64-66].

b. Heterojen Çekirdeklenme

Heterojen çekirdeklenmede kristaller, yapıda oluşan ilk çekirdeklerden kimyasal olarak oldukça farklıdır. Bu tür çekirdeklenmede sisteme dışarıdan katılan belli katı cisimler kristalleşmeyi geliştirir. Bu etki heterojenlik ile açıklanmaktadır. Bir numunede boşluklar, safsızlıklar, dislokasyonlar ve tane sınırları gibi örgü kusurları bulunduğu heterojen çekirdeklenme görülür. Genelde kusur merkezlerinde, tercihli yerlerde ortaya çıkan ve homojen olmayan bu çekirdeklenmeye heterojen çekirdeklenme denir. Bu tip çekirdeklenme daha çok camların dış yüzeyinde meydana gelmekle birlikte yüzey tabakasının içinde de meydana gelir [67,68].

Cam yapıda oluşan çekirdeklenme merkezleri Şekil 3.9' da gösterilmektedir.



Şekil 3.9. BiSrCaCuO cam-seramik sisteminde çekirdeklenme merkezleri.

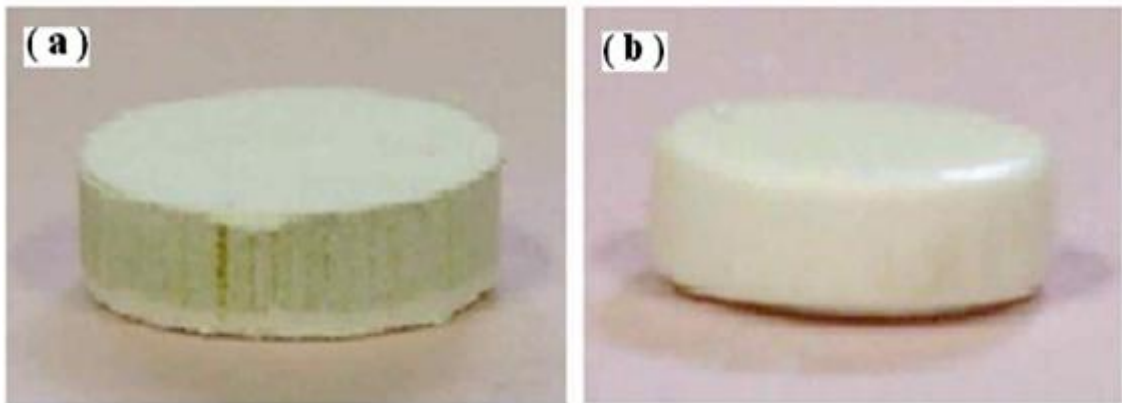
3.1.4. Kristal Büyütme

Çekirdeklenme evresinden sonra gelen kristal büyüme işlemi materyalin morfolojisini belirlemede oldukça önemlidir. Kristal büyümesi için zamana ve sıcaklığa ihtiyaç vardır. Isıtma hızı da kristal büyümede dikkat edilmesi gereken faktördür. Yüksek ısıtma hızında termal zorlanmalar sonucu çatlaklar oluşabilir, yavaş ısıtma hızında ise numunede artık cam kalması sonucu oluşan ürünün mekanik ve kimyasal

özellikleri azalır. Kristal büyütme ile düzensiz cam yapı belli bir hızda büyüyen kristalin periyodik örgüsü olarak yeniden düzenlenir. Sonuç olarak camların kristal büyümesine etki eden faktörleri beş grupta toplayabiliriz; a) zaman b) sıcaklık c) çekirdeklenme d) kristal büyümesi ve e) içyapıdır [69].

3.1.5. Cam Seramikler

Camlar düzensiz yapılardır ve uygun şartlarda düzenli bir şekilde kristalleştirme gerçekleştirilirse sistemin fiziksel özellikleri değişecektir. Bu nedenle, cam-seramikler çok önemli malzemelerdir. Camların kristale dönüşümü atomlar arasındaki bağların kırılmasını ve yeniden düzenlenmesini gerektirir. Bu da dışarıdan verilecek termal enerji ile olur. Bunun için de camlara ısı işlem uygulanarak kristalleşme sağlanır. Isıl işlemdeki amaç camın fiziksel ve kimyasal özelliklerini koruyarak cam-seramik malzemeler üretmektir. Isıl işlem ile cam formdaki yapıdan daha kararlı bir yapı olan seramik forma geçilmiş olur. Camın, cam-seramiğe dönüşümü süresince boyutlarında ve hacminde değişim olur. Bu durum Şekil 3.10' da gösterilmektedir [70]. Cam yapıdan kristal yapıya geçerken atomlar birbirlerine yaklaşarak daha sıkı ve güçlü bağlar kuracağından dolayı hacimde azalma gözlenecektir. Sıcaklık artış hızı uygun seçildiği takdirde cam seramiğin deformasyonu engellenmiş olur. Isıtma hızı çok küçük olduğunda yapıda istenmeyen safsızlık fazları gözlenir. Bunun yanında hızlı ısıtmalarda ise yapıda yüksek oranda artık cam fazlar gözlenir ve cam-seramiğin mekanik gücü azalır [71].



Şekil 3.10. a) Cam yapı b) Cam yapıya uygulanan ısı işlem sonucunda oluşan cam-seramik yapı

Çekirdeklenme sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda da çekirdeklenme merkezleri oluşabilir, ancak daha düşük sıcaklıkların kullanılması çekirdeklenmenin tamamlanması için gerekli olan zamanı uzatır. Cam malzemeyi uygun kristalleşme sıcaklığında ve uygun zaman aralığında ısıtılarak tabii tutarak kristalleşmenin tamamlanması sağlanır. Böylece, kalıntı cam fazlar en az oranda kalır. Bu yüzden çekirdeklenme ve kristalleşme için ısıtma şartları maksimum kristalleşme oluşturulacak şekilde yapıya uygun şekilde seçilmelidir. Aksi takdirde yapıda istenilen faz oluşumları gözlenemez ve yapıdaki tüm çekirdekler kristalleşemeyebilir. Cam yapıda birkaç atomun düzenli bir şekilde dizilişinden başlayarak kristal büyümesi ile yapıdaki bütün atomların düzenli forma geçişi için uygulanan ısıtma süresi de çok iyi belirlenmelidir. Cama uygulanan ısıtma süresi yetersiz olduğunda yapıdaki atomların tümü düzenli forma geçemez ve tam anlamıyla kristalleşmeden söz edilemez. Bu durumda yapı istenilen forma getirilememiş olur ve yapı içerisinde belli bölgelerde safsızlık (ikincil) fazlar gözlenir [60,72-73].

3.1.6. Cam Seramik Malzemelerin Kristalleşme Kinetikleri

Cam-seramik sistemlerde istenilen faz oluşumunun olabilmesi için sistemlerde kontrollü kristalleşmenin sağlanabilmesi gerekmektedir. Bu nedenle, cam sistemlerin kristalleşme kinetiklerinin belirlenmesi son derece önemlidir. Cam sistemlerin termal özelliklerinin tam olarak belirlenmesi kristalleşmeyi doğrudan etkilemektedir. Cam-seramik malzemelerin kristalleşme kinetikleri hakkında birçok araştırmacı tarafından çalışmalar yapılmıştır. Yapılan bu çalışmalarda elde edilen sonuçlar camdan cam-seramiğe dönüşüm sırasında kristalleşme kinetiklerinin önemli rol oynadığını ve kristalleşme kinetiklerinin dikkatli bir şekilde belirlenmesi gerektiğini ortaya koymuştur [74-76].

Termal analize dayalı kristalleşme kinetikleri Avrami tarafından formüle edilmiştir ve çekirdeklenme-büyüme mekanizması hakkında önemli bilgiler vermektedir;

$$x=1-\exp[-(Kt)^n] \quad (3.1)$$

Burada K etkin reaksiyon hızı ve n bir tam sayıdır. Etkin reaksiyon hızı ise;

$$K=K_0 \exp(-E_a/RT) \quad (3.2)$$

dir. Burada E_a kristalleşme aktivasyon enerjisi ve R ideal gaz sabitidir. Denklem (3.1) kullanılarak Johnson-Mehl-Avrami (JMA) denklemine ulaşılır [77-80]

$$\dot{x} = K_n (1 - x) [-\ln (1 - x)]^{(n-1)/n} \quad (3.3)$$

Ancak JMA denklemlerinin geçerliliği için bazı çok önemli durumlar göz önüne alınmalıdır. İlk olarak izotermal kristalleşme şartları oluşturulmalıdır. Aynı zamanda yeni bir fazın büyüme hızı sıcaklık ile kontrol altında tutulmalı ve zamandan bağımsız olmalıdır. Son olarak ta büyüyen kristaller düşük anizotropide olmalıdır. Daha sonra, dönüşümün ilk evresinde bütün kristalleşme işleminin gerçekleşmesi durumunda JMA denkleminin izotermal durumlar içinde uygulanabileceği gösterilmiştir. İzotermal olmayan durumlar için birkaç önemli hesaplama metodu vardır. Bunlardan en çok kullanılanları Augis-Bennett modeli (denklem (3.4)) ve Kissinger modelidir (denklem (3.5)) [77,80-83].

$$\ln \left[\frac{\beta}{(T_x - T_0)} \right] = \frac{E_a}{RT_x} + \text{sbt.} \quad (3.3)$$

$$\frac{d \ln(\beta/T_x)}{d(1/T_x)} = - \frac{E_a}{R} + \text{sbt.} \quad (3.4)$$

burada β ısıtma hızını, T_x kristalleşme sıcaklığını T_0 mutlak sıcaklığı ve R ideal gaz sabitidir.

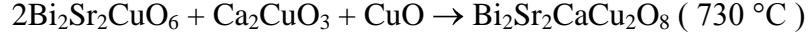
Cam-seramik yöntemi ile hazırlanan BSCCO sisteminde kristalleşme safhasında üç temel faz oluşumu söz konusudur. Bunlar; $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+y}$ (Bi-2201), $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ (Bi-2212) ve $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ (Bi-2223) fazlarıdır. Bi-2223 başlangıç kompozisyonu ile çalışıldığında ısıl işlem ile oluşan ilk kristal faz Bi-2201 fazıdır. Daha sonra ısıl işlem sıcaklığı ve zamanın daha da artırılması ile sırasıyla önce Bi-2212 fazı ve sonra Bi-2223 fazları elde edilir. Fazlar aşağıda verilen tepkimeler neticesinde oluşurlar [84,87]:

Bi-2201 fazı: $\text{Bi}_2\text{O}_3 + 2 \text{SrCO}_3 + \text{CuO} \rightarrow \text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6 + 2 \text{CO}_2$ (450 °C)

Bi-2201 fazına Ca ve Cu eklenmesi ile n=2 fazı elde edilir:

Bi-2212 fazı: $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6 + \text{CaO} + \text{CuO} \rightarrow \text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (700-750 °C)

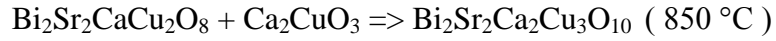
Veya



Bi-2212 fazına daha fazla Ca ve Cu eklenmesi ile n=3 fazı elde edilir:

Bi-2223 fazı: $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8 + \text{CaO} + \text{CuO} \rightarrow \text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ (840 °C)

Veya



HT_c süperiletkenleri içerisinde sadece Bi-bazlı sistem cam-seramik formunda hazırlanabilir. Cam-seramik metodu diğer sistemler için de denenmiş ve başarısız olunmuştur. Bu durum esasen Bi elementinden kaynaklanmaktadır. Bi-O bir cam-yapıcı (glass-former) oksittir ve sistemin camlaşmasını artırmaktadır. Diğer HT_c sistemlerinin bünyesinde herhangi bir cam-yapıcı veya camlaşmayı destekleyici oksit bulunmadığından sadece Bi-bazlı sistem cam-seramik metodu ile hazırlanabilmektedir.

3.1.7. Cam Seramik HT_c Süperiletkenlerle İlgili Yapılan Çalışmalar

HT_c süperiletkenliği üzerine yapılan çalışmalar, 1986 yılından itibaren giderek artan bir ivmeyle gerek teknolojik ve endüstriyel alanlara entegrasyonları gerekse yüksek T_c ye sahip yeni HT_c süperiletken malzemelerin keşfedilmesine yönelik olarak devam etmektedir.

Genel olarak, HT_c materyalleri katı-hal reaksiyon metodu, sol-jel ve cam-seramik metodu kullanılarak hazırlanmaktadır. Araştırma grupları tarafından değişik stokiyostride ve değişik katkılamalar/dopingler yapılarak BiSrCaCuO sistemi cam-seramik tekniği ile hazırlanmış ve üretilen malzemelerin termal, yapısal, elektriksel ve manyetik özelliklerini incelenmiştir. Bu konuda yapılan çalışmalardan bazıları aşağıda verilmektedir.

L. Z. Yi ve M. Persson BiSrCaCuO_x sistemini cam-seramik yöntemiyle hazırladılar. Elde edilen cam örnekleri 810-920°C de ısıtılarak uygulandığında süperiletken fazın oluştuğu görülmüştür. Hazırlanan sistemin ısıtılarak sıcaklığına bağlı olarak 107 ile 80 K arasında süperiletken duruma geçtiği bulunmuştur [84].

R. J. Zeng ve arkadaşları cam-seramik Bi_{1.5}Sr_{1.5}Ca_{1.5}Cu₂O_x sisteminin süperiletkenlik özelliklerini incelemiştir. Yapılan çalışmalarda süperiletkenlik için 820°C civarında ısıtılarak uygulamak gerektiğini ve sistemin T_c sıcaklığının 101 K olduğunu bulmuşlardır [85].

W. Alnaser ve arkadaşları Bi_{0.8}Pb_{0.2}SrCaCu_{1.5}O_y (1) ve Bi_{0.8}Ag_{0.2}SrCaCu_{1.5}O_y (2) sistemlerini cam-seramik yöntemi ile hazırlamışlardır. Yapılan çalışmalarda (1) sisteminin 78 K' de (2) sisteminin ise 87 K' de süperiletken olduğu belirlenmiştir. 77 ile 300 K sıcaklık aralığındaki sıcaklık değerleri için yapıdaki atomların titreşim frekansları ölçülmüş ve sıcaklık arttıkça titreşim frekansının da arttığı bulunmuştur [86].

C. Müller ve arkadaşları Bi_{2.18}Sr₂CaCu₂O_{8+y} cam-seramik sistemini hazırlamışlardır. Isıtılarak yapıdaki faz geçişleri incelenmiştir. Örnekleri 500 °C' de ısıtılarak uygulandığında Bi-2201 fazının oluştuğu, 630 °C' nin üzerindeki ısıtılarak işlemlerde ise Bi-2212 fazının oluştuğunu bulunmuştur. Bi-2212 fazı için T_c sıcaklığı 85 K olarak elde edilmiştir [87].

J. Khaled ve arkadaşları cam-seramik Bi-Sr-Ca-Cu-O sisteminde Cu⁺ veya Cu⁺² iyonlarının etkisini incelemiştir. Bu araştırmalar neticesinde Cu oranı arttıkça yapının yoğunluğunun, viskozitenin ve viskoz akışı için aktivasyon enerjisinin azaldığını bulmuşlardır. Cam yapının Cu⁺ miktarının artması ile daha kırılabilir bir hale geçtiği belirlenmiştir. Aynı zamanda, kristalleşme aktivasyon enerjisinin de Cu⁺ miktarının artması ile azaldığı görülmüştür [88].

H. K. Barik ve arkadaşları cam-seramik yöntemi ile Bi₃PbSr₃Ca₃Cu_{4-n}Ti_nO_x (n=0-0.0075) sistemini hazırlamışlar ve elektriksel ve termoelektrik güç özelliklerini incelemiştir. Ti konsantrasyonunun camın erime sıcaklığını düşürdüğü, Bi-2223 HT_c fazının oluşumunu zayıflattığı belirlenmiştir. T_c sıcaklığı Ti konsantrasyonunun artması ile azalmıştır ve bu durum Abrikosov-Gor'kov çift kırılma mekanizmasına bağlanmıştır. Hem negatif hem de pozitif termoelektrik güç elde edilmiştir. Bu ise sistemde hem elektronların hem de hollerin iletkenliğe katkıda bulunduğunu göstermiştir [89].

P.E. Kazin ve arkadaşları cam-seramik Bi_{2.1}Sr₂CaCu₂O_x + 0.4Sr_{1.7}Ca_{1.3}Al₂O₆ sistemini incelemiştir. Yapılan çalışmalarda 600°C de ısıtılarak yapıldığında yapıda

Bi-2212 ve $(\text{Sr}, \text{Ca})_3\text{Al}_2\text{O}_6$ fazlarının karışık halde bulunduğunu görmüşlerdir. Sıcaklığın artması ile Bi-2212 fazının oluşumu hızlanmıştır. Al' un Bi-2212 fazını daha kararlı hale getirdiğini ve T_c ' nin 89 K olduğunu bulmuşlardır [90].

S. Bhattacharya ve arkadaşları $\text{Bi}_3\text{PbSr}_3\text{Ca}_3\text{Cu}_{4-m}\text{Mn}_m\text{O}_x$ ($m=0, 0.02, 0.03, 0.04$ ve 0.06) sistemini incelediler. Yapılan çalışmada bütün katkılmalarda cam materyaller elde edilmiştir. Mn konsantrasyonu arttıkça yarıiletken trend elde edilmiştir. T_c sıcaklığı Mn konsantrasyonuna bağlı olarak 46 K ile 78 K arasında elde edilmiştir. $m>0.06$ olduğunda ise süperiletkenlik yok olmuştur [91].

Z. Özhanlı ve arkadaşları cam-seramik yöntemi ile hazırlanmış $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ ($x= 0.0, 0.4$ ve 0.8) sistemini incelediler. Cd konsantrasyonu arttıkça Bi-2212 fazından Bi-2201 fazına geçiş olduğu gözlenmiştir. $x=0$ için T_c 90 K iken $x=0.8$ olduğunda T_c 40 K' ne düşmüştür. Kissinger metodu ile hesaplanan aktivasyon enerjisi sonuçlarına göre Cd konsantrasyonunun kristalleşme aktivasyon enerjisini azalttığını ve hol konsantrasyonunu artırdığını bulmuşlardır [92].

M.A. Aksan ve arkadaşları tarafından cam-seramik $(\text{Bi}_{2-x}\text{Zn}_x)\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ ($x=0.0-1.0$) sistemi incelenmiştir. Zn katkılanmasının camlaşmaya, termal, yapısal, elektriksel ve manyetik özelliklere etkileri incelenmiştir. Katkılamaya bağlı olarak T_c sıcaklığı 110 ile 56 K arasında bulunmuştur. Kritik akım yoğunluğu, J_c , ise $2 \times 10^4 \text{ Acm}^{-2}$ ile $3 \times 10^4 \text{ Acm}^{-2}$ arasında elde edilmiştir [93].

H. Koralay ve arkadaşları cam-seramik $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_3\text{O}_x$ sistemini incelemişlerdir. Sistemin T_c sıcaklığı 98 K olarak elde edilmiştir. Kissinger metodu ile kristalleşmenin aktivasyon enerjisi hesaplanmış ve 348 kJ/mol değerinde bulunmuştur. Ayrıca, kristalleşmenin çekirdeklenme ile başlayıp iki boyutta kristal büyümesi ile gerçekleştiği ve kristalleşme oranının Avrami denklemi ile uyum içinde olduğu belirlenmiştir [94].

T.S. Kayed ve arkadaşları $\text{Bi}_{1.7}\text{V}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ sistemine V' un etkisini incelemişlerdir. Yapılan çalışmada V katkılanmasının çift fazlı bir sisteme (Bi-2223 ve Bi-2212) neden olduğu tespit edilmiştir. T_c ' nin 100 K olduğu bulunmuştur. Vanadyum konsantrasyonunun kristalleşmenin aktivasyon enerjisini artırdığı belirtilmiştir [95].

M.A. Aksan ve arkadaşları $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Er}_x\text{O}_{10+y}$ sistemine Er katkısının etkisini incelemişlerdir. Yapılan çalışmada Avrami parametresi ile birlikte Kissinger metoduyla kristalleşme için aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır. Er konsantrasyonunun yüzeydeki çekirdeklenmeyi ve aktivasyon enerjisini artırdığı belirlenmiştir [96].

M.A. Aksan ve arkadaşları Bi-2223 sistemine Mo katkılanmasının etkisini incelemişlerdir. Yapılan çalışmalarda Mo konsantrasyonu ile hazırlanan örneklerin

normal durum dirençleri artmış ve T_c sıcaklığı azalmıştır. Bunun yanı sıra, sistemde katkılama ile hol konsantrasyonu da artmıştır. T_c ' ye kadar negatif ve T_c ' nin altında pozitif termoelektrik güç değeri elde edilmiştir. Mo katkılaması ile termal iletkenlik değerinin azaldığı belirlenmiştir [97].

M.A. Aksan ve arkadaşları $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ sisteminde Cu yerine Pr katkılanmasının etkisini incelemişlerdir. T_c sıcaklığının 46 K olduğu, yapıda CuPr_2O_4 , CuPrO_2 , CuSrO_3 ve $\text{Bi}_{0.35}\text{Pr}_{0.65}\text{O}_3$ safsızlıklarının oluştuğunu, 754-778 °C sıcaklığı aralığındaki ısıl işlem neticesinde Bi-2201 fazı, 892-901 °C sıcaklık aralığındaki ısıl işlem neticesinde Bi-2212 fazı ve 924-932 °C sıcaklık aralığındaki ısıl işlem neticesinde ise yapıda kısmi erime meydana geldiğini belirlenmiştir [98].

M.A. Aksan ve arkadaşları $\text{Bi}_{2-x}\text{Ga}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ sistemine Ga katkılamasının etkisini incelemişlerdir. Ga konsantrasyonu arttıkça elektriksel özelliklerin azaldığı ve sistemde yarıiletken davranışın olduğu bulunmuştur. Bu sistem için $x=0.2$ ile 1 arasında yapılan katkılamalar için sistemin T_c değerinin 115 K ile 50 K aralığında değiştiği belirlenmiştir. J_c ise katkılamaya bağlı olarak azalmıştır [99].

Y. Balcı ve arkadaşları $(\text{Bi}_{2-\delta-\gamma}\text{Ga}_\delta\text{Tl}_\gamma)\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$ ($\delta=0.2, 0.4$ ve 0.6 , $\gamma=0.1, 0.3$ ve 0.4) sistemini incelemişlerdir. T_c sıcaklığı 110 ile 95 K aralığında değişmiştir. Yapılan katkılamaya bağlı olarak termal iletkenlik azalmıştır [100].

M.E. Yakıncı Bi-2223 sistemine V katkılamasının etkisini araştırmışlardır. $\text{Bi}_{2-\delta}\text{V}_\delta\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ sistemine $\delta=0.0-1.0$ aralığındaki katkılama yapılmıştır. $x>0.6$ için yapılan katkılamalarda sistemin simetrisinin tetragonalardan orthorombiğe dönüştüğü belirlenmiştir. $x=1.0$ için süperiletken elde edilememiştir. $x<0.8$ için T_c değerlerinin 114 K ile 35 K arasında değiştiğini bulunmuştur [101].

3.2. HT_c Süperiletkenlerin Teknolojik Önemi ve Cam-Seramik HT_c Süperiletkenlerin Teknolojide Kullanılabilirliği

HT_c süperiletkenlerin keşfinden itibaren bilim adamları HT_c süperiletkenlerin teknolojik uygulamalara entegrasi konusunda yoğun çalışmışlar yapmaktadırlar. Günümüzde süperiletken maddelerin kullanıldığı geniş bir uygulama alanı vardır. Süperiletkenlikle uğraşan bilim adamlarının asıl hedefi oda sıcaklığında süperiletken ihtiyaca önemli bir ölçüde cevap verilecektir. Süperiletkenlik günümüzde pek çok teknolojik uygulama alanına sahiptir. Bunlardan bazıları aşağıda sıralanmıştır:

Süperiletkenlerin kullanıldığı uygulama alanlarından bir tanesi Maglev trenleridir. Altına süperiletken mıknatıs yerleştirilen tren hareket ettiğinde iletken raylara verilen elektrik akımı bir itme kuvveti oluşturmaktadır. Tren 100 km/saat hızı aştığı anda, tekerlekleri içe katlanmakta ve hat üzerinde havalanmaya başlamaktadır. Yani tren, sürtünmesiz bir ortamda rayların üzerinde havada hareket etmektedir. MAGLEV trenini istendiğinde durdurmak için ise, akım yönü tersine çevrilmekte ve ileriye doğru hızla akan aracın kütlesi bu sefer zıt yönde bir itme gücü ile durdurulmaktadır. Bu, tıpkı uçaklarda piste inişten sonra kullanılan motor freni gibidir. Japonya ve Almanya da kullanılmaya başlayan MAGLEV trenleri üzerinde yapılan araştırmalarda bu güne kadar 580 km/saat hıza ulaşılmıştır. Bu hız neredeyse ortalama bir jet uçağının uçuş hızına yakın bir hızdır. MAGLEV treni Şekil 3.11’ da gösterilmiştir [102,103].



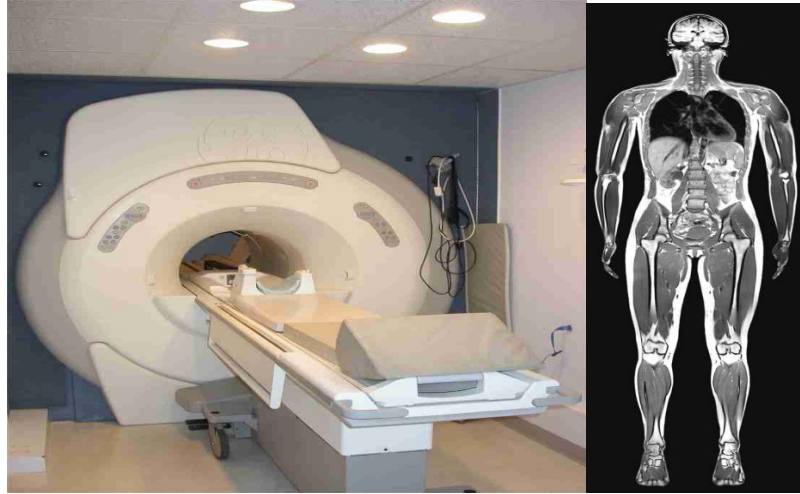
Şekil 3.11. MAGLEV treni

Akım taşıma sırasında meydana gelen enerji kayıplarını en aza indirmek için süperiletken kablolar üzerinde çalışılmaktadır. Elektrik akımı süperiletken kablolar üzerinden iletildiklerinde kayıp sıfır olacaktır. Buna yönelik yapılan çalışmalarda Bi-2212 ve Bi-2223 sistemlerinden, kalınlığı mikron boyutunda olan çok ince kablolar elde

edilmesi ile HT_c süperiletkenler kendilerine önemli bir uygulama alanı bulmuşlardır [103-107].

Süperiletkenler tarafından üretilen yüksek manyetik alan sayesinde vücudun değişik kısımlarının görüntülenmesinde kullanılmakta olan manyetik rezonans görüntüleme (MRI) sistemlerinde büyük gelişmeler sağlanmıştır ve tıpta önemli bir uygulama alanı bulmuştur. Manyetik rezonans görüntüleme sistemi ve bu sistem ile elde edilmiş insan vücudunun manyetik rezonans görüntüsü Şekil 3.12' de gösterilmektedir [103,108].

Elektronik alanında da süperiletkenler gün geçtikçe daha fazla önem kazanmaktadır. Elektronik entegre devrelerinde ve ara bağlantılarda kullanılmalarıyla iletkenlerin dirençlerinden kaynaklanan sorunlar önemli ölçüde giderilmiştir. Josephson etkisi ve kuantum girişimleri temeline dayanan SQUID, çok düşük manyetik alanların ölçülmesinde kendisine kullanım alanı bulmuştur. SQUID' ler tıbbi teşhis, jeolojik tahminler, ölçüm aletleri, gravite dalgalarının araştırılmasında kullanılmaktadır [103,109,110].



Şekil 3.12. MRI sistemi ve bu sistem ile elde edilmiş insan vücudunun MRI görüntüsü

Parçacık fiziği deneylerinde kullanılan parçacık çarpıştırıcılarında ışık hızına yakın hızlarda hareket eden atom altı parçacıklarının merkeze bağlı tutulabilmesi için gerekli olan güçlü mıknatıslar ancak süperiletkenlerle yapılabilmektedir. Normal mıknatıslar ile elde edilen manyetik alanın büyüklüğü çoğu zaman istenilen düzeyde deneylerin yapılmasını mümkün kılmamaktadır. Mıknatısların süperiletkenlerden yapılması ile ileri düzeyde deneyler yapılabilmektedir [103,111,112].

Cam seramik HT_c süperiletkenlerin en önemli uygulama alanı ise süperiletken whisker ların teknolojiye uyarlanmasıdır. Whisker lar esnek yapıda oldukları için titreşime dayalı ara devre elemanı olarak kullanılmaktadırlar. Whisker lar Josephson etkisine dayalı noktalarda uygulama alanları bulmuşlardır ve bu özelliği kullanılarak Josephson dedektörler üretilmiştir. Yine Josephson eklemlerine dayalı çalışan SQUID' lerde de whisker lar kullanılabilir [113].

Özetle HT_c süperiletkenler elektrik/elektronik, ulaşım, tıp, iletişim ve bilişim endüstrilerinde sundukları özgün fonksiyonlarla birçok uygulama alanı bulmuşlardır. Bugün süperiletkenliğin ticari hayatta yerini almasındaki en büyük engel, söz konusu materyallerin çok düşük sıcaklıklara kadar soğutulmak zorunda oluşlarıdır. Bu sorunu çözmeye yönelik yapılan çalışmalarda akla gelebilecek her türlü kombinasyon denenerek daha yüksek sıcaklık derecesine sahip süperiletken bileşikler elde edilmeye çalışılmıştır ve hala çalışılmaktadır. Bu yönde yapılan çalışmalarda şu ana kadar ulaşılmış en yüksek değer yüksek basınç altında 164 K dir. Bu gelişmelerden sonra soğutma işlemi, helyuma göre kullanımı çok daha pratik olan sıvı azot (77 K) ile gerçekleştirilebilmektedir [103,114,115].

3.3. HT_c Süperiletken Sistemleri Hazırlama Yöntemleri

HT_c süperiletkenler farklı yöntemlerle hazırlanmaktadır. Bu yöntemlerden en çok kullanılanları; katıhal reaksiyon yöntemi, sol-jel yöntemi ve cam-seramik yöntemidir.

3.3.1. Katıhal Reaksiyon Yöntemi

Katıhal reaksiyon yönteminde, istenilen stokiometrik oranlarda bir araya getirilen oksitler bir havan içerisinde homojen karışım elde edinceye kadar öğütülür. Öğütme işleminden sonra malzeme üzerindeki ilk ısıl işlem olan kalsinasyon aşamasına geçilir. Bu işlemin amacı öğütme sırasında toz karışım içerisine giren yabancı maddelerin, oksit ve karbondioksitlerin sıcaklıkla ayrışmasını sağlamaktır. Bu da katıhal tepkime yönteminin temelini teşkil eder. Kalsinasyon için tozlar bir potaya konularak sıcaklığı ayarlanabilir fırın içerisinde belirli sıcaklıklarda-belirli sürelerde ısıl işlemlere tutulur. Daha sonra fırından çıkarılan tozlar tekrar havan yardımıyla öğütülür

ve bu işlem birkaç kez tekrarlanır. Bu işlemler homojen ve istenilen yoğunlukta örnek elde edilinceye kadar devam eder. Daha sonra elde edilen tozlar pelet haline getirilerek uygun bir sıcaklıkta ve sürede ısıl işleme tabii tutulur ve sinterleme işlemi gerçekleştirilmiş olur. Bu yöntemde numunenin öğütülme, kalsinasyon ve sinterleme süresi ve sıcaklığı süperiletken malzemenin cinsine göre değişmektedir [116].

3.3.2. Sol-Jel Yöntemi

Sol-jel tekniği, başlangıç tozlarını elde etmede kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntem çok küçük parçacık boyutu ve homojen yapı elde edilmesi nedeniyle geleneksel katıhal reaksiyon metoduna göre üstündür. Toz hazırlanışı birkaç safhadan oluşur ve bu safhalar aşağıda belirtilmektedir [117].

Başlangıç stokiyometrisi için gerekli olan nitrat ve asetatlar istenilen stokiyometride alınarak karıştırılır. Daha sonra bu karışım bir viskoz çözelti (sol) elde etmek için 60-120 °C' de 2-10 saat zaman aralığında ısıl işleme tabii tutulur ve daha sonra jel elde etmek için oda sıcaklığına kadar yavaşça soğutulur. Böylece, yapıda kalabilecek olan su, amonyak veya nitrat grupları uzaklaştırılmış olur. Daha sonra elde edilen bu çökelti madde öğütülerek kalsine edildikten sonra preslenip pelet yapılarak sinterleme işlemine tabii tutulur. Sonuç olarak, istenilen boyutta homojen parçacıklar elde edilir. Homojenlik ve küçük parçacık boyutu bu tekniğin avantajlarındanıdır. Diğer taraftan bu metotta nitratlar ve asetatlar gibi sıvıların kullanılması, uzun hazırlama süresi gerektirmesi ve stokiyometrik oranlara ulaşmanın zorluğu ise bu yöntemin dezavantajlarıdır. Bunun yanı sıra bu teknikle istenilen boyut ve şekilde süperiletken madde üretmek mümkündür [118].

3.3.3. Cam-Seramik Yöntemi

Süperiletken örnek hazırlanışında kabul edilmiş bu yöntemin kullanımı, yüksek yoğunluklu, güçlü ve gözeneksiz yapılar elde edilmesini sağlar. Cam-seramik tekniği ile süperiletken maddenin hazırlanışı katıhal reaksiyonundaki kadar kolaydır. Ham oksit tozlar istenilen oranda bir havan içerisinde 3-4 saat süre ile karıştırılır ve pota içinde bir eritme fırınında stokiyometriye bağlı olarak 1050-1250 °C' de eritilir. Daha sonra bu eriyik soğuk bir yüzey üzerine dökülür ve bir başka soğutulmuş tabaka arasında preslenir. Böylece 0.05-3 mm kalınlıklı cam plakalar elde edilmiş olur. Bu şekilde

oluşan camların istenilen sıcaklıkta 10-250 saatlik ısıtma işlemleriyle tavlama ile süperiletken cam-seramik örnekler elde edilmiştir. Bununla birlikte, yüksek sıcaklıktaki eritme (1050-1250°C) süresince pota ve süperiletken arasında meydana gelebilecek kimyasal reaksiyonları ve bunu izleyen safsızlık fazlarını engelleyebilmek için potanın seçimi cam-seramik tekniğinde çok önemli rol oynar. Eritme sırasında genellikle platin ya da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (alümina) pota ve ısıtma işlemi sırasında ise $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ kayıklar kullanılmaktadır [119,120].

4. MATERYAL METOD

4.1. $\text{Bi}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ Örneklerinin Hazırlanması

Bu tez kapsamında cam-seramik tekniği ile $\text{Bi}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($x=0.00, 0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6$ ve 0.8) nominal kompozisyonuna sahip örnekler hazırlanmıştır. Herbir katkılama için 10 gramlık örnek hazırlanmıştır.

% 99.99 saflıktaki Bi_2O_3 , CeO_2 , SrCO_3 , CaCO_3 ve CuO kimyasal bileşikleri uygun oranlarda tartılarak, bir agad havan içerisinde 2-2.5 saat süresince homojen bir karışım elde edinceye kadar karıştırılmıştır. Daha sonra bu karışımlar $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ potalara koyulmuş ve yüksek sıcaklıklara çıkılabilen programlanabilir kül fırın kullanılarak eritme işlemi gerçekleştirilmiştir. $1150\text{ }^\circ\text{C}$ ' ye sabit $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızı ile çıkılmış, bu sıcaklık değerinde örnek 2-2.5 saat süre ile bekletilmiş ve böylece sıvı eriyik elde edilmiştir. Elde edilen sıvı eriyik önceden soğutulmuş 1 cm kalınlığında ve $30\times 30\text{ cm}$ ebatlarında bakır plaka üzerine dökülmüş ve üzeri aynı ebatlarda ve aynı şartlarda soğutulmuş diğer bir bakır plaka ile preslenerek ani soğutma işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu hızlı soğutma sonucunda 1-2 mm kalınlığında, siyah renkte ve parlak bir görünüme sahip cam örnekler elde edilmiştir.

Sıvı eriyik soğutma işlemine tabii tutulurken istenmeyen kristalleşmelerin önüne geçmek için çok hızlı bir şekilde soğutma yapılmasına ve bakır plakanın yüzeylerinin oldukça temiz olmasına dikkat edilmelidir. Dikkat edilmediği takdirde plakalar üzerinde bulunan safsızlıklar yapıya difüz olarak istenmeyen kristalleşmelere neden olacaktır ve bu durumda yapı içerisinde amorf olmayan safsızlık bölgeleri oluşturacaktır.

4.2. Cam Örneklerin Isıl İşlemleri

Elde edilen amorf formdaki cam örnekleri cam-seramik formuna dönüştürebilmek için katkılamaya bağlı olarak değişik sıcaklıklarda ve sürelerde ısıl işlemler yapılmıştır. Örneklerle uygulanacak olan ısıl işlem sıcaklık değeri her bir kompozisyon için Diferansiyel Termal Analiz (DTA) sonuçlarına göre belirlenmiştir. Cam örnekler alümina botlar içine yerleştirilerek Şekil 4.1' de gösterilen PID kontrollü ve 3 bölge ısıtmalı $\pm 1.0\text{ }^\circ\text{C}$ kontrol hatasına sahip mikro işlemcili Protherm marka 5 cm çaplı ve 80 cm uzunluğunda tüp fırınlarda O_2 ortamında ısıl işlemler gerçekleştirilmiştir. Üretilen her bir örneğe ait ısıl işlem şartları Çizelge 4.1' de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Üretilen örneklere ait ısıl işlem şartları

Isıl İşlem				
Materyal	Atmosfer	Sıcaklık(°C)	Zaman(saat)	T_c (K)
x = 0.00	O ₂	840	60	< 92
	O ₂	840	120	92
	O ₂	840	240	< 92
x = 0.05	O ₂	840	60	< 95
	O ₂	840	120	95
	O ₂	840	240	< 95
x = 0.1	O ₂	845	60	<78
	O ₂	845	120	78
	O ₂	845	240	< 78
x = 0.2	O ₂	850	60	Süperiletken değil
	O ₂	850	120	Süperiletken değil
	O ₂	850	240	Süperiletken değil
x = 0.4	O ₂	865	60	Süperiletken değil
	O ₂	865	120	Süperiletken değil
	O ₂	865	240	Süperiletken değil
x = 0.6	O ₂	870	60	Süperiletken değil
	O ₂	870	120	Süperiletken değil
	O ₂	870	240	Süperiletken değil
x = 0.8	O ₂	880	60	Süperiletken değil
	O ₂	880	120	Süperiletken değil
	O ₂	880	240	Süperiletken değil

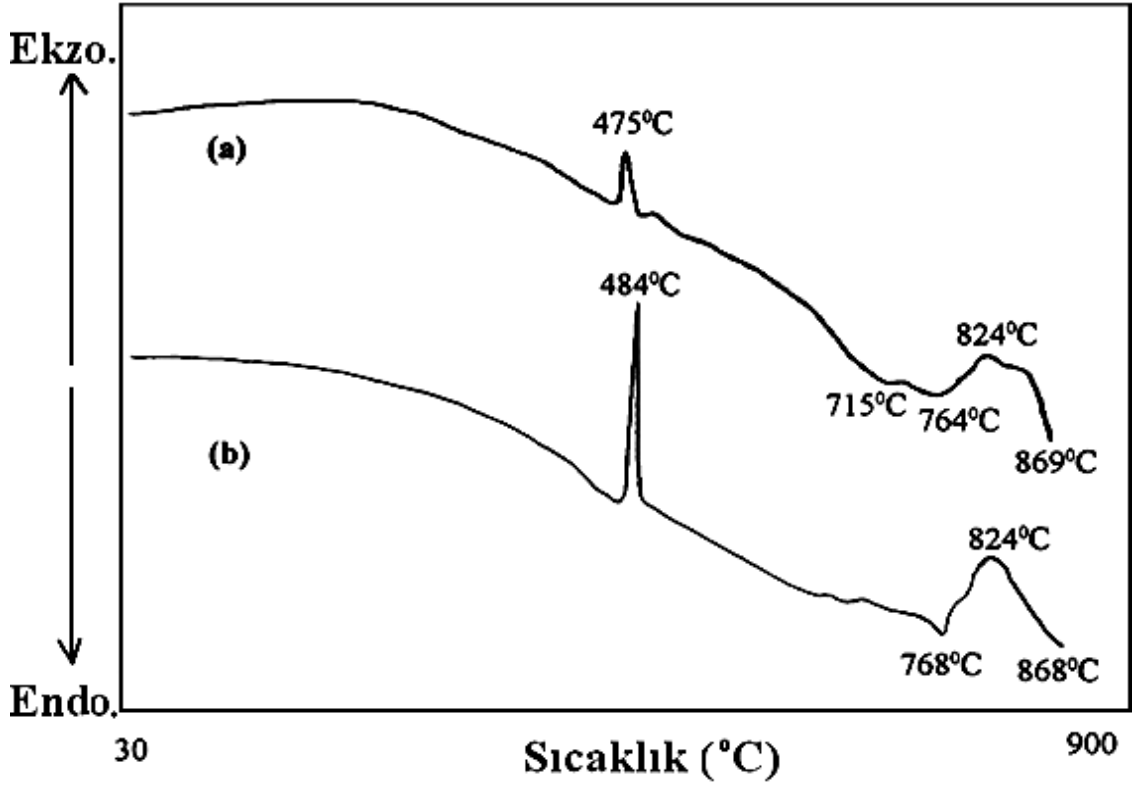


Şekil 4.1. Örneklerin ısıl işlemleri sırasında kullanılan PID kontrollü ve 3 bölge ısıtmalı $\pm 1.0^{\circ}\text{C}$ kontrol hatasına sahip mikro işlemcili Protherm marka tüp fırın.

4.3. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

DTA analizi, bir cam malzemedeki kimyasal tepkime, faz değişimi veya yapısal bir bozunma sonucunda meydana gelen ısı değişimlerinin belirlenmesi için kullanılan deneysel bir yöntemdir.

DTA analizinde, numune ve termal olarak çok yüksek sıcaklık değerlerinde dahi örnekle kimyasal reaksiyona girmeyen ve kendi yapısında herhangi bir faz dönüşümü gerçekleşmeyen referans madde aynı sıcaklık programı uygulanarak bir arada ısıtılır. Daha sonra örnek ve referans madde arasındaki sıcaklık farkı sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçülür. Örnek ve referans madde arasındaki sıcaklık farkı enerji artış ya da azalışına sebep olur ve bu ifade ΔH ile ifade edilir. Eğer ΔH pozitif ise örnek ısı alır ve bu olay endotermiktir, negatif ise örnek ısı verir ve bu olay ekzotermiktir. Bu durum Şekil 4.2' de gösterildiği gibidir. Fiziksel olarak absorpsiyon ve kristalleşme olayı ekzotermik bir olaydır. Desorpsiyon, süblimleşme, erime ve buharlaşma olayları ise endotermiktir. Kimyasal olarak ise polimerleşme ve oksitlenme ekzotermik buna karşın bozunma, dehidrasyon ve indirgenme olayları ise endotermiktir.

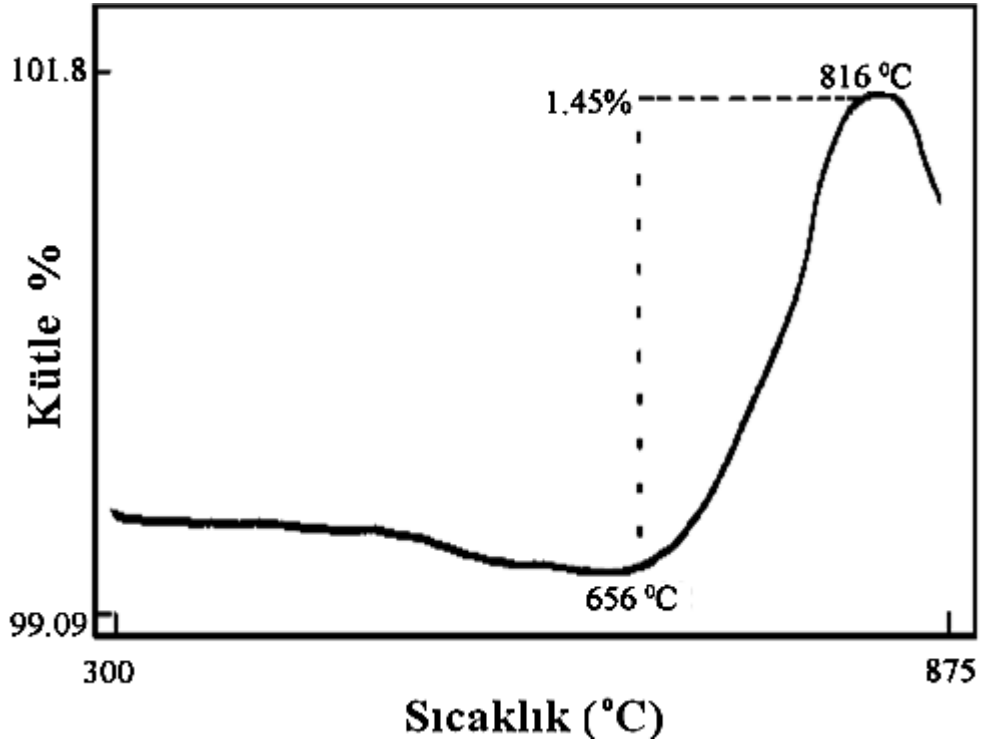


Şekil 4.2. DTA analizi ile gözlemlenen ekzotermik ve endotermik tepkimeler.

Bu tez kapsamında üretilen cam formdaki örnekler bir agad havanda öğütülerek toz haline getirildikten sonra DTA analizleri için kullanılmıştır. DTA analizleri, 25 mg toz örnekler kullanılarak 5, 10, 20 ve 30 °C/dk'lık ısıtma hızlarında Shimadzu Network (Sistem 60) ve PERKIN ELMER sistemleri ile gerçekleştirilmiştir. Tüm ölçümler oksijen atmosferinde ve $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ referans maddesi kullanılarak yapılmıştır. Kristalleşme için aktivasyon enerjileri denklem (3.4) ve denklem (3.5) ile hesaplanmıştır.

4.4. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Programlı olarak artırılan veya azaltılan sıcaklıklarda analiz edilecek maddenin kütlelerinde meydana gelecek olan azalmalar ya da artmalar sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak analiz edilebilmektedir. Sıcaklık artışı sonucunda meydana gelen kütle kayıpları genel olarak su veya oksijen gibi maddelerin yapıdan ayrılması veya maddenin ayrışmasını, kütle artışı ise yapıda oksidasyon olduğunu ya da başka bir dış madde ile reaksiyon gerçekleştiğini gösterir. Isıl işleme tabii tutulan cam bir örnek için bir TG deseni Şekil 4.3' de gösterilmektedir.



Şekil 4.3. Bir cam örneğin TG deseni.

TG analizinde yaklaşık 25 mgr toz örnek kullanılmıştır. TG analizinde, içinde örnek bulunan kap terazinin içerisine yerleştirilir. Örneğin koyulduğu özel örnek kabı ortamda oluşacak gazları absorblamamalıdır ve hiç bir şekilde kataliz etkisi taşımamalıdır. TG cihazında terazinin örnek koyulan kısmının dışındaki diğer bütün kısımları fırından izole edilmiştir. Farklı kompozisyonlar için hazırlamış olduğumuz cam örnekler toz haline getirilmiş, O₂ atmosferinde Schimadzu TGA-50 ve PERKIN ELMER cihazı TG ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

4.5. X-Işını Kırınımı (XRD) Analizi

X-ışınları analizleri ile kristallerin yapısı, örneklerde oluşan safsızlıklar ve birim hücre parametreleri belirlenebilmektedir. XRD analizleri Şekil 4.4' de gösterilen Rigaku RadB-DMAX II bilgisayar kontrollü X-ışını difraktometresi ile CuK_α ($\lambda=1.5405 \text{ \AA}$) radyasyonu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçümler $2\theta=2-80^\circ$ aralığında $3^\circ/\text{dk}$ sabit hızla yapılmıştır.



Şekil 4.4. Rigaku RadB-DMAX II bilgisayar kontrollü X-ışını difraktometresi.

4.6. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve EDX Analizleri

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), örnek yüzeyinin detaylı görüntülerinin elde edilmesini ve analizini sağlayan sistemdir. Taramalı elektron mikroskobu yüksek voltaj altında hızlandırılmış elektronlar malzeme yüzeyine çarptırılıp daha sonra yansıyan elektronların enerjilerine bağlı olarak yüzeyin görüntülenmesi esasına göre çalışır.

SEM analizleri Şekil 4.5' de gösterilen Leo Evo-40xVP model elektron mikroskobu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. EDX analizlerimiz ise 125 eV luk hassasiyete sahip Bruker marka EDX cihazı ile yapılmıştır.



Şekil 4.5. Leo Evo-40xVP model elektron mikroskobu

4.7. Elektriksel Direnç (R-T) Analizi

Farklı kompozisyonlar için elektriksel ölçümler direnç-sıcaklık (R-T) ölçümleri ile gerçekleştirildi. Bunun için AC dört kontak yöntemi kullanıldı. Ölçümler esnasında örnek mikro boyuttaki bakır tellerle sisteme kontak edildi. Örnek ile bakır teller arasındaki iletim iletken gümüş boya kullanılarak sağlanmıştır. Burada ölçüm hatalarını en aza indirmek için kontaklar arası mesafenin aynı olmasına dikkat edilmelidir. Ölçümlerde kullanılan direnç ölçüm sistemi oda sıcaklığından başlayarak He gazı soğutması ile 10 K değerine kadar düşürülmüştür. Sistemin kontrollü bir şekilde soğutulup veya ısıtılabilmesi için örnek vakum altında tutularak ölçümler alınmıştır. Elektriksel direnç ölçümleri Şekil 4.6' da gösterilen Leybold LT-10 kapalı devre direnç ölçüm sisteminde, 1 mA lik sabit akımda 300 K den 20 K değerine 1.5 K/dk hızıyla soğutularak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.6. Leybold LT-10 kapalı devre cryostat direnç ölçüm sistemi.

5. DENEYSEL SONUÇLAR

Bu tez kapsamında yapılan çalışmalarda cam-seramik yöntemi ile $\text{Bi}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Sr}_x\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ ($x=0.00, 0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6$ ve 0.8) sistemi hazırlanmış ve Ce katkılmasının Bi-2223 sisteminin termal, yapısal-mikroyapısal ve elektriksel özelliklere olan etkisi araştırılmıştır.

5.1. DTA Sonuçları

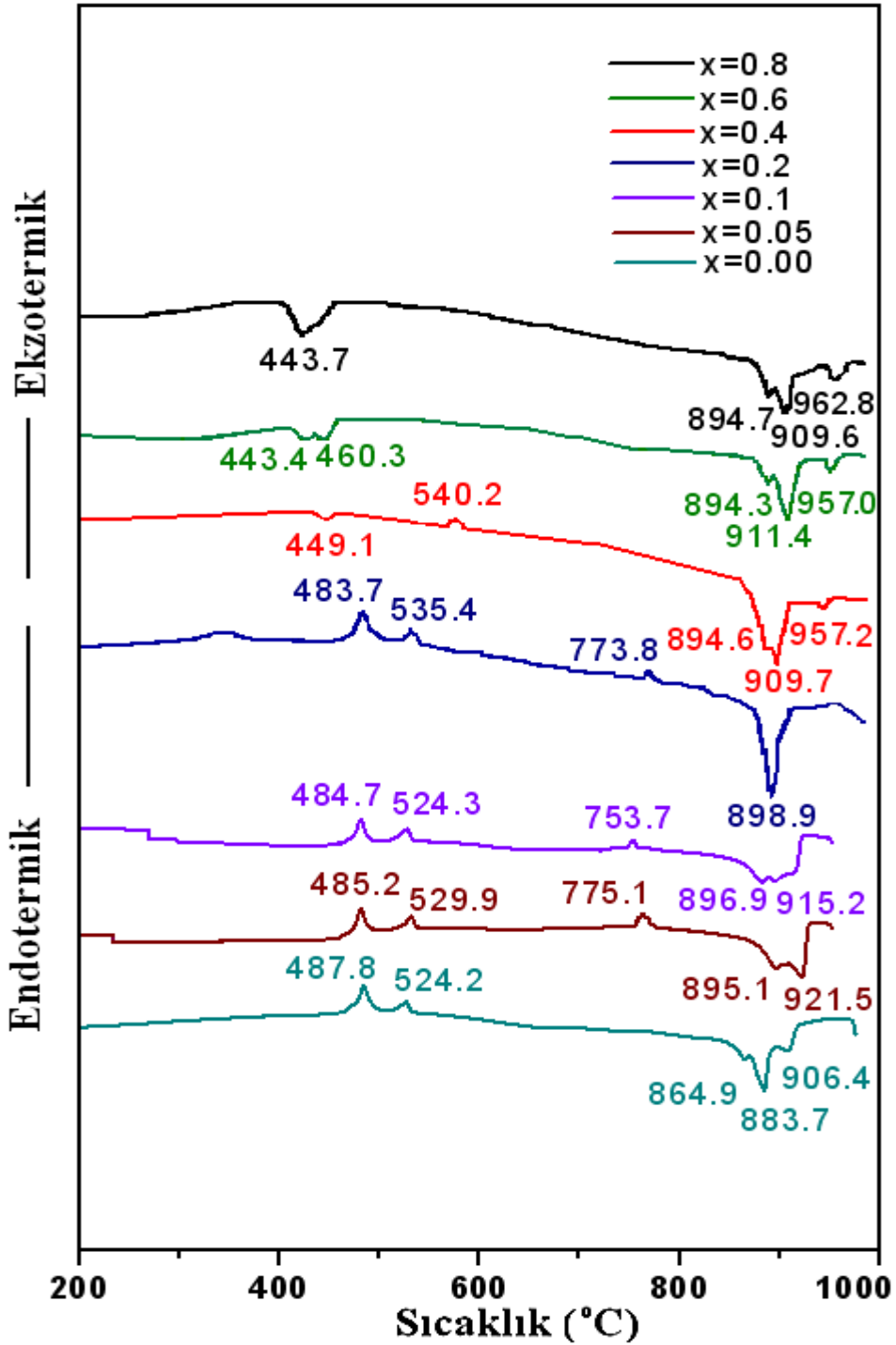
Cam örnekler üzerine örnekler üzerindeki faz dönüşüm sıcaklıklarını ve uygulanan ısı işlem sıcaklığını belirlemek için DTA ölçümleri gerçekleştirilmiştir. DTA analizleri 25°C ile 1000°C aralığında $5^\circ\text{C}/\text{dk}$, $10^\circ\text{C}/\text{dk}$, $20^\circ\text{C}/\text{dk}$ ve $30^\circ\text{C}/\text{dk}$ lık ısıtma hızlarında gerçekleştirilmiştir.

Hazırlanan cam örnekler için $10^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızında alınmış DTA desenleri Şekil 5.1’ de gösterilmektedir. Dört farklı ısıtma hızında elde edilen DTA verileri ise Çizelge 5.1’ de verilmiştir. $x=0-0.2$ Ce katkılı örnekler için elde edilen DTA desenleri ile $x\geq 0.4$ Ce katkılı örneklerin DTA desenlerinin birbirinden farklı olduğu görülmüştür. $0.0\leq x\leq 0.2$ için birinci kristalleşme sıcaklığının, T_{x1} , 487.8°C ile 483.7°C ler arasında olduğu bulunmuştur. T_{x1} sıcaklığı çekirdeklenmenin eşlik ettiği ilk kristalleşme sıcaklığına karşılık gelmektedir. Bu serideki örnekler için ikinci kristalleşme sıcaklığı, T_{x2} , ise 524.2°C ile 535.4°C arasında elde edilmiştir. Bu sıcaklık ise düşük sıcaklık safsızlık fazlarının oluşum sıcaklığına karşılık gelmektedir. Üçüncü ekzotermik aktivitenin, T_{x3} , ise 775.1°C ile 773.8°C arasında olduğu belirlenmiştir ki bu sıcaklık bölgesi Bi-2212 fazının oluşmaya başladığı sıcaklık bölgesidir.

Bununla birlikte, $x\geq 0.4$ için 400 ile 800°C ler arasında tamamen farklı DTA desenleri gözlenmiştir. Bu örneklerde $T_d\sim 440^\circ\text{C}$ den sonra bir kristalleşmenin olmadığı görülmüştür. Bu bölgedeki endotermik aktivite, yüksek Ce katkılamlarında örneklerde bozunma (decomposition) olduğunu göstermektedir.

800°C den sonra bütün örneklerde Ce katkılmasına bağlı olarak benzer DTA desenleri olduğu görülmüştür. 860°C ile 910°C ler arasında kısmi erime (T_{pm}) olduğu bulunmuştur. 906°C ile 963°C ler arasında diğer bir endotermik pik (T_m) ise örneklerde tamamen bozunma olduğunu göstermektedir.

Genel olarak, T_{x1} sıcaklığı sistemde Ce konsantrasyonu arttıkça azalmış buna karşın T_{x2} sıcaklığı Ce konsantrasyonu ile artmıştır. Bu durum Ce iyonlarının yapı içerisindeki kararsız davranışından kaynaklanmaktadır. Bununla birlikte, Ce konsantrasyonu $x=0.00$ dan $x=0.8$ ' e çıkartıldığında bütün örneklerde T_{pm} kısmi erime sıcaklığında ve T_m erime sıcaklığında artma olduğu belirlenmiştir.

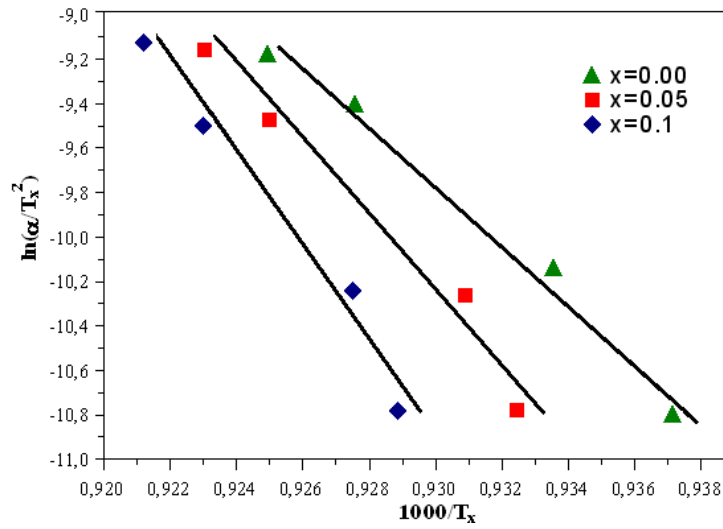


Şekil 5.1. Hazırlanan örneklerin 10 °C/dk ısıtma hızında alınmış DTA desenleri.

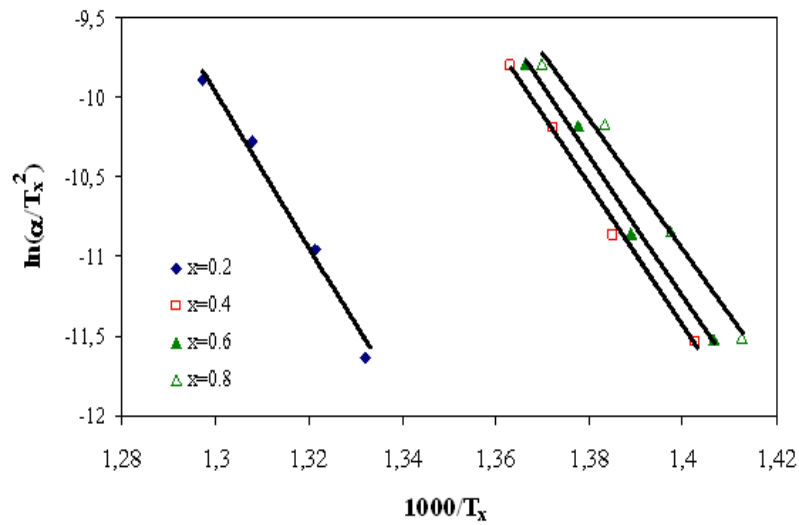
Çizelge 5.1. Hazırlanan örneklere ait DTA verileri.

Materyal	Isıtma hızı (°C/dk)	T_{x1} (°C)	T_{x2} (°C)	T_{x3} (°C)	T_{m1} (°C)	T_{m2} (°C)	T_{m3} (°C)
x=0.00	5	486.7	523.1	-	861.9	881.4	904.9
	10	487.8	524.2	-	864.9	883.7	906.4
	20	499.1	538.5	774.	865.2	884.2	907.6
	30	503.2	544.4	782.1	865.5	888.7	959.4
x=0.05	5	484.3	521.6	769.4	878.3	892.9	905.2
	10	485.2	529.9	775.1	-	895.1	921.5
	20	497.3	532.6	778.9	886.5	909.8	915.7
	30	502.4	538.1	-	889.3	916.2	917.2
x=0.1	5	482.6	518.1	752.9	893.3	904.1	918.7
	10	484.7	524.3	753.7	896.9	915.2	-
	20	492.6	533.2	762.5	897.2	922.4	-
	30	499.7	537.8	771.5	899.2	926.5	959.4
x=0.2	5	477.3	529.3	765.3	899.4	-	-
	10	483.7	535.4	773.8	898.9	-	-
	20	491.6	540.5	779.6	902.5	-	-
	30	497.8	546.0	784.2	903.4	-	-
x=0.4	Isıtma hızı	T_{d1}	T_{d2}	T_{d3}	T_{m1}	T_{m2}	T_{m3}
	5	440.0	-	-	897.3	906.2	-
	10	449.1	540.2	-	894.6	909.7	957.2
	20	452.7	545.2	-	900.6	912.5	959.7
x=0.6	30	460.6	550.5	-	902.2	914.3	961.1
	5	-	-	-	-	905.0	955.3
	10	443.4	460.3	-	894.3	911.4	957.0
	20	448.5	492.1	-	897.2	916.1	960.6
x=0.8	30	452.9	576.2	797.2	900.6	920.7	968.0
	5	440.1	-	-	-	908.6	971.9
	10	443.7	-	-	894.7	909.6	962.8
	20	462.6	-	-	897.9	914.5	965.8
	30	439.0	-	-	901.0	917.5	970.8

Hazırlanan örnekler için DTA verilerinden yararlanarak kristalleşme için aktivasyon enerjisi (E_a) hesaplanmıştır. Aktivasyon enerjisi camlarda ilk kristalleşmenin gerçekleşebilmesi için yapıya verilmesi gereken minimum enerji miktarıdır. Bu tez kapsamında hazırlanan örnekler için aktivasyon enerjisi Kissinger metodu kullanılarak hesaplanmıştır [77,79-83]. Kissinger metodu Bölüm 3' de denklem (3.5) ile verilmektedir. $\ln(\beta/T_x^2)$ 'nin $1000/T_x$ ' e karşı grafiği çizildiğinde, oluşan doğrunun eğimi ile aktivasyon enerjisi hesaplanır.



Şekil 5.2. $x=0.00$, $x=0.05$ ve $x=0.1$ Ce katkılarları için Kissinger eğrileri.



Şekil 5.3. $0.20 \leq x \leq 0.80$ Ce katkılarları için Kissinger eğrileri.

Kissinger metodu kullanılarak Ce katkıli örnekler için hesaplanmış olan kristalleşme aktivasyon enerjileri Çizelge 5.2' de verilmektedir. Ce katkılanması ile E_a değerinin azaldığı bulundu. Bu durum örneklerin kristalleşmeye karşı gösterdikleri kararlılığın Ce katkılanması ile azaldığına bağlanabilir.

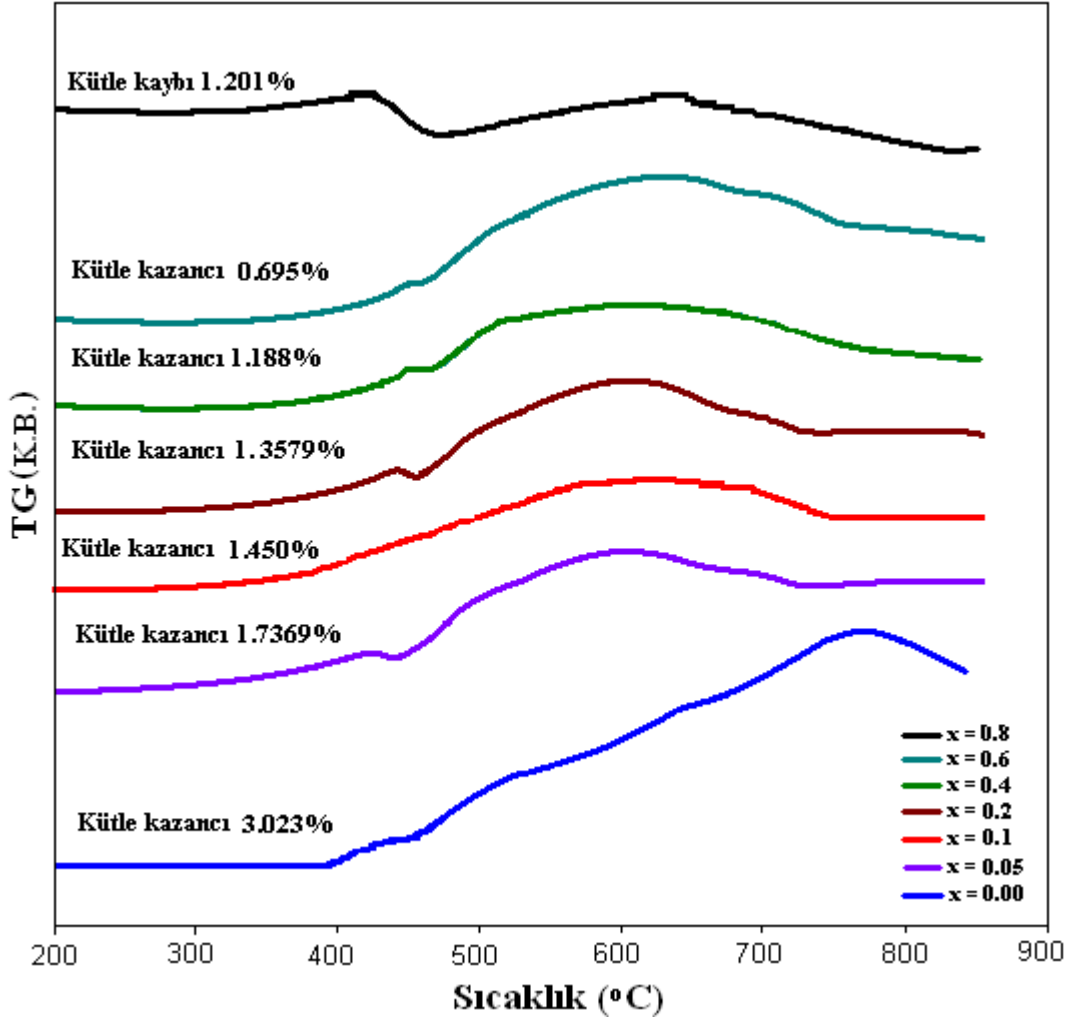
Çizelge 5.2. Ce katkıli örneklerin kristalleşme aktivasyon enerjileri ve kütle kazançları.

Materyal	E_a (kJ/mol)	Kütle Kazancı (%)
x=0.00	502.12	3.02
x=0.05	465.47	1.74
x=0.1	432.63	1.45
x=0.2	408.38	1.36
x=0.4	371.53	1.19
x=0.6	367.15	0.70
x=0.8	344.62	-1.20

5.2. TGA Sonuçları

TG analizi yapıdaki meydana gelen kütle kazancı yada kütle kaybını belirlemek için yapılan bir termal analiz yöntemidir. Örneklerimizin TG analizleri oda sıcaklığı ile 900°C arasında 10 °C/dk'lık ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir.

Örnekler için 10 °C/dk'lık ısıtma elde edilen TG eğrileri Şekil 5.4' de gösterilmektedir. TG analizi sonucuna göre x=0.8 Ce katkılanması haricinde diğer tüm katkılanmalar için yapıda kütle kazancı olduğu gözlenmiştir. $0.00 \leq x \leq 0.60$ Ce katkılanması için yapıda giderek azalan kütle kazancı olurken x=0.80 için kütle kaybının olduğu belirlenmiştir. Bu beklenen bir sonuçtur. Çünkü Ce katkılanması arttıkça yapıdaki deformasyon artmış ve sonuçta x=0.80 için yapıda tamamen bir bozulma (decompose) olmuştur. Bu bozulmanın bir sonucu olarak sistemde bir erime veya oksijen çıkışı ile kütle kaybı meydana gelmiştir.



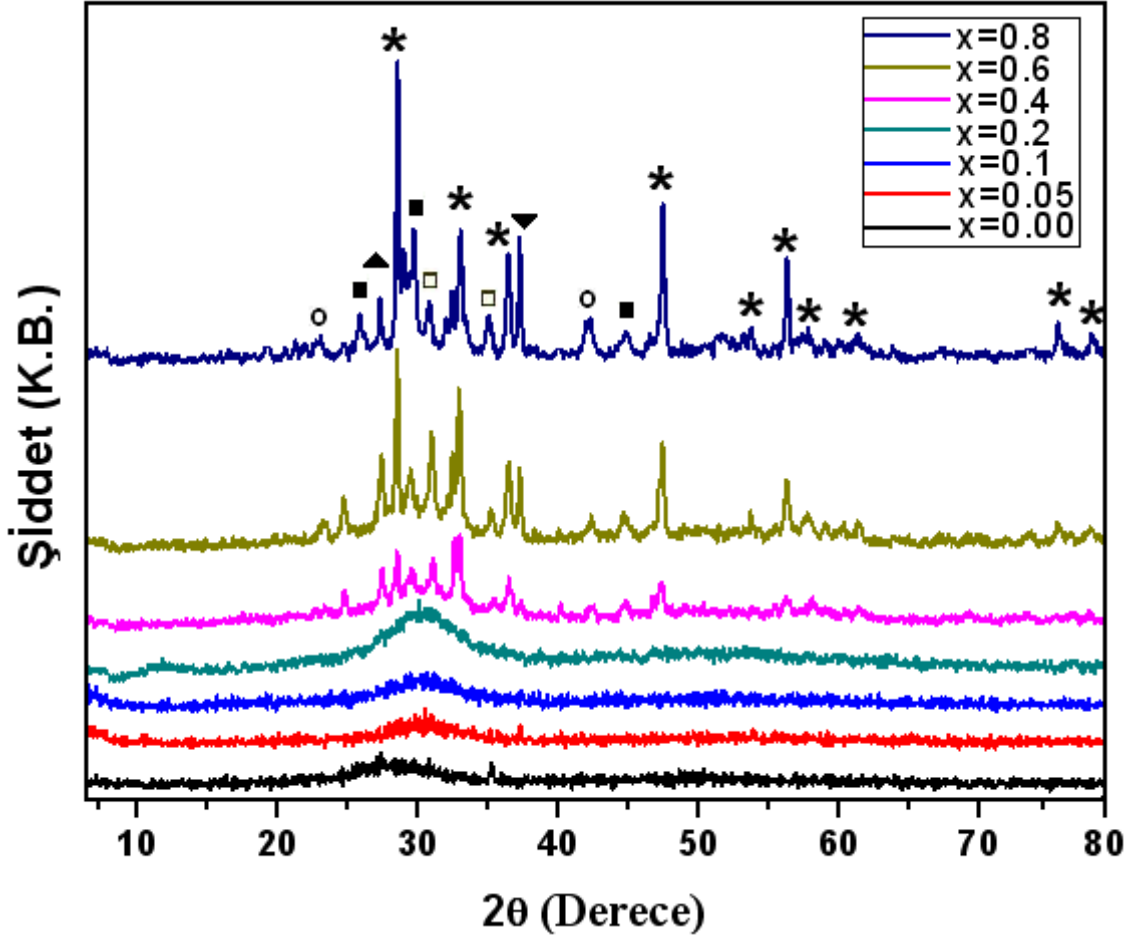
Şekil 5.4. Ce-katkılı örneklerin TG eğrileri.

5.3. XRD Sonuçları

Cam formda hazırlanmış ve ısıl işlem görmüş $Bi_{2-x}Ce_xSr_2Ca_2Cu_3O_y$ ($0.00 \leq x \leq 0.80$) sisteminin yapısal analizleri X-ışını difraksiyonu (XRD) ile incelenmiştir.

Ce katkılı cam örneklerine ait XRD desenleri Şekil 5.5’ de gösterilmektedir. Cam formatında hazırlanmış $0.00 \leq x \leq 0.2$ Ce katkılı örneklerin XRD desenleri incelendiğinde $20 \sim 30^\circ$ civarında cam (amorfl) materyallerin temel karakteristiği olan geniş bir bant elde edilmiştir. Bu bant yapıda 3-boyutta bir düzenlenme olmadığını ve kısa düzen parametresi olduğunu ortaya koymaktadır. Sistemde Ce konsantrasyonu arttıkça cam yapının bozulduğu bulunmuştur. Ce katkılanması cam yapı üzerinde önemli bir rol oynamıştır. $x \geq 0.4$ Ce katkılı örneklerde cam yapı elde edilmemiştir. Örneklerde

katkılamaya bağlı olarak $\text{Bi}_{14}\text{SrCa}_6\text{O}_{33}$, $\text{Bi}_{2.3}\text{Sr}_{1.7}\text{CuO}_{6.23}$, $\text{Bi}_{14}\text{Ca}_5\text{O}_{26}$, CeO_{33} , Ca_2CuO_3 ve $\text{Sr}_2\text{Ce}_2\text{O}_5$ safsızlık fazları oluşmuştur. Bu durum Ce katkılamasının yapıda bir solid-solubility limiti oluştuğunu ortaya koymaktadır. Bu limit $x=0.2$ olarak elde edilmiştir. Bu limit aşıldığında cam malzeme elde edilememektedir.

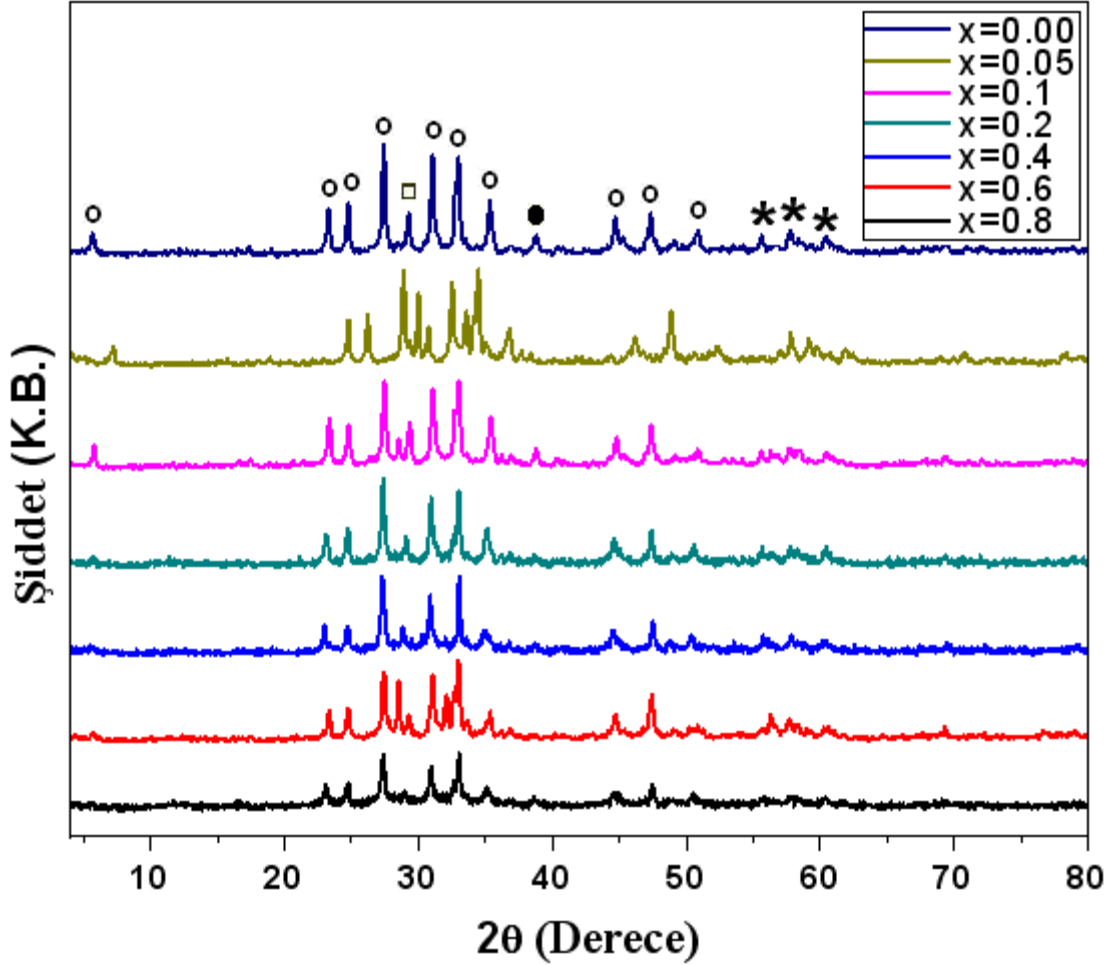


Şekil 5.5. $0.00 \leq x \leq 0.80$ Ce katkılı cam örneklerine ait XRD desenleri. Burada; ○ $\text{Bi}_{14}\text{SrCa}_6\text{O}_{33}$, ■ $\text{Bi}_{2.3}\text{Sr}_{1.7}\text{CuO}_{6.23}$, ▲ $\text{Bi}_{14}\text{Ca}_5\text{O}_{26}$, * CeO_{33} , □ Ca_2CuO_3 , ▼ $\text{Sr}_2\text{Ce}_2\text{O}_5$ fazlarını göstermektedir.

Isıl işlem görmüş numunelere ait XRD desenleri Şekil 5.6.' da gösterilmektedir. BSCCO yapıya farklı oranlarda yapılan her bir Ce katkılaması için 60, 120 ve 240 saatlik süreler ile ısıl işlemler uygulandı. Uygulanan bu ısıl işlemler neticesinde direnç ölçüm ve XRD analizlerinde en iyi sonuçlar 120 saatlik ısıl işlemler sonucunda elde edilmiştir.

Isıl işlem uygulanmış bütün örneklerde ana faz Bi-2212 olarak elde edilmiştir. Bununla birlikte, $\text{Bi}_2\text{Sr}_3\text{CeO}_6$, Ce_4SrO_7 ve Ce_6O_{11} gibi safsızlık fazlarının da olduğu bulunmuştur. Ce katkılaması arttıkça pik şiddetlerinde önemli bir değişiklik olmadığı

görüldü. Örneklerin kristal simetrisinin tetragonal olduğu belirlenmiştir. Hesaplanan birim hücre parametreleri Çizelge 5.3’ de görülmektedir. Ce konsantrasyonu arttıkça a-ekseni parametresi artarken, c-ekseni parametresi azalmıştır. c-eksen parametresindeki azalmanın Bi yerine katılan Ce un değerlik durumunun Bi’ un değerliği olan +3’ den daha yüksek olmasından ve bundan dolayı sistemdeki oksijen içeriğinin artmasından kaynaklandığını düşünmekteyiz.



Şekil 5.6. $0.00 \leq x \leq 0.80$ Ce katkılarları için katkılara bağlı olarak değişik sıcaklıklarda ve 120 saatlik ısıl işlemler sonucunda elde edilen XRD desenleri. Burada; O $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (Bi-2212), □ Ce_6O_{11} , ■ Ce_4SrO_7 , * $\text{Bi}_2\text{Sr}_3\text{CeO}_6$ fazlarını göstermektedir.

İyonik yarıçaplar açısından bakıldığında Ce^{+3} ve Ce^{+4} ün iyonik yarıçapları sırasıyla 1.143 Å ve 0.97 Å iken Bi^{+3} ün iyonik yarıçapı 0.96 Å dur. Bu nedenle c-birim hücre parametresindeki artış iki nedenden kaynaklanabilmektedir: Birincisi, Ce’ un tam olarak Bi yerine geçtiği düşünüldüğünde c-birim hücre parametresindeki artma Ce’ un

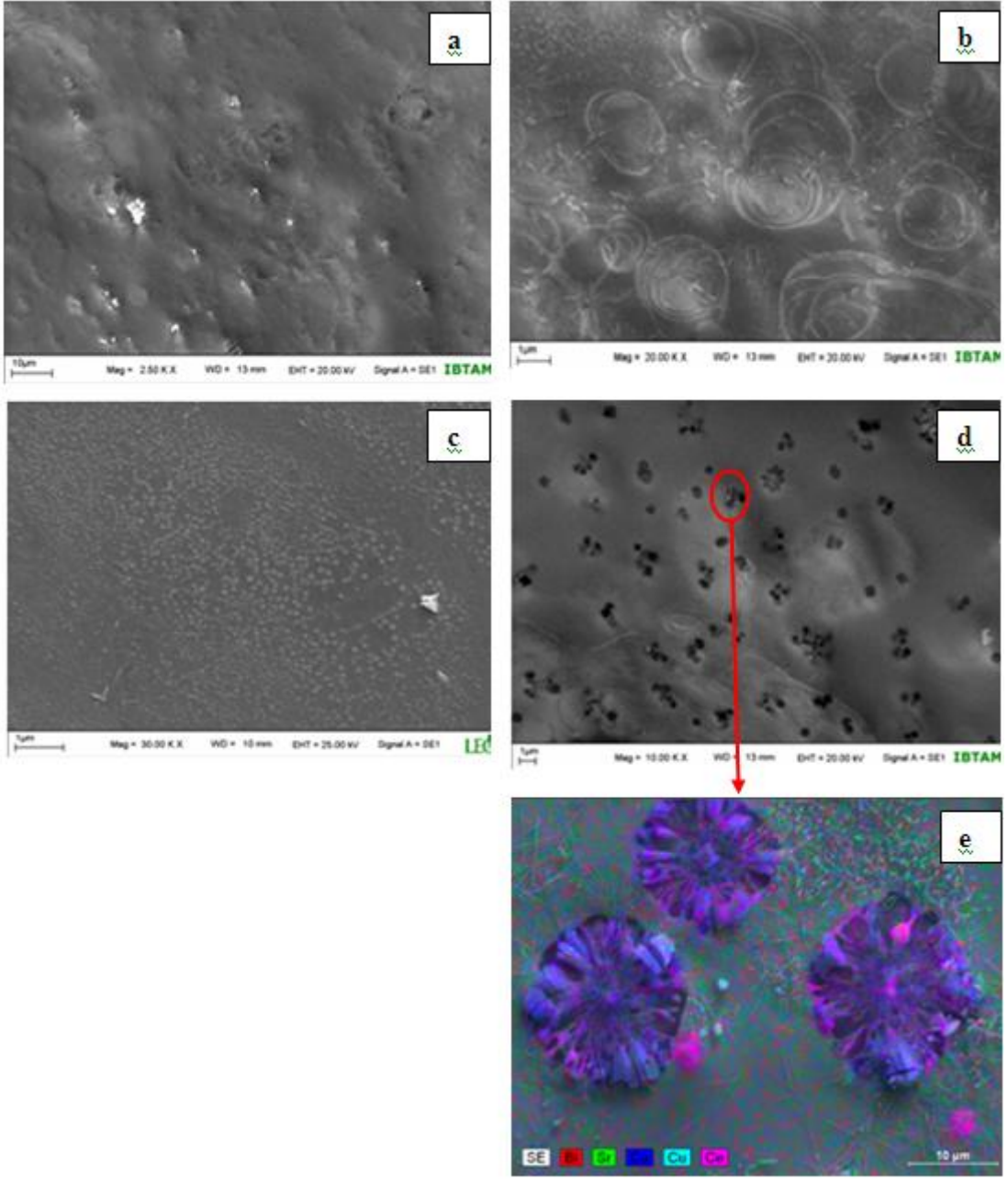
+3 ve +4 arasında bir değerlikte olduğunu göstermektedir. İkinci olarak, Ce atomları tma olarak Bi yerine geçmek yerine atomlar arası bölgelere (interstitial sites) yerleşebilir. Bu ise birim hücredeki bağ uzunluğunun değişmesine neden olacaktır. a-birim hücre parametresindeki artış ise Cu-O band uzunluğundaki değişimin bir sonucudur [121].

Çizelge 5.3. Optimum şartlarda ısıtılmış Ce katkılı Bi-2223 örneklerin birim hücre parametreleri ve T_c ve T_0 değerleri.

Ce katkılama Oranı	a(=b) (Å)	c (Å)	T_c (K)	T_0 (K)
x = 0.00	5.401	30.690	92	60
x = 0.05	5.412	30.623	95	63
x = 0.10	5.423	30.551	78	35
x = 0.20	5.428	30.455	Süperiletken değil	-
x = 0.40	5.458	30.382	Süperiletken değil	-
x = 0.60	5.462	30.314	Süperiletken değil	-
x = 0.80	5.473	30.237	Süperiletken değil	-

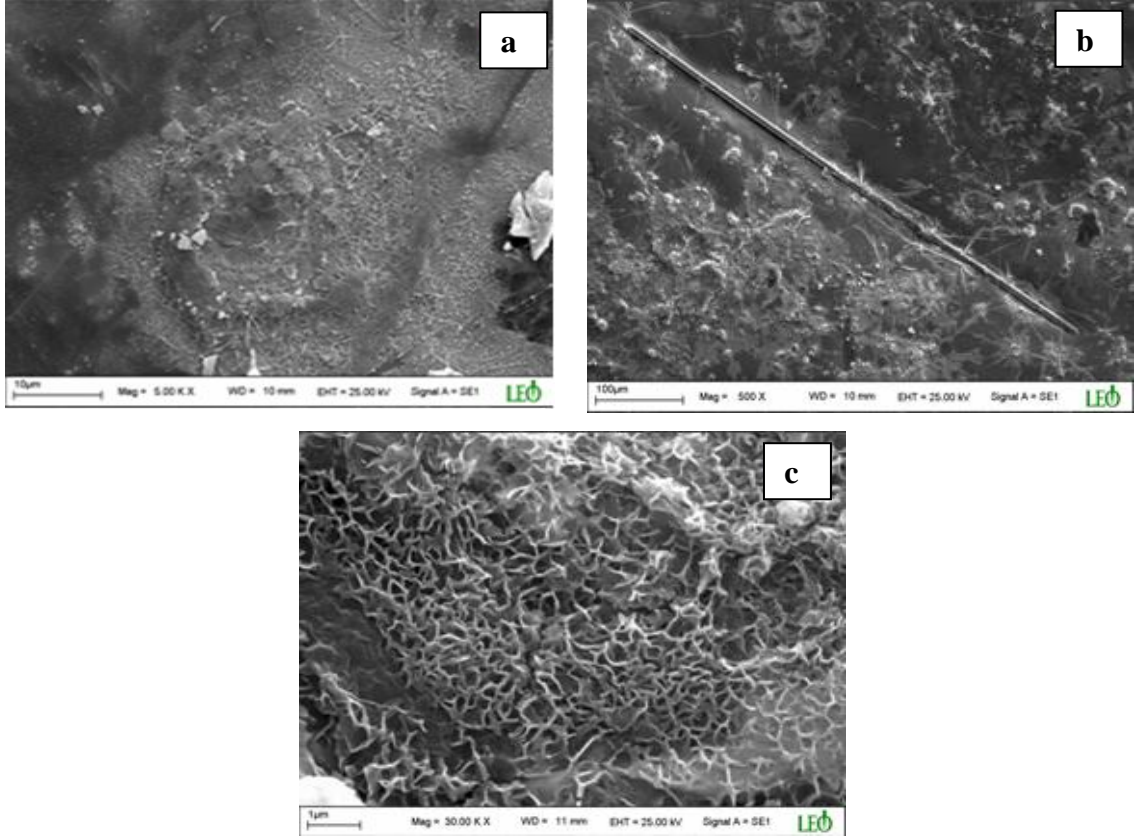
5.4. SEM Sonuçları

x=0.00 ve x=0.05 oranında Ce katkılanmış cam örneklerde cam materyallerin karakteristiğini yansıtan düzgün ve homojen yüzey yapılanması elde edilmiştir, Şekil 5.7.a-b. Ancak, x=0.1 ve x=0.2 cam örneklerinde yüzeye dağılmış parçacıklar olduğu görülmüştür, Şekil 5.7.c-d. Daha büyük ölçekte analiz yapıldığında bu parçacıkların çekirdeklenme merkezleri olduğu belirlenmiştir. EDX ve nokta haritalama (dot-mapping) analizleri bu çekirdeklenme merkezlerinin Cu ve Ca'ca zengin fazlar içerdiğini ortaya koymuştur, Şekil 5.7.e.



Şekil 5.7. a) $x=0.00$, b) $x=0.05$, c) $x=0.1$, d) $x=0.2$ ve e) $x=0.2$ Ce [nokta haritalama (dot mapping)] katkılanmış cam örneklerine ait SEM fotoğrafları.

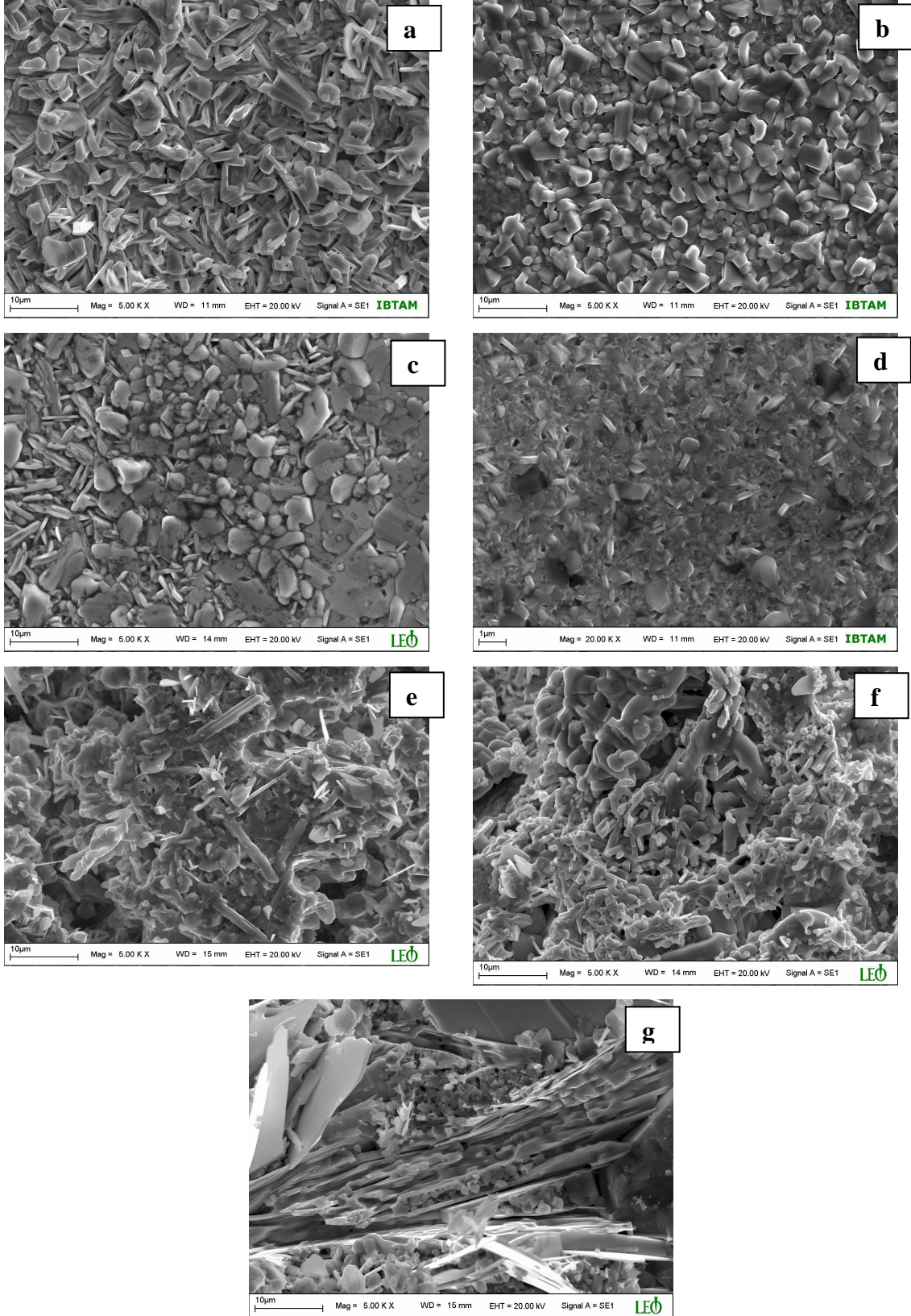
Şekil 5.8.a-c, $x \geq 0.4$ oranında Ce katkılı cam örneklerin SEM fotoğrafları gösterilmektedir. Ce konsantrasyonu artması cam formda hazırlanmış örneklerin yüzey morfolojisinde önemli değişiklikler olmasına neden olmuştur. Camlaşma özelliği Ce katkılanması ile tamamen bozulmuştur. Yüzeyde Ce ihtiva eden kompleks solid-solution lar gelişmiştir. Şekil 5.8.c' den görüldüğü gibi yüksek Ce katkılanma durumlarında ise fiber yapı elde edilmiştir.



Şekil 5.8. a) $x=0.4$, b) $x=0.6$ ve c) $x=0.8$ oranlarında Ce katkılı cam örneklere ait SEM fotoğrafları.

Şekil 5.9' da $0.00 \leq x \leq 0.80$ ısıtılmış Ce katkılı Bi-2223 sistemine ait SEM fotoğrafları gösterilmektedir. $x=0.00$ örneği için rastgele yönelmiş yapraksı yüzey yapılanması meydana gelmiştir, Şekil 5.9.a. EDX analizi bu kristallerin $\text{Bi}_{2.1}\text{Sr}_{1.9}\text{Ca}_{2.2}\text{Cu}_{3.5}\text{O}_x$ fazında olduğunu göstermiştir. Aynı zamanda yüzeyde bir miktar tanecik şeklinde kristallerde oluşmuştur.

$x=0.05$ Ce katkılı örnekte tanecikli yapılanma elde edilmiştir, Şekil 5.9.b. Yüzeydeki taneciklerin büyüklüğü $1-5 \mu\text{m}$ olarak belirlenmiştir. EDX analizlerinden bu taneciklerin kompozisyonu $\text{Bi}_{1.7}\text{Ce}_{0.18}\text{Sr}_{2.2}\text{Ca}_{1.9}\text{Cu}_{4.0}\text{O}_x$ olarak bulunmuştur. Şekil 5.9.c' de $x=0.1$ Ce katkılı örneğin SEM fotoğrafı görülmektedir. Yüzeyde tanecik ve çubuk şeklinde kristallerin olduğu bulunmuştur. Aynı zamanda, yüzeyde kısmi erimiş bölgelerin olduğu da belirlenmiştir. EDX analizleri taneciklerin genel kompozisyonunun $\text{Bi}_{2.1}\text{Ce}_{0.12}\text{Sr}_{2.4}\text{Ca}_{1.6}\text{Cu}_{2.6}\text{O}_x$ olduğunu göstermiştir.



Şekil 5.9. Optimum şartlarda ısıl işlem uygulanmış a) $x=0.00$, b) $x=0.05$, c) $x=0.1$, d) $x=0.2$, e) $x=0.4$, f) $x=0.6$ ve g) $x=0.8$ oranlarında Ce katkılı Bi-2223 örneklerine ait SEM fotoğrafları.

Sistemdeki Ce konsantrasyonunun artması örneklerin yüzey morfolojilerinin bozulmasına neden olmuştur. Şekil 5.9.d $x=0.2$ Ce katkılı örneğin yüzey morfolojisini göstermektedir. Ce konsantrasyonunun artması yüzeydeki kısmi erimeyi hızlandırmıştır. Kısmi erimiş yüzeyin üzerinde az miktarda tanecik şeklinde kristallerin olduğu görülmüştür. EDX analizi sonucuna göre genel kompozisyon $Bi_{1.1}Ce_{0.18}Sr_{2.1}Ca_{1.2}Cu_{1.4}O_x$ olarak belirlenmiştir.

$x=0.4$ olduğunda, Şekil 5.9.e, tamamen farklı bir morfoloji elde edilmiştir. Yüzeyde rastgele yönelmiş, bozulmuş/ayırılmış (decompose) kristaller oluşmuştur. Benzer durum $x=0.6$ ve $x=0.8$ Ce katkılı örnekler için de gözlenmiştir, Şekil 5.9.f, g. EDX analizleri yüksek Ce katkılı örneklerde ($x \geq 0.4$) Ce' ca zengin safsızlık fazları olduğunu ortaya koymuştur.

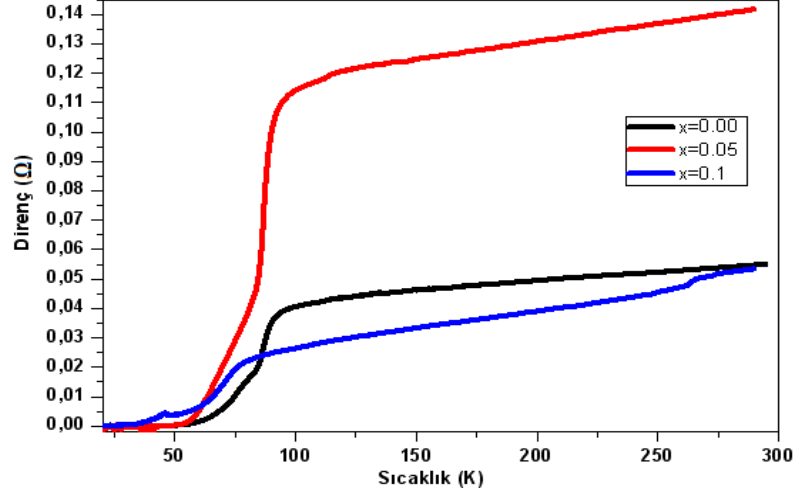
Başlangıç kompozisyonunda Ce-konsantrasyonu artırıldığında, oldukça kompleks, Ce içeren solid-solution fazlarının geliştiği gözlenmiştir. Yüksek Ce konsantrasyonlarında yapıdaki gözeneklilik artmıştır. Bu durumun Ce iyonlarının sistemdeki kararsız davranışından dolayı kaynaklandığını düşünmekteyiz. XRD analizlerinde belirtildiği gibi Ce' un sistemde +3 ile +4 değerlik durumları arasında olduğu farz edilmektedir. Bu da Ce' un Bi' a göre daha aktif olması anlamına gelmektedir. T_c BSCCO sistemi bünyesine belli bir miktar ve sınırlı konsantrasyonda iyonları alabilir. Bu limitin üzerinde yapılacak katkılama/dopingler doğal olarak sistemin mikro yapısını ve dolayısıyla süperiletken özellikleri bozacaktır.

5.5. Elektriksel Direnç (R-T) Sonuçları

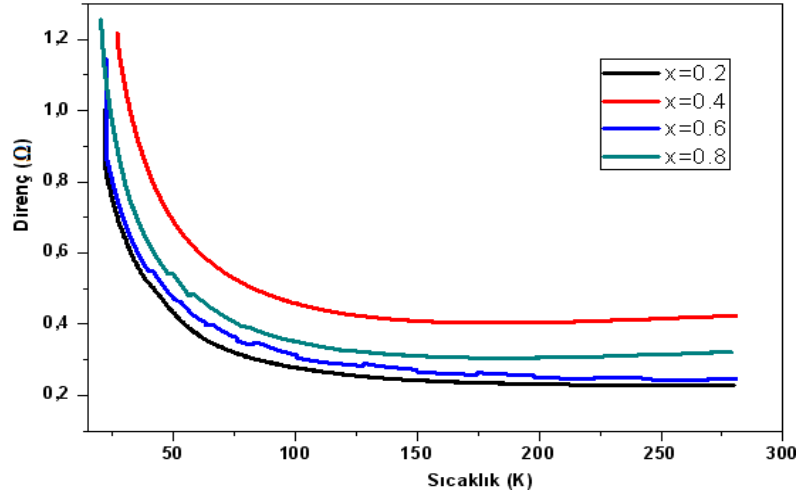
$0.00 \leq x \leq 0.80$ Ce katkılanmaları için elektriksel direncin sıcaklığa göre değişimi (R-T) ile belirlenmiştir. Şekil 5.10 optimum şartlarda ısı işlem görmüş $0.00 \leq x \leq 0.10$ Ce katkılı örneklerin R-T eğrilerini göstermektedir. Elde edilen elektrik ölçüm sonuçları ise Çizelge 5.3' de verilmiştir.

Katkı yapılmamış ($x=0.0$) örnekte oda sıcaklığından T_c ' ye kadar metalik davranış elde edilmiştir. Örneğin T_c ve T_0 değerleri 92 K ve 60 K olarak bulunmuştur. Ce katkısı $x=0.05$ ' e çıkarıldığında örneğin normal durum direncinde bir artma olmuştur. T_c 95 K ve T_0 63 K olarak bulunmuştur Bununla birlikte, $x=0.1$ için normal durum direnci diğer iki örneğe kıyasla daha da azalmıştır. Normal durum direncindeki düşmeye karşın, T_c ve T_0 değerlerinin azaldığı görülmüştür. T_c 78 K' de ve T_0 35 K' de

elde edilmiştir. $0.00 \leq x \leq 0.10$ Ce katkılı örneklerin R-T eğrileri Şekil 5.10' da ve $x \geq 0.2$ Ce katkılı örneklerin R-T eğrileri Şekil 5.11' de gösterilmiştir. $x \geq 0.2$ Ce-katkılı örneklerde herhangi bir süperiletken durum gözlenmemiştir. Düşük sıcaklıklarda bu örneklerin tamamında yalıtkan özellik gözlenmiştir.



Şekil 5.10. $0.00 \leq x \leq 0.10$ Ce katkılı Bi-2223 örneklerin dirençlerinin sıcaklığa bağlılığı.



Şekil 5.11. $x \geq 0.2$ Ce katkılı Bi-2223 örneklerin dirençlerinin sıcaklığa bağlılığı.

Bu çalışmada Bi-2223 sisteminde Bi yerine Ce katkılı olduğunda sistemde Ce konsantrasyonunun artması ile T_c ve T_0 ' da azalma olduğu bulunmuştur. Ce iyonunun değerliğinin sistemde +3 den büyük olduğu düşünüldüğünde (muhtemelen +3 ve +4 arasında) sistemin elektronik yapısında bir bozulma olacaktır. Mikroyapıdaki bozulmalar ve kusurlar da elektronik yapının kötüleşmesini tetikleyecektir. Ce' un +3

ve +4 arasında bir değeriğe sahip olması örgü noktalarındaki yükleri lokalize edecektir ve sonuçta taşıyıcı yoğunluğu azalacaktır. Bu da bir metal-yalıtkan geçişine (MIT) neden olacaktır.

SONUÇ

Bu tezde $(\text{Bi}_{2-x}\text{Ce}_x)\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ ($x=0.00-1.00$) kompozisyonlu örnekler cam-seramik tekniği ile hazırlanmıştır. Elde edilen örneklerin termal, yapısal-mikroyapısal ve elektriksel özellikleri araştırılmıştır.

DTA analizlerinden Ce konsantrasyonu arttıkça birinci kristalleşme sıcaklığının, T_{x1} , azaldığı buna karşın ikinci kristalleşme sıcaklığının, T_{x2} , sıcaklığı arttığı görüldü. Bu durum Ce iyonlarının yapı içerisindeki kararsız davranışına bağlanmıştır. Hazırlanan bütün örneklerde T_{pm} kısmi erime sıcaklığında ve T_m erime sıcaklığında artma olduğu belirlendi. Örneklerin kristalleşme için aktivasyon enerjileri, E_a , Kissinger Metodu kullanılarak hesaplandı. Ce katkılması ile E_a 'nın azaldığı bulundu. Böylece, Ce katkılması ile örneklerin kristalleşmeye karşı gösterdikleri kararlılığın azaldığı görüldü. TG analizi $x=0.8$ Ce katkılması haricinde diğer tüm katkılama için yapıda kütle kazancı olduğunu ortaya koydu. $0.00 \leq x \leq 0.60$ aralığındaki Ce katkılması için giderek azalan kütle kazancı olurken $x=0.80$ için sürekli bir kütle kaybının olduğu belirlendi. Ce katkılması sistemde bir bozulma olmuş ve bunun sonucu olarak sistemde bir erime veya oksijen çıkışı ile kütle kaybı meydana gelmiştir.

Katkılama sistemin camlaşma özelliklerini bozmuştur. XRD ve SEM-EDX analizleri $0.00 \leq x \leq 0.2$ için cam örnekler elde edilirken $x \geq 0.4$ için kristalleşmenin olduğu çok fazlı cam yapılar olduğunu ortaya koydu. Sistemde solid-solubility limit $x=0.2$ olarak bulunmuş ve bu limit geçildiğinde camlaşmanın tamamen ortadan kalktığı görülmüştür.

Elde edilen cam örnekler 840 ile 880 °C arasında 60-240 saat sürelerinde ısıtma işlemleri uygulanmıştır. Bütün örneklerde ana faz Bi-2212 olarak elde edildi. Bununla birlikte, sistemde bazı safsızlık fazlarının da olduğu bulundu. Örneklerin kristal simetrisinin tetragonal olduğu belirlendi. Katkılama miktarı arttıkça a-birim hücre parametresinin artarken, c-birim hücre parametresinin azaldığı görüldü. Örnekler üzerine yapılan SEM analizleri sistemde Ce konsantrasyonu arttığında, yüksek miktarda Ce içeren kompleks solid-solution fazlarının geliştiğini ortaya koydu. Aynı zamanda,

yapıdaki gözeneklilik miktarının da arttığı görüldü. Bu durum Ce iyonlarının sistemdeki kararsız davranışına bağlanmıştır.

R-T analizleri $0.0 \leq x \leq 0.1$ için örneklerin katkılama ile giderek azalan T_c gösterdiğini ortaya koydu. Bununla birlikte, $x \geq 0.2$ için herhangi bir süperiletken geçiş gözlenmedi ve metal-yalıtkan geçiş olduğu bulundu. Gerek XRD analizleri gerekse R-T analizleri Bi^{+3} yerine katılanan Ce' un yapıda +3 den büyük değerliği olması gerektiğini, muhtemelen +3 ile +4 arasında bir değerliğe sahip olacağını göstermiştir. Bu durum yükleri örgü noktalarında lokalize ederek süperiletkenliğin bozulmasına neden olacaktır.

6. KAYNAKÇALAR

- [1] G. Vidali, *Superconductivity: The Next Revolution*, Cambridge University Press, New York, 1993, 3-11
- [2] T.A. Vanderah, *Chemistry of Superconductor Materials: Preparation, Chemistry, Characterization and Theory*, Noyes Publications, New Jersey, 1992, 4-17
- [3] P. M. Grant, *Superconducting Lines for the Transmission of Large Amounts of Electrical Power Over Great Distances: Garwin–Matisoo Revisited Forty Years Later*, IEEE Transactions on Applied Superconductivity, 17-2 (2007) 1641-1647
- [4] P. J. Ford ve G. A. Saunders, *High-temperature superconductivity-Ten years on*, Contemporary Physics, 38-1 (1997) 63-81
- [5] C. W. Chu, *High-temperature superconducting materials: A Decade of impressive advancement of T_c* , IEEE Transactions on Applied Superconductivity, 7-2 (1997) 80-89
- [6] K.A. Müller, *High-temperature superconductors: Results and relations*, Applied Physics A, 74 (2002) S1641–S1644
- [7] R. Zhi-An, L. Wei, Y. Jie, Y. Wei, S. Xiao-Li, L. Zheng-Cai, C. Guang-Can, D.Xiao-Li, S. Li-Ling, Z. Fang ve Z.O. Zhong-Xian, *Superconductivity at 55K in iron-based F-doped layered quaternary compound $Sm[O_{1-x}F_x]FeAs$* , Chinese Physics Letter, 25-6 (2008) 2215-2216
- [8] R. Schiferl, S. Member, A. Flory, W. C. Livoti ve D. Stephen, *High-temperature superconducting synchronous motors: Economic issues for industrial applications*, IEEE Transactions on Applied Superconductivity, 44-5 (2008) 1376-1384
- [9] <http://www.superconductors.org/Type1.htm>
- [10] V.L. Ginzburg ve E.A. Andryushin, *Superconductivity*, Revised Edition, London, 2004, 9-14
- [11] K. Fossheim ve A. Sudbo, *Superconductivity: Physics and Applications*, Wiley, London, 2004, 10-17
- [12] V. V. Schmidt, *The physics of superconductors*, Springer, New York, 1997, 4-69
- [13] A. C. Rose Innes ve E. H. Rhoderik, *Introduction to superconductivity*, Pergamon Press, Oxford, 1978, 1-100

- [14] I.N. Askerzade ve A. Gencer, *London penetration depth $\lambda(T)$ in two-band Ginzburg–Landau theory: Application to MgB_2* , Solid State Communications, 123 (2002) 63–67
- [15] H. Takagiwa, A. Kawano, Y. Mizuta, T. Yamamoto, M. Yamada, K. Ohishi, T. Muranaka, J. Akimitsu, W. Higemoto ve R. Kadono, *Magnetic penetration depth of a new boride superconductor Re_3B* , Physica B, 326 (2003) 355–358
- [16] V. Dallacasa, *Internal spinor fields and London’s equation*, Physica C, 369 (2002) 370–373
- [17] I. Bonalde, B. D. Yanoff, D.J. Van Harlingen, M.B. Salamon ve Y. Maeno, *Magnetic penetration depth and the symmetry of the order parameter in Sr_2RuO_4* , Physica C, 341-348 (2000) 1695-1696
- [18] <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/solids/scond.html#c4>
- [19] M. Cyrot ve D. Pavuna, *Introduction of Superconductivity and High- T_c Materials*, World Scientific, Singapore, 1992, 28-29
- [20] M. A. Aksan, *Bi-bazlı HT_c süperiletkenlerde fiziksel özellikler ile birlikte termoelektrik güç ve termal iletkenlik karakteristiklerinin incelenmesi*, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, 2003
- [21] J. O. Indekeu ve J.M.J. Leeuwen, *“Wetting” phase transitions in type-I superconductors*, Physica A, 236 (1997) 114-122
- [22] C. Buzea, T. Yamashita ve I. I. P. Blandino, *A novel hydrodynamic approach to superconductivity Appearance of the Meissner effect*, Chaos, Solutons and Fractals, 12 (2001) 429-443
- [23] J. E. Hirsch, *Charge expulsion, spin Meissner effect and charge inhomogeneity in superconductors*, Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, 22 (2009) 131–139
- [24] J. G. Ma ve I. Wolff, *Modeling the microwave properties of superconductors*, IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques, 43-5 (1995) 1053-1059
- [25] J.J. Xia, J. A. Kong ve R.T. Shin, *A macroscopic model of nonlinear constitutive relations in superconductors*, IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques, 42-10 (1994) 1951-1957
- [26] C. P. Poole, *Handbook of superconductivity*, Academic Press, London, 2000, 53-61
- [27] T. Michael, *Introduction to superconductivity*, Kosaido Printing, Tokyo, 1975, 4-24

- [28] J.E. Hirsch, *Electrodynamics of spin currents in superconductors*, Annual Physics, 17-6 (2008) 380 – 409
- [29] A.S. Alexandrov, *Theory of Superconductivity: From Weak to Strong Coupling*, IOP Publishing, London, 2003, 6-10
- [30] L. Kantorovich, *Quantum Theory of the Solid State: An Introduction*, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, 2004, 384-416
- [31] V. L. Ginzburg, *Superconductivity: The day before yesterday, yesterday, today, and tomorrow*, Journal of Superconductivity: Incorporating Novel Magnetism, 13-5 (2000) 665-677
- [32] A.L. Fetter ve J.D. Walecka, *Quantum Theory of Many-Particle Systems*, McGraw-Hill Book Company, New York, 1971, 413-439
- [33] Y. Yang, *Mathematical analysis of the multiband BCS gap equations in superconductivity*, Physica D, 200 (2005) 60–74
- [34] C. P. Slichter, *Nuclear magnetic resonance and the BCS theory*, Journal of Superconductivity: Incorporating Novel Magnetism, 21 (2008) 329–333
- [35] V. Dolocan, *On the electron–electron interaction in superconductors*, Journal of Superconductivity: Incorporating Novel Magnetism, 13-3 (2000) 353-356
- [36] R. H. Squire ve N. H. March, *Preformed pair induced quantum phase transition in fulleride superconductivity*, International Journal of Quantum Chemistry, 108 (2008) 2819–2836
- [37] T. Egami, *Phonon mechanism of high- T_c superconductivity*, Journal of Superconductivity: Incorporating Novel Magnetism, 15-5 (2002) 373-378
- [38] L. Hoddeson, *John Bardeen and the theory of superconductivity: A late revision of a homework assignment for J. M. Luttinger*, Journal of Statistical Physics, 103-3/4 (2001) 625-640
- [39] J.G. Bednorz ve K.A. Müller, *Possible high- T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system*, Zeitschrift für Physik B, 64 (1986) 189-193
- [40] J.M.S. Skakle, *Crystal chemical substitutions and doping of $YBa_2Cu_3O_x$ and related superconductors*, Materials Science and Engineering, R23 (1998) 1-40
- [41] A. Vailionis A. Brazdeikis, I. Bryntse ve A.S. Flodström, *Cation disorder in superconducting $HgBa_2CaCu_2O_{6+\delta}$ films prepared on SrTiO substrates*, Physica C, 328 (1999) 67–70

- [42] I. Kirschner, R. Laiho, E. Lahderanta ve J. Bankuti, *Low- T_c and high- T_c superconducting detectors for high pressure*, Superlattices and Microstructures, 21-3 (1997) 287-297
- [43] L.S. Jia, X.L. Yan, J.F. Zhou ve X.L. Chen, *Effect of pulling rates on quality of $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ single crystal*, Physica C, 385 (2003) 483-487
- [44] P. Ganguly A.K. Raychaudhuri, K. Sreedhar ve C.N.R. Rao, *High-temperature superconductivity in the 100 K region in perovskite-related oxides of the Ln-Ba-Cu-O (Ln=Y or La) system*, Pramana-Journal of Physics, 27-2 (1987) 229-231
- [45] P. Ganguly, R.A. M. Ram, K. Sreedhar ve C.N.R. Rao, *Identification of the high-temperature superconducting phase in the Y-Ba-Ca-Cu-O system as the perovskite $YBa_2Cu_3O_{7\pm\delta}$* , Pramana-Journal of Physics, 28-3 (1987) 321-323
- [46] W. Assmus ve W. Schmidbauer, *Crystal growth of HTSC materials*, Superconductor Science Technology, 6 (1993) 555-566
- [47] D. Morris, *Handbook of Superconducting Materials*, IOP Publishing, London, 2003, 894-947
- [48] A. Iyo, Y. Ishiura, Y. Tanaka, P. Badica, K. Tokiwa, T. Watanabe ve H. Ihara, *Effects of residual carbon on phase formation of $TlBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_y$ ($n=3$ and 4) superconductors*, Physica C, 370 (2002) 205-209
- [49] H.W. Zandbergen, G. V. Tendeloo J. V. Landuyt ve S. Amelinckx, *The structure and defect structure of high- T_c superconducting materials in the system Tl-Ba-Ca-Cu-O*, Applied Physics A, 46 (1988) 233-239
- [50] R.S. Kalubarme, M.B. Kadam ve S.H. Pawar, *Microstructure dependent microwave properties of spray deposited Tl-Ba-Ca-Cu-O films*, Journal of Alloys and Compounds, 479 (2009) 732-735
- [51] A. Schilling, M. Cantani, J.D. Guo ve H.R. Ott, *Superconductivity above 130 K in the Hg-Ba-Ca-Cu-O System*, Nature, 363 (1993) 56-58
- [52] I. Kirschner, R. Laiho, E. Lahderanta, P. Lukacs ve M. Dimitrova-Lukacs, *Dependence of characteristic properties of Hg-Ba-Ca-Cu-O superconductors on the preparation process*, Superlattices and Microstructures, 21-3 (1997) 279-286
- [53] D. Sedmidubsky, J. Leitner, K. Knizek, A. Strejc ve M. Nevriva, *Phase Relations in Hg-Ba-Ca-Cu-O System*, Physica C, 341-348 (2000) 509-510
- [54] P. J. Howard, *Observations on the fabrication of useful superconductors in the Bi-Sr-Ca-Cu-O system via the glass route*, Superconductor Science and Technology, 2 (1989) 216-219

- [55] Y. Abe, *Superconducting glass-ceramics in Bi-Sr-Ca-Cu-O: fabrication and its application*, World Scientific, Japan, 1997, 3-15
- [56] E. L. Bourhis, *Glass mechanics and technology*, WILEY-VCH, Germany, 2007, 53-74
- [57] J. E. Gardner, *Heterogeneous bubble nucleation in highly viscous silicate melts during instantaneous decompression from high pressure*, *Chemical Geology*, 236 (2007) 1–12
- [58] K.J. Rao, *Structural chemistry of glasses*, Elsevier, New York, 2002, 1-77
- [59] K. Heide, G. Heide ve G. Kloess, *Glass chemistry of tektites*, *Planetary and Space Science*, 49 (2001) 839–844
- [60] D. Kocabağ, *Cam kimyası, özellikleri, uygulaması*, Birsen Yayınevi, İstanbul, 2002, 15-161
- [61] A. Paul, *Chemistry of glasses*, Chapman and Hall Ltd., New York, 1982, 1-51
- [62] K.F. Kelton, *Crystallization of liquids and glasses to quasicrystals*, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 334-335 (2004) 253–258
- [63] D.Q. Yu, M. Chen, H. Yang ve Y.J. Lu, *Structural evolution during crystal nucleation in supercooled liquids with icosahedral short-range order*, *Philosophical Magazine Letters*, 89-1 (2009) 44–50
- [64] L. Granasy ve P.F. James, *Non-classical theory of crystal nucleation: Application to oxide glasses: Review*, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 253 (1999) 210-230
- [65] V. M. Fokin, E. D. Zanutto, N. S. Yuritsyn ve J. W. P. Schmelzer, *Homogeneous crystal nucleation in silicate glasses: A 40 years perspective*, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352 (2006) 2681–2714
- [66] V. M. Fokin, E. D. Zanutto ve J. W.P. Schmelzer, *Homogeneous nucleation versus glass transition temperature of silicate glasses*, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 321 (2003) 52–65
- [67] A. S. Bakai, H. Hermann ve N. P. Lazarev, *Diffusion-limited crystallization of heterogeneous glasses*, *Philosophical Magazine A*, 82-8 (2002) 1521-1539
- [68] I. Avramov, E.D. Zanutto ve M.O. Prado, *Glass-forming ability versus stability of silicate glasses. II. Theoretical demonstration*, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 320 (2003) 9–20
- [69] Anonim, *Süperiletkenliğin temel prensipleri ve teknolojik uygulamaları kış okulu*, Ankara, 2009, 124-130

- [70] T. Toya, Y. Tamura, Y. Kameshima ve K. Okada, *Preparation and properties of CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂ glass-ceramics from kaolin clay refining waste (Kira) and dolomite*, *Ceramics International*, 30 (2004) 983–989
- [71] T.W. Cheng, M.Z. Huang, C.C. Tzeng, K.B. Cheng ve T.H. Ueng, *Production of coloured glass–ceramics from incinerator ash using thermal plasma technology*, *Chemosphere*, 68 (2007) 1937–1945
- [72] M. Pelino, *Recycling of zinc-hydrometallurgy wastes in glass and glass ceramic materials*, *Waste Management*, 20 (2000) 561-568
- [73] M. Romero, J.Ma. Rinco, R.D. Rawlings ve A.R. Boccaccini, *Use of vitrified urban incinerator waste as raw material for production of sintered glass-ceramics*, *Materials Research Bulletin*, 36 (2001) 383–395
- [74] M. Gazda, B. Kusz, L.Murawski, W. Sodawski, S. Fusari, S. Chudinov ve S. Stizza, *Formation of high-Tc superconducting phases in Bi-Sr-Ca-Cu-O glass-ceramics*, *Physica C*, 341-348 (2000) 501-502
- [75] T. Suzuki, K. I. Yumoto, M. Hasegawa ve H. Takei, *Kinetic analysis on crystallization of Bi₂Sr₂CaCuO₈ from its glassy state*, *Japanese Journal of Applied Physics*, 38 (1999) 2072-2076
- [76] M. Gazda ve B. Kusz, *Structure changes in (Bi–Pb)–Sr–Ca–Cu–O glass ceramics during the first minutes of crystallization*, *Physica C*, 387 (2003) 211–215
- [77] M. Romero, R. D. Rawlings ve J. M. Rincon, *Development of a New Glass-Ceramic by Means of Controlled Vitrification and Crystallisation of Inorganic Wastes from Urban Incineration*, *Journal of the European Ceramic Society*, 19 (1999) 2049-2058
- [78] S. Saraswat, S.S.S. Kushwaha ve A. Kumar, *Pre-exponential factor for the crystallization of glassy Se₈₀Te₂₀ and Se₇₅Te₂₀M₅ alloys: Applicability of Meyer–Neldel rule*, *Phase Transitions*, 82-5 (2009) 357–365
- [79] A.A. Cabral, V.M. Fokin, E.D. Zanutto ve C.R. Chinaglia, *Nanocrystallization of fresnoite glass. I. Nucleation and growth kinetics*, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 330 (2003) 174–186
- [80] A. H. Moharrem ve M.A. RI-Oyoun, *Pre-crystallization kinetics of the Bi₁₀Se₉₀ glass*, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 33 (2000) 700-703
- [81] M. Romero, R.D. Rawlings ve J.M. Rincon, *Crystal nucleation and growth in glasses from inorganic wastes from urban incineration*, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 271 (2000) 106-118

- [82] H. Koralay, F. Yakuphanoglu, S. Cavdar, A. Gunen ve E. Aksu, *Crystallization kinetics of $\text{Bi}_{1.7}\text{V}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ glass-ceramic*, Physica B, 355 (2005) 64–71
- [83] Y. Balcı, M. Ceylan ve M.E. Yakıncı, *An investigation on the activation energy and the enthalpy of the primary crystallization of glass–ceramic Bi-rich BSCCO HT_c superconductors*, Materials Science and Engineering B, 86 (2001) 83–91
- [84] L. Z. Yi ve M. Persson, *Crystallization and superconductivity of rapidly quenched (amorphous) Bi-Ca-Sr-Cu-O samples*, Superconductor Science Technology, 1 (1988) 198-200.
- [85] R.J. Zeng, M. Cable ve E. A. Harris, *The glass ceramic route to high- T_c superconductors in the Bi-Ca-Sr-Cu-O system*, Superconductor Science Technology, 2 (1989) 47-51.
- [86] W. Alnaser, M. Zein, M. N. Khan, S. AI-Dallal, A. Memon ve M. J. AI-Othman, *Superconducting properties of glass ceramics in the Bi-R-Sr-Ca-Cu-O (with R=Pb or Ag) system*, Superconductor Science Technology, 6 (1993) 429-436
- [87] C. Müller, P. Majewski, G. Thurn ve F. Aldinger, *Processing effects on mechanical and superconducting properties of Bi2201 and Bi2212 glass ceramics*, Physica C, 275 (1996) 337-345
- [88] J. Khaled, R. Watanabe, R. Sato ve T. Komatsu, *Implications of Cu valence on the structure of Bi-based superconducting precursor glasses*, Journal of Non-Crystalline Solids, 222 (1997) 175- 181
- [89] H.K. Barik, S. Bhattacharya, S. Chatterjee, P.K. Pal ve B.K. Chaudhuri, *Effect of Ti doping on the transport properties of thick films of (Bi, Pb)-Sr-Ca-(Cu, Ti)-O-type glass-ceramic superconductors*, Philosophical Magazine B, 79-8 (1999) 1161-1173
- [90] P.E. Kazin, V. V. Poltavets, Y. D. Tretyakov, M. Jansen, B. Freitag ve W. Mader, *Phase and microstructure evolution in the process of the composite Bi-2212–(Sr,Ca) $_3$ Al $_2$ O $_6$ glass–ceramics formation*, Superconductor Science Technology, 12 (1999) 475-480
- [91] S. Bhattacharya, D.K. Modak, P.K. Pal ve B.K. Chaudhuri, *Electrical transport and small polaron hopping conduction in Mn-doped $\text{Bi}_3\text{PbSr}_3\text{Ca}_3\text{Cu}_{4-m}\text{Mn}_m\text{O}_x$ glasses: Precursors for high temperature superconductors*, Materials Chemistry and Physics, 68 (2001) 239-245
- [92] Z. Özhanlı, M. E. Yakıncı, Y. Balcı ve M. A. Aksan, *Crystallization Activation Energy and Hole Concentration Properties of the $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ Glass-*

- Ceramic Superconductor Rods*, Journal of Superconductivity: Incorporating Novel Magnetism, 15-6 (2002) 543-547
- [93] M. A. Aksan, M. E. Yakıncı ve Y. Balcı, *Study on the Physical and Electrical Properties of $Bi_{2-\delta}Zn_{\delta}Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+y}$ Glass-Ceramic Superconductors*, Journal of Superconductivity: Incorporating Novel Magnetism, 15-6 (2002) 553-558
- [94] H. Koralay, M. Ceylan ve H. Yavuz, *The crystal growth kinetics of $Bi_2Sr_2CaCu_3O_x$ glass-ceramics*, Journal of Materials Processing Technology, 141 (2003) 243–250
- [95] T. S. Kayed, N. Calınlı, E. Aksu, H. Koralay, A. Gunen, I. Ercan, S. Akturk ve S. Cavdar, *Microstructural, thermal, and electrical properties of $Bi_{1.7}V_{0.3}Sr_2Ca_2Cu_3O_x$ glass-ceramic superconductor*, Crystal Research Technology, 39-12 (2004) 1063–1069
- [96] M. A. Aksan, M. E. Yakıncı ve Y. Balcı, *Thermal analysis study of $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_{3-x}Er_xO_{10+\delta}$ glass-ceramic system*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 81 (2005) 417–423
- [97] M.A. Aksan ve M. E. Yakıncı, *Effect of Mo substitution on the structural and transport properties of $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_{3-x}Mo_xO_{10+y}$ system*, Journal of Alloys and Compounds, 433 (2007) 22–32
- [98] M.A. Aksan ve M. E. Yakıncı, *Thermal and superconducting properties of glass-ceramic $HT_c BiSrCa(CuPr)O$ system*, Journal of Materials Processing Technology, 196 (2008) 365–372
- [99] M.A. Aksan, M.E. Yakıncı ve Y. Balcı, *Synthesis and characterization of glass-ceramic $Bi_{2-x}Ga_xSr_2Ca_2Cu_3O_{10+y}$ superconductors*, Superconductor Science Technology. 13 (2000) 955–963
- [100] Y. Balcı, M. E. Yakıncı, M. A. Aksan, A. Ozdes ve H. Ates, *Thermal conductivity properties of glass-ceramic $(Bi_{2-\delta-\gamma}Ga_{\delta}Tl_{\gamma})Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+x}$ high- T_c superconductors*, Journal of Low Temperature Physics, 117-314 (1999) 963-967
- [101] M.E. Yakıncı, *A structural transformation and its effect on the physical properties of the V-substituted $Bi_{2-x}Ga_xSr_2Ca_2Cu_3O_{10+y}$ system*, Journal of Physics: Condensed Matter, 9 (1997) 1105–1121
- [102] S. Yokoyama, K. Shimohata, T. Inaguchi, T. Kim ve S. Nakamura, *A Conceptual Design of a Superconducting Magnet for MAGLEV Using a Bi-based High- T_c Tape*, IEEE Transactions on Applied Superconductivity, 5 (1995) 610-613
- [103] H. Weinstock, *Applications of Superconductivity*, Kluwer Academic Publisher, The Netherlands, 1997, 677-680

- [104] R. M. Scanlan, A. P. Malozemoff ve D. C. Larbalestier, *Superconducting materials for large scale applications*, Proceedings of IEEE, 92-10 (2004) 1639-1654
- [105] N.F. Pedersen ve O. Tonnesen, *Selected problems in power applications of high T_c superconductors*, Physica C, 354 (2001) 55-59
- [106] B. W. Mc Connell, *Applications of high temperature superconductors to direct current electric power transmission and distribution*, IEEE Transactions on Applied Superconductivity, 15- 2 (2005) 2142-2145
- [107] T. Okazaki, K. Ohkura, T. Kato, K. Fujino, K. Hayashi ve K. Sato, *Industrial applications of HTS coils using DI-BSCCO wire*, IEEE Transactions on Applied Superconductivity, 16-2 (2006) 1088-1091
- [108] D. U. Gubser, *Superconductivity: An emerging power-dense energy-efficient technology*, IEEE Transactions on Applied Superconductivity, 14-4 (2004) 2037-2046
- [109] T. Nagaishi, F. Kamitani, H. Ota, K. Nishi, K. Kuwa, H. Fujita, ve S. Tanaka, *First Practical High T_c SQUID System for the Detection of Magnetic Contaminants in Commercial Products*, 17 (2007) 800-803
- [110] M. M. Sarker ve W. R. Flavell, *Review of Applications of High-Temperature Superconductors*, Journal of Superconductivity, 11-2 (1998) 209-213
- [111] R. W. McGhee, E. E. Burkhardt, A. Berryhill ve D. M. Coffey *Design and test results of a BSCCO-2223 magnet for GYROTRON application*, IEEE Transactions on Applied Superconductivity, 15- 2 (2005) 1189-1191
- [112] S. A. Gourlay, G. Sabbi, F. Kircher, N. Martovetsky ve D. Ketchen, *Superconducting Magnets and Their Applications*, Proceedings of the IEEE, 92-10 (2004) 1675-1687
- [113] R.W. Munn, A. Miniewicz ve B. Kuchta, *Electrical and Related Properties of Organic Solids*, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, 1996, 1-3
- [114] M. Chen, L. Donzel, M. Lakner ve W. Paul, *High temperature superconductors for power applications*, Journal of the European Ceramic Society, 24 (2004) 1815–1822
- [115] Preface, *The perovskite history: More than 60 years of research from the discovery of ferroelectricity to colossal magnetoresistance via high T_c superconductivity*, Progress in Solid State Chemistry, 35 (2007) 171-173
- [116] A.R. West, *Solid State Chemistry and Its Applications*, Wiley, London, 1984, 5-13

- [117] N. Osman, I. A. Talib, H. A. Hamid ve A. M. Jani, *Characterization, electrical conduction and stability of Yb-doped barium cerate prepared by sol–gel method*, Ionics, 14 (2008) 407–413
- [118] S. Sakka, *Applications of Sol-Gel Technology*, Kluwer Academic Publishers, New York, 2005, 3-27
- [119] C. Bray, *Dictionary of Glass: Materials and Techniques*, A&C Black Publishers Limited, London, 1995, 130-133
- [120] D. Shi, *High-temperature superconducting materials science and engineering: New concepts and technology*, Pergamon, Tokyo, Japan, 1995, 345-349
- [121] V. P. S. Awana, S. K. Agarwal, A. V. Narlikar ve M. P. Das, *Superconductivity in Pr-doped and Ce-doped $\text{Bi}_2\text{CaSr}_2\text{Cu}_2\text{O}_y$ systems*, Physical Review B 48 (1993) 1211-1216

ÖZGEÇMİŞ

Malatya'nın Yeşilyurt ilçesinde doğdu. İlk ve orta öğrenimini Gözene Köyü İlköğretim Okulun'da tamamladı. 2001 yılında Malatyada İnönü Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik bölümünü kazandı. 2005 yılında Fen- Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü ikincisi olarak Lisans eğitimini tamamladı. Lisans eğitimini tamamladıktan sonra iki yıl Malatya'nın Battalgazi ilçesinde vekil öğretmenlik yaptı. 2007 yılında İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde Yüksek Lisans eğitimine başladı.