

**FARKLI ORANLARDA VANADYUM KATKISI YAPILMIŞ Bi-  
TABANLI YÜKSEK SICAKLIK SÜPERİLETKENLERİNİN  
ÜRETİMİ, YAPISAL VE FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN  
İNCELENMESİ**

**Haluk KORALAY**

**DOKTORA TEZİ  
FİZİK**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TEMMUZ 2007  
ANKARA**

Haluk KORALAY tarafından hazırlanan FARKLI ORANLARDA VANADYUM KATKISI YAPILMIŞ Bi-TABANLI YÜKSEK SICAKLIK SÜPERİLETKENLERİNİN ÜRETİMİ, YAPISAL VE FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ adlı bu tezin Doktora tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Abdullah GÜNEN  
Tez Yöneticisi

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Fizik Anabilim Dalında Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: : Prof. Dr. Mehmet ZENGİN \_\_\_\_\_

Üye : Prof. Dr. Abdullah GÜNEN \_\_\_\_\_

Üye : Prof. Dr. Cüneyt CAN \_\_\_\_\_

Üye : Prof. Dr. Bahtiyar SALAMOV \_\_\_\_\_

Üye : Doç. Dr. Şemsettin ALTINDAL \_\_\_\_\_

Tarih : 10 / 07 / 2007

Bu tez, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygundur.

## **TEZ BİLDİRİMİ**

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada orijinal olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Haluk KORALAY

**FARKLI ORANLARDA VANADYUM KATKISI YAPILMIŞ Bi-TABANLI  
YÜKSEK SICAKLIK SÜPERİLETKENLERİNİN ÜRETİMİ, YAPISAL VE  
FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**(Doktora Tezi)**

**Haluk KORALAY**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
Temmuz 2007**

**ÖZET**

Bu çalışmada,  $\text{Bi}_{2-x}\text{V}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  ( $x= 0,1, 0,3$  ve  $0,5$ ) süperiletken malzemesi, cam seramik metodu kullanılarak üretildi. Elde edilen cam numuneler  $840^\circ\text{C}$ 'de ısıtılma tabi tutuldu. Örneklerin termal analiz (DSC, TGA), taramalı elektron mikroskobu (SEM), x-ışını toz difraksiyonu (XRD), ve Hall etkisi ölçümleri 60-300 K aralığındaki farklı sıcaklıklarda ve farklı manyetik alanlarda (0,2, 0,6, 1,0 ve 1,4 T) karakterize edildi.

X-ışını analizi ile yapıların iki ana fazı (BSCCO 2212 ve 2223) olduğu belirlendi ve elde edilen verilerden bu yapılara ait örgü parametreleri hesaplandı. Örneklerin kristalleşme kinetikleri DSC tekniği ile araştırıldı. Kinetik parametreleri, izotermal olmayan JMAK metodu kullanılarak farklı ısıtma hızlarında hesaplandı. Kissinger metodu kullanılarak ekzotermik pikler için aktivasyon enerji değerleri 357,202 – 390,66 kJ/mol aralığında bulundu.

**Bilim Kodu : 202-1.075**  
**Anahtar Kelimeler : Süperiletkenlik, BSCCO,  $\text{V}_2\text{O}_5$  Katkılama, Elektriksel ve Termal Özellikler**  
**Sayfa Adedi : 133**  
**Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Abdullah GÜNEN**

**PRODUCTION OF Bi-BASED HIGH TEMPERATURE VANADIUM DOPED  
SUPERCONDUCTORS AT VARIOUS RATIIONS, INVESTIGATION OF  
THEIR STRUCTURAL AND PHYSICAL PROPERTIES  
(Ph. D. Thesis)**

**Haluk KORALAY**

**GAZİ UNIVERSITY  
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY  
July 2007**

**ABSTRACT**

In this study, glass-ceramic  $\text{Bi}_{2-x}\text{V}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  ( $x= 0,1, 0,3$  and  $0,5$ ) superconductors were prepared by using the melt-quenching method. The glass samples produced were treated by heat at  $840^\circ\text{C}$ . These samples were characterized by thermal analysis (DSC-TGA), scanning electron microscopy (SEM), x-ray powder diffraction (XRD) techniques, and also by Hall effect measurements at different temperatures in the range 140-300 K under different applied magnetic fields, 0,2, 0,6, 1,0 and 1,4 T respectively.

Two main phases (BSCCO 2212 and 2223) were observed in the x-ray data and the values of the lattice parameters were in quite agreement with the known values for 2212 and 2223 phases. Crystallization kinetics of the samples were investigated with the help of DSC technique. The kinetic parameters were also determined via non-isothermal JMAK method for different heating speed applied the samples. Besides, the activation energies for exothermic peaks were found as in the range of 357,202 - 390,66 kJ/mol, by using Kissinger method.

**Science Code : 202-1.075**

**Key Words : Superconductivity, BSCCO, Adding  $\text{V}_2\text{O}_5$ , Electrical and Thermal Properties**

**Page Number : 133**

**Adviser : Prof. Dr. Abdullah GÜNEN**

## TEŞEKKÜR

Tez çalışmam sırasında özgür çalışma ortamı sağlayarak bilgi ve deneyimlerini aktararak beni yönlendiren danışman Hocam Prof. Dr. Abdullah GÜNEN'e, çalışmalarım süresince desteğini her zaman yanımda hissettiğim, gerek deneysel gerek teorik çalışmalarında bilgi ve tecrübesini benimle paylaşan mesai arkadaşım Dr. Şükrü ÇAVDAR'a ve Eşi Fizik öğretmeni Elif ÇAVDAR'a teşekkürlerimi borç bilirim. Hall etkisi ölçümlerinin alınmasında yardımcı olan Doç.Dr. Selim ACAR'a SEM görüntülerinin alınmasında yardımcı olan Dr. Ahmet YAYLI ve Dr. Bayram KOPUZ'a teşekkür ederim.

Doktora eğitimim süresince bana sağladıkları her türlü maddi ve manevi destekleri için eşim Seren, oğlum Efe Burak, Babam, Annem ve Abime sonsuz teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

|                                                                             |      |
|-----------------------------------------------------------------------------|------|
| ÖZET .....                                                                  | iv   |
| ABSTRACT .....                                                              | v    |
| TEŞEKKÜR.....                                                               | vi   |
| İÇİNDEKİLER .....                                                           | vii  |
| ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....                                                   | xi   |
| ŞEKİLLERİN LİSTESİ .....                                                    | xiii |
| RESİMLERİN LİSTESİ .....                                                    | xix  |
| SİMGELER VE KISALTMALAR.....                                                | xx   |
| 1. GİRİŞ .....                                                              | 1    |
| 2. SÜPERİLETKENLİĞİN TEORİSİ .....                                          | 3    |
| 2.1. Süperiletkenliğin Keşfi.....                                           | 3    |
| 2.2. Süperiletkenlerin Özellikleri .....                                    | 5    |
| 2.2.1. Elektromanyetik özellikleri.....                                     | 7    |
| 2.2.2. Süperiletkenlerin termodinamik özellikleri.....                      | 13   |
| 2.3. Süperiletkenlik Teorileri .....                                        | 21   |
| 2.3.1. I. ve II. tip süperiletkenler .....                                  | 21   |
| 2.3.2. Süperiletkenlerde eşyuum (koherens) uzunluğu ve sızma derinliği .... | 25   |
| 2.3.3. Ginzburg-Landau parametresi.....                                     | 27   |
| 2.3.4. Bardeen, Cooper ve Schrieffer (BCS) teorisi.....                     | 29   |
| 2.3.5. Cooper çiftlenimi .....                                              | 30   |
| 2.3.6. London teorisi .....                                                 | 32   |
| 2.3.7. Isıl destekli akı akışı.....                                         | 35   |

**Sayfa**

|                                                                 |    |
|-----------------------------------------------------------------|----|
| 3. CAM-SERAMİK MALZEMELERİN ÖZELLİKLERİ .....                   | 38 |
| 3.1. Camların Oluşumu ve Yapısı .....                           | 38 |
| 3.2. Camlarda Kristalleşme .....                                | 40 |
| 3.2.1. Homojen çekirdeklenme .....                              | 40 |
| 3.2.2. Heterojen çekirdeklenme .....                            | 41 |
| 3.3. Cam-Seramiklerin Üretimi .....                             | 41 |
| 3.3.1. Klasik cam-seramik üretim yöntemi .....                  | 41 |
| 3.3.2. Toz yöntemleri ile cam-seramik üretimi .....             | 43 |
| 3.4. Cam - Seramik Süperiletkenler .....                        | 44 |
| 4. YÜKSEK SICAKLIK SÜPERİLETKENLERİ .....                       | 45 |
| 4.1. Perovskit Yapı .....                                       | 45 |
| 4.2. Yüksek Sıcaklık Süperiletkenlerinin Özellikleri .....      | 46 |
| 4.3. Yüksek Sıcaklık Süperiletken Türleri .....                 | 47 |
| 4.3.1. Lantanyum tabanlı yüksek sıcaklık süperiletkenleri ..... | 48 |
| 4.3.2. Yitriyum tabanlı yüksek sıcaklık süperiletkenleri .....  | 48 |
| 4.3.3. Talyum tabanlı süperiletkenlerin özellikleri .....       | 50 |
| 4.3.4. Cıva tabanlı yüksek sıcaklık süperiletkenleri .....      | 51 |
| 4.3.5. Bizmut tabanlı yüksek sıcaklık süperiletkenleri .....    | 53 |
| 5. DENEYSEL METOTLAR .....                                      | 56 |
| 5.1. Örnek Hazırlama .....                                      | 56 |
| 5.2. Termal Analiz .....                                        | 58 |
| 5.3. Elektriksel Ölçümler .....                                 | 62 |
| 5.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) .....                   | 66 |

**Sayfa**

|                                                                                                                                                 |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 5.5. X-Işını Toz Difraksiyonu (XRD) .....                                                                                                       | 66  |
| 6. DENEYSEL BULGULAR .....                                                                                                                      | 69  |
| 6.1. Termal Analiz Sonuçları .....                                                                                                              | 69  |
| 6.1.1. $\text{Bi}_{1,9}\text{V}_{0,1}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ kompozisyonuna ait termal analiz sonuçları.....     | 69  |
| 6.1.2. $\text{Bi}_{1,7}\text{V}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ kompozisyonuna ait termal analiz sonuçları.....     | 77  |
| 6.1.3. $\text{Bi}_{1,5}\text{V}_{0,5}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ kompozisyonuna ait termal analiz sonuçları.....     | 84  |
| 6.2. Elektriksel Ölçüm Sonuçları .....                                                                                                          | 91  |
| 6.2.1. $\text{Bi}_{1,9}\text{V}_{0,1}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ kompozisyonuna ait elektriksel ölçüm sonuçları..... | 91  |
| 6.2.2. $\text{Bi}_{1,7}\text{V}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ kompozisyonuna ait elektriksel ölçüm sonuçları..... | 96  |
| 6.2.3. $\text{Bi}_{1,5}\text{V}_{0,5}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ kompozisyonuna ait elektriksel ölçüm sonuçları..... | 99  |
| 6.2.4. Hall etkisi ölçüm sonuçları.....                                                                                                         | 102 |
| 6.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Sonuçları.....                                                                                          | 104 |
| 6.3.1. Cam numuneye ait SEM sonuçları.....                                                                                                      | 104 |
| 6.3.2. $\text{Bi}_{1,9}\text{V}_{0,1}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ numunesine ait SEM sonuçları .....                  | 105 |
| 6.3.3. $\text{Bi}_{1,7}\text{V}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ numunesine ait SEM sonuçları .....                  | 106 |
| 6.3.4. $\text{Bi}_{1,5}\text{V}_{0,5}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ numunesine ait SEM sonuçları .....                  | 107 |
| 6.4. X-Işını Toz Difraksiyonu (XRD) Sonuçları.....                                                                                              | 108 |
| 6.4.1. Cam numuneye ait XRD sonuçları .....                                                                                                     | 108 |
| 6.4.2. $\text{Bi}_{1,9}\text{V}_{0,1}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ numunesine ait XRD sonuçları.....                   | 108 |

**Sayfa**

|                                                                                                                               |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 6.4.3. $\text{Bi}_{1,7}\text{V}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ numunesine ait XRD sonuçları..... | 111 |
| 6.4.4. $\text{Bi}_{1,5}\text{V}_{0,5}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ numunesine ait XRD sonuçları..... | 113 |
| 7. SONUÇLAR .....                                                                                                             | 115 |
| KAYNAKLAR .....                                                                                                               | 123 |
| ÖZGEÇMİŞ .....                                                                                                                | 130 |

## ÇİZELGELERİN LİSTESİ

| Çizelge                                                                                                                                                                                      | Sayfa |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Çizelge 2.1. $T=0$ K’de bazı süperiletkenlerin $\xi$ ve $\lambda$ parametreleri .....                                                                                                        | 27    |
| Çizelge 4.1. Bazı yüksek sıcaklık süperiletkenlerinin kısaltılmış gösterimi.....                                                                                                             | 47    |
| Çizelge 4.2. Yitriyum bazlı süperiletkenlere ait bazı özellikler.....                                                                                                                        | 49    |
| Çizelge 4.3. Talyum tabanlı bazı süperiletkenlerin kristalografik yapıları ve kritik sıcaklıkları .....                                                                                      | 50    |
| Çizelge 4.4. Bazı cıva tabanlı süperiletkenlerin kritik sıcaklık değerleri .....                                                                                                             | 52    |
| Çizelge 4.5. Bazı bizmut tabanlı süperiletkenlerin kristal yapıları ve kritik sıcaklık değerleri .....                                                                                       | 53    |
| Çizelge 5.1. Örnek hazırlamada kullanılan tozların bazı özellikleri.....                                                                                                                     | 56    |
| Çizelge 6. 1. $\text{Bi}_{1,9}\text{V}_{0,1}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ kompozisyonundaki toz numunelerden elde edilen DSC sonuçları.....                         | 71    |
| Çizelge 6. 2. $\text{Bi}_{1,9}\text{V}_{0,1}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ kompozisyonundaki parça numunelerden elde edilen DSC sonuçları .....                      | 73    |
| Çizelge 6. 3. $\text{Bi}_{1,9}\text{V}_{0,1}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ kompozisyonundaki toz ve parça numunelere ait aktivasyon enerji değerleri .....           | 76    |
| Çizelge 6. 4. $\text{Bi}_{1,7}\text{V}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ kompozisyonundaki toz numunelerden elde edilen DSC sonuçları.....                         | 78    |
| Çizelge 6. 5. $\text{Bi}_{1,7}\text{V}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ kompozisyonundaki parça numunelerden elde edilen DSC sonuçları .....                      | 80    |
| Çizelge 6. 6. $\text{Bi}_{1,7}\text{V}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ kompozisyonundaki toz ve parça numunelerden elde edilen aktivasyon enerji değerleri ..... | 83    |
| Çizelge 6. 7. $\text{Bi}_{1,5}\text{V}_{0,5}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ kompozisyonundaki toz numunelerden elde edilen DSC sonuçları.....                         | 85    |
| Çizelge 6. 8. $\text{Bi}_{1,5}\text{V}_{0,5}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ kompozisyonundaki parça numunelerden elde edilen DSC sonuçları .....                      | 88    |

| <b>Çizelge</b>                                                                                                                                                                                                         | <b>Sayfa</b> |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| Çizelge 6. 9. $\text{Bi}_{1,5}\text{V}_{0,5}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ kompozisyonundaki toz ve parça numunelerden elde edilen aktivasyon enerji değerleri .....                           | 90           |
| Çizelge 6. 10. $\text{Bi}_{1,9}\text{V}_{0,1}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ numunesine ait XRD deseninden elde edilen piklerin literatürdeki 2212 ve 2223 yapıları ile karşılaştırılması ..... | 110          |
| Çizelge 6. 11. $\text{Bi}_{1,7}\text{V}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ numunesine ait XRD deseninden elde edilen piklerin literatürdeki 2212 ve 2223 yapıları ile karşılaştırılması.....  | 112          |
| Çizelge 6. 12. $\text{Bi}_{1,5}\text{V}_{0,5}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ numunesine ait XRD deseninden elde edilen piklerin literatürdeki 2212 ve 2223 yapıları ile karşılaştırılması.....  | 114          |
| Çizelge 7. 1. Toz ve parça numuneler için Avrami parametresi değerleri.....                                                                                                                                            | 116          |
| Çizelge 7. 2. Watfor programıyla hesaplanan 2212 ve 2223 fazlarına ait örgü parametreleri .....                                                                                                                        | 122          |

## ŞEKİLLERİN LİSTESİ

| Şekil                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | Sayfa |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Şekil 2.1. Cıvanın elektriksel direncinin sıcaklığa bağlı değişimi .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 4     |
| Şekil 2.2. Süperiletkenlik geçiş sıcaklığının tarihi gelişimi .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 6     |
| Şekil 2.3. Süperiletken bir örnekte $\Delta T_c$ , $T_{c(baş)}$ , $T_{c(bit)}$ niceliklerinin gösterimi .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 8     |
| Şekil 2.4. (a) Oda sıcaklığında iyi bir iletken olan gümüş kalıcı bir özdirence sahip, (b) 7 K'de süperiletken olan kurşunun sıcaklığa bağlı öz direnç eğrisi .....                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 9     |
| Şekil 2.5. Mükemmel iletkenin dış manyetik alandaki davranışı; (a)-(b) Numune manyetik alan yokken dirençsiz hale getiriliyor (c) Dirençsiz numune dış manyetik alan içine konuluyor (d) Dış manyetik alan kalkınca numune ilk halini alıyor (e)-(f) Numune manyetik alan içinde iken süperiletken haline getiriliyor (g) Dış manyetik alan kaldırıldığında süperiletken içinde manyetik alan kalıyor .....                                            | 12    |
| Şekil 2.6. Süperiletkenin dış manyetik alandaki davranışı; (a)-(b) Numune manyetik alan yokken süperiletken hale getiriliyor. (c) Süperiletken numune dış manyetik alan içine konuluyor. (d) Dış manyetik alan kalkınca numune ilk halini alıyor. (e)-(f) Süperiletken maddenin dış bir manyetik alan içinde iken soğutulurken süperiletken haline getiriliyor. (g) Dış manyetik alan kaldırıldığında süperiletken içinde manyetik alan kalmıyor ..... | 14    |
| Şekil 2.7. Normal ve süperiletken fazlardaki numunenin Gibbs serbest enerjisine uygulanan manyetik alan etkisi .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 16    |
| Şekil 2.8. Süperiletken ve normal durumdaki kalayın entropi değişimi .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 18    |
| Şekil 2.9. Galyumun, süperiletken ( alan uygulanmadan ) ve normal halde iken (0,2 T lik alanda) elektronik öz ısısının sıcaklıkla değişimi .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 19    |
| Şekil 2.10. I. Tip süperiletkenlere ait sıcaklık- manyetik alan faz diyagramı .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 22    |
| Şekil 2.11. II. Tip süperiletkenlere ait sıcaklık- manyetik alan faz diyagramı .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 22    |
| Şekil 2.12. I. ve II. tip süperiletkenlerin manyetik alan içindeki davranışı .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 23    |
| Şekil 2.13. Etrafında süperakımların dolaştığı normal fazdaki silindirler içeren karışık durumların şematik gösterimi .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 24    |

| Şekil                                                                                                                                 | Sayfa |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Şekil 2.14. Normal bölge ile süperiletken bölge arasındaki sınırda eşyayım uzunluğu ve sızma derinliği .....                          | 28    |
| Şekil 2.15. Mutlak sıfır sıcaklığında, BCS taban durumu ile Fermi enerjisi ( $E_F$ ) arasındaki $E_g$ kadarlık farkın gösterimi ..... | 30    |
| Şekil 2.16. İki elektron arasında örgü bozulmasından ortaya çıkan çekici etkileşme .....                                              | 31    |
| Şekil 2.17. Süperiletken içine manyetik alanın sızması .....                                                                          | 34    |
| Şekil 3.1. Cam oluşumunda sıcaklık-hacim ilişkisi .....                                                                               | 39    |
| Şekil 3.2. Cam seramiklerin ısıtım süreçleri (A: çekirdeklenme sıcaklığı B: maksimum kristalleşme sıcaklığı) .....                    | 42    |
| Şekil 4.1. Perovskit yapı .....                                                                                                       | 46    |
| Şekil 4.2. Lantanyumdan oluşan süperiletkenin birim hücresi .....                                                                     | 48    |
| Şekil 4.3. Ortorombik yapıya sahip $YBa_2Cu_3O_7$ yüksek sıcaklık süperiletkeninin birim hücresi.....                                 | 49    |
| Şekil 4.4. Tl-tabanlı süperiletken yapısının şematik gösterimi .....                                                                  | 51    |
| Şekil 4.5. Cıva tabanlı yüksek sıcaklık süperiletkenlerine ait birim hücrelerin şematik gösterimi.....                                | 52    |
| Şekil 4.6. Bi-tabanlı süperiletkene ait birim hücrenin şematik gösterimi .....                                                        | 54    |
| Şekil 5.1. Cam örneklerin sinterleme işlemi için uygulanan sıcaklık zaman değişimi.....                                               | 58    |
| Şekil 5.2. Herhangi bir malzemenin DSC eğrisi .....                                                                                   | 59    |
| Şekil 5.3. DSC grafiği üzerinde belirlenen değerlerin gösterimi .....                                                                 | 60    |
| Şekil 5. 4. Hall olayının oluşum şeması.....                                                                                          | 64    |
| Şekil 6. 1. $Bi_{1,9}V_{0,1}Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ kompozisyonundaki toz numunelere ait DSC eğrileri .....                        | 70    |

## Şekil

## Sayfa

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 6. 2. $\text{Bi}_{1,9}\text{V}_{0,1}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ kompozisyonundaki toz numunelerden elde edilen a- Takhor modeline göre $\ln(\beta)$ 'nin $1000/T_x$ 'e karşı grafiği, b- Augis-Bennett modeline göre $\ln(\beta/T_x - T_0)$ 'nin $1000/T_x$ 'e karşı grafiği, c-Kissinger modeline göre $\ln(\beta/T_x^2)$ 'nin $1000/T_x$ 'e karşı grafiği.....  | 72 |
| Şekil 6. 3. Toz numuneye ait $\ln[-\ln(1-x)]$ 'in $\ln(\beta)$ 'ya göre grafiği.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 73 |
| Şekil 6. 4. $\text{Bi}_{1,9}\text{V}_{0,1}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ kompozisyonundaki parça numuneye ait DSC eğrileri .....                                                                                                                                                                                                                                           | 73 |
| Şekil 6. 5. $\text{Bi}_{1,9}\text{V}_{0,1}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ kompozisyonundaki parça numunelerden elde edilen a- Takhor modeline göre $\ln(\beta)$ 'nin $1000/T_x$ 'e karşı grafiği, b- Augis-Bennett modeline göre $\ln(\beta/T_x - T_0)$ 'in $1000/T_x$ 'e karşı grafiği, c-Kissinger modeline göre $\ln(\beta/T_x^2)$ 'nin $1000/T_x$ 'e karşı grafiği..... | 75 |
| Şekil 6. 6. Parça numuneye ait $\ln[-\ln(1-x)]$ 'in $\ln(\beta)$ 'ya göre grafiği .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 76 |
| Şekil 6. 7. 10 K/dk ısıtma hızıyla alınan $\text{Bi}_{1,9}\text{V}_{0,1}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ kompozisyonundaki parça ve toz numunelerine ait TGA eğrileri .....                                                                                                                                                                                                  | 76 |
| Şekil 6. 8. $\text{Bi}_{1,7}\text{V}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ kompozisyonundaki toz numunelere ait DSC eğrileri .....                                                                                                                                                                                                                                           | 77 |
| Şekil 6. 9. $\text{Bi}_{1,7}\text{V}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ kompozisyonundaki toz numunelerden elde edilen a- Takhor modeline göre $\ln(\beta)$ 'nin $1000/T_x$ 'e karşı grafiği, b- Augis-Bennett modeline göre $\ln(\beta/T_x - T_0)$ 'in $1000/T_x$ 'e karşı grafiği, c-Kissinger modeline göre $\ln(\beta/T_x^2)$ 'nin $1000/T_x$ 'e karşı grafiği.....   | 79 |
| Şekil 6. 10. Toz numuneye ait $\ln[-\ln(1-x)]$ 'nin $\ln(\beta)$ 'ya göre grafiği.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 80 |
| Şekil 6. 11. $\text{Bi}_{1,7}\text{V}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ kompozisyonundaki parça numunelere ait DSC eğrileri .....                                                                                                                                                                                                                                        | 80 |

| Şekil                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | Sayfa |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Şekil 6. 12. $\text{Bi}_{1,7}\text{V}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ kompozisyonundaki parça numunelerden elde edilen a- Takhor modeline göre $\ln(\beta)$ 'nin $1000/T_x$ 'e karşı grafiği, b- Augis-Bennett modeline göre $\ln(\beta/T_x - T_0)$ 'ın $1000/T_x$ 'e karşı grafiği, c-Kissinger modeline göre $\ln(\beta/T_x^2)$ 'nin $1000/T_x$ 'e karşı grafiği..... | 82    |
| Şekil 6. 13. Parça numuneye ait $\ln[-\ln(1-x)]$ 'nın $\ln(\beta)$ 'ya göre grafiği .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 83    |
| Şekil 6. 14. 10 K/dk ısıtma hızıyla alınan $\text{Bi}_{1,7}\text{V}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ kompozisyonuna ait parça ve toz numunelerin TGA eğrileri .....                                                                                                                                                                                                      | 83    |
| Şekil 6. 15. $\text{Bi}_{1,5}\text{V}_{0,5}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ kompozisyonundaki toz numunelere ait DSC eğrileri .....                                                                                                                                                                                                                                           | 84    |
| Şekil 6. 16. $\text{Bi}_{1,7}\text{V}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ kompozisyonundaki toz numunelerden elde edilen a- Takhor modeline göre $\ln(\beta)$ 'nin $1000/T_x$ 'e karşı grafiği, b- Augis-Bennett modeline göre $\ln(\beta/T_x - T_0)$ 'ın $1000/T_x$ 'e karşı grafiği, c-Kissinger modeline göre $\ln(\beta/T_x^2)$ 'nin $1000/T_x$ 'e karşı grafiği.....   | 86    |
| Şekil 6. 17. Toz numuneye ait $\ln[-\ln(1-x)]$ 'in $\ln(\beta)$ 'ya göre grafiği .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 87    |
| Şekil 6. 18. $\text{Bi}_{1,5}\text{V}_{0,5}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ kompozisyonundaki parça numunelere ait DSC eğrileri .....                                                                                                                                                                                                                                         | 88    |
| Şekil 6. 19. $\text{Bi}_{1,5}\text{V}_{0,5}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ kompozisyonundaki parça numunelerden elde edilen a- Takhor modeline göre $\ln(\beta)$ 'nin $1000/T_x$ 'e karşı grafiği, b- Augis-Bennett modeline göre $\ln(\beta/T_x - T_0)$ 'ın $1000/T_x$ 'e karşı grafiği, c-Kissinger modeline göre $\ln(\beta/T_x^2)$ 'nin $1000/T_x$ 'e karşı grafiği..... | 89    |
| Şekil 6. 20. Parça numuneye ait $\ln[-\ln(1-x)]$ 'in $\ln(\beta)$ 'ya göre grafiği .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 90    |
| Şekil 6. 21. 10 K/dk ısıtma hızıyla alınan $\text{Bi}_{1,5}\text{V}_{0,5}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ kompozisyonuna ait parça ve toz numunelerin TGA eğrileri .....                                                                                                                                                                                                      | 91    |
| Şekil 6. 22. $\text{Bi}_{1,9}\text{V}_{0,1}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ numunesinin farklı manyetik alanlardaki direnç- sıcaklık eğrileri.....                                                                                                                                                                                                                            | 92    |

| Şekil                                                                                                                                                                                                                        | Sayfa |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Şekil 6. 23. $\text{Bi}_{1,9}\text{V}_{0,1}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ numunesinin farklı manyetik alanlardaki direnç- 1/sıcaklık eğrileri.....                                                   | 93    |
| Şekil 6. 24. $\text{Bi}_{1,9}\text{V}_{0,1}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ numunesinin aktivasyon enerji değerlerinin farklı manyetik alanlar ile değişimi .....                                      | 94    |
| Şekil 6. 25. $\text{Bi}_{1,9}\text{V}_{0,1}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ numunesinin a) 300-110 K, b) 110-76 K, c) 84-76 K sıcaklık aralığında uygulanan akım ile voltaj değerlerinin değişimi..... | 95    |
| Şekil 6. 26. $\text{Bi}_{1,7}\text{V}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ numunesinin farklı manyetik alanlardaki direnç- sıcaklık eğrileri.....                                                     | 96    |
| Şekil 6. 27. $\text{Bi}_{1,7}\text{V}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ numunesinin farklı manyetik alanlardaki direnç- 1/sıcaklık eğrileri.....                                                   | 97    |
| Şekil 6. 28. $\text{Bi}_{1,7}\text{V}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ numunesinin aktivasyon enerji değerlerinin farklı manyetik alanlarda değişimi.....                                         | 98    |
| Şekil 6. 29. $\text{Bi}_{1,7}\text{V}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ numunesinin a) 110 - 61 K, b) 81-61 K sıcaklık aralığında uygulanan akım ile voltaj değerlerinin değişimi .....            | 98    |
| Şekil 6. 30. $\text{Bi}_{1,5}\text{V}_{0,5}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ numunesinin farklı manyetik alanlardaki direnç- sıcaklık eğrileri.....                                                     | 100   |
| Şekil 6. 31. $\text{Bi}_{1,5}\text{V}_{0,5}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ numunesinin farklı manyetik alanlardaki direnç- 1/sıcaklık eğrileri.....                                                   | 100   |
| Şekil 6. 32. $\text{Bi}_{1,5}\text{V}_{0,5}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ numunesinin aktivasyon enerji değerlerinin farklı manyetik alanlarda değişimi.....                                         | 101   |
| Şekil 6. 33. $\text{Bi}_{1,5}\text{V}_{0,5}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ numunesinin a) 110 - 65 K, b) 85-65 K sıcaklık aralığında uygulanan akım ile voltaj değerlerinin değişimi .....            | 101   |
| Şekil 6. 34. $\text{Bi}_{1,7}\text{V}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ numunesinin farklı manyetik alanlarda taşıyıcı yoğunluğunun sıcaklıkla değişimi .....                                      | 102   |
| Şekil 6. 35. $\text{Bi}_{1,7}\text{V}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ numunesinin farklı manyetik alanlarda sıcaklığa bağlı olarak mobilitenin değişimi .....                                    | 103   |
| Şekil 6. 36. $\text{Bi}_{1,7}\text{V}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ numunesinin farklı manyetik alanlarda Hall katsayısının sıcaklığa bağlı olarak değişimi.....                               | 103   |

| <b>Şekil</b>                                                                                                                      | <b>Sayfa</b> |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| Şekil 6. 37. Isıl işlem görmemiş numunenin XRD deseni .....                                                                       | 109          |
| Şekil 6. 38. $\text{Bi}_{1,9}\text{V}_{0,1}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ numunesine ait XRD deseni ..... | 110          |
| Şekil 6. 39. $\text{Bi}_{1,7}\text{V}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ numunesine ait XRD deseni ..... | 112          |
| Şekil 6. 40. $\text{Bi}_{1,5}\text{V}_{0,5}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ numunesine ait XRD deseni ..... | 114          |
| Şekil 7. 1. Vanadyum katkı oranına göre direnç sıcaklık grafiğinin değişimi.....                                                  | 117          |
| Şekil 7. 2. Elde edilen amorf ve kristalli yapılara ait x-ışını kırınım desenleri.....                                            | 121          |

## RESİMLERİN LİSTESİ

| Resim                                                                                                                                                                                    | Sayfa |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Resim 6. 1. Hızlı soğutulmuş $\text{Bi}_{1,9}\text{V}_{0,1}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ kompozisyonundaki cam numunenin SEM fotoğrafı .....                    | 104   |
| Resim 6. 2. $\text{Bi}_{1,9}\text{V}_{0,1}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ kompozisyonundaki numunenin SEM fotoğrafları ( a- 2 000 büyütme, b- 6 000 büyütme)..... | 105   |
| Resim 6. 3. $\text{Bi}_{1,7}\text{V}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ kompozisyonundaki numunenin SEM fotoğrafları ( a- 2 000 büyütme, b- 6 000 büyütme)..... | 106   |
| Resim 6. 4. $\text{Bi}_{1,5}\text{V}_{0,5}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ kompozisyonundaki numunenin SEM fotoğrafları ( a- 2 000 büyütme, b- 6 000 büyütme)..... | 107   |

## SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

| Simgeler     | Açıklama                                                  |
|--------------|-----------------------------------------------------------|
| $A$          | Pik altındaki alan                                        |
| $A_x$        | Pik altındaki kısmi alan                                  |
| $\beta$      | Isıtma hızı                                               |
| $D$          | Difüzyon katsayısı                                        |
| $E_a$        | Aktivasyon enerjisi                                       |
| $g_n$        | Normal fazın serbest enerjisi                             |
| $g_s$        | Süperiletken fazın serbest enerjisi                       |
| $\Delta H$   | Entalpi                                                   |
| $H_a$        | Dışardan uygulanan manyetik alan                          |
| $H_{c1}$     | Alt kritik alan                                           |
| $H_{c2}$     | Üst kritik alan                                           |
| $H_0$        | $T \rightarrow 0$ 'a Karşılık gelen manyetik alan şiddeti |
| $n$          | $\text{cm}^3$ başına düşen atom sayısı, Avrami üsteli     |
| $n_s$        | Süper elektronların sayısı                                |
| $R$          | Gaz sabiti (8.314 J/mol.K)                                |
| $T_{bas}$    | Pik başlangıç sıcaklığı                                   |
| $T_{bit}$    | Pik bitiş sıcaklığı                                       |
| $T_x$        | Kısmi sıcaklık                                            |
| $T_c$        | Geçiş sıcaklığı veya kritik sıcaklık                      |
| $\lambda$    | Sızma derinliği                                           |
| $\lambda_0$  | Karakteristik sızma derinliği                             |
| $\xi$        | Koherens uzunluğu                                         |
| $\chi_{G-L}$ | Ginzburg-Landau sabiti                                    |

**Kısaltmalar****Açıklama****SANAEM**

Sarayköy Nükleer Araştırma ve Eğitim Merkezi

**ÇNAEM**

Çekmece Nükleer Araştırma ve Eğitim Merkezi

**DSC**

Diferansiyel tarama kalorimetresi

**TGA**

Termogravimetrik analiz

**XRD**

X-Işını toz kırınımı

**SEM**

Taramalı elektron mikroskobu

**TAFF**

Isıl destekli akı akışı

**JMAK**

Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov

## 1. GİRİŞ

Birçok metal alaşımının elektriksel dirençleri, yeteri kadar düşük sıcaklığa gelindiğinde sıfır olduğu görülür. Sıfır direnç değerine sahip malzeme (veya sonsuz iletkenlik) süperiletken olarak adlandırılır. Direncin kaybolduğu sıcaklığa, kritik sıcaklık veya geçiş sıcaklığı denilir ve  $T_c$  ile gösterilir.

Elektriksel direncin sıfır olması tek başına süperiletkenliği tanımlamada yeterli değildir. Ayrıca süperiletken malzeme mükemmel diyamanyetik özellik göstermelidir. Süperiletken malzeme dış manyetik alan içine yerleştirildiğinde, kritik sıcaklığın üstündeki sıcaklıklarda, manyetik alan çizgileri malzemenin içinden geçer. Süperiletkenin sıcaklığı  $T_c$ 'nin altına kadar soğutulduğunda ise, süperiletken duruma geçiş meydana gelir ve manyetik alan çizgilerinin içinden geçmesine izin vermeyip dışlarlar. Çünkü dışarıdan uygulanan manyetik alan süperiletken yüzeyinde bir akıma, bu akım da dış manyetik alana karşı koyacak manyetik alana neden olur. Bu olay Meissner olayı olarak adlandırılır. Süperiletken durumda malzemeye dış bir manyetik alan uygulandığında, alanın belli bir değerine kadar malzeme süperiletkenliğini korurken yeteri kadar güçlü bir manyetik alan süperiletkenliği yok eder ve normal direnç tekrar ortaya çıkar. Süperiletkenliği bozan ve sıcaklığın bir fonksiyonu olan bu alan kritik manyetik alan olarak adlandırılır ve  $H_c$  ile gösterilir.

Uzun yıllar süperiletken maddelerin aynı düzende süperiletkenlik gösterdiği düşünülüyordu. Fakat yapılan araştırmalar sonucunda manyetik alan içindeki davranışlarına göre I. ve II. tip olmak üzere iki cins süperiletkenliğin olduğu belirlendi. I. tip süperiletken, kritik manyetik alan değerine kadar manyetik alanı dışarlayarak tamamen diyamanyetik olur.  $H_c$ 'den büyük bir alan değerinde ise süperiletkenlik durum aniden ve tamamen ortadan kalkar. II. tip süperiletkenlerde ise, normal durumlarında genellikle yüksek elektrik öz direncine sahip olan alaşım veya geçiş metallere aittir. Ayrıca II. tip olarak adlandırılan süperiletkenlerde ise diyamanyetizmanın bozulmaya başladığı bu alanda direnç hemen oluşmadan önce ikinci bir manyetik alan değerine ulaşmak gerekir. Kusursuz diyamanyetizmanın bozulmaya başladığı ilk alan değerine alt kritik alan ( $H_{c1}$ ), normal durum direncinin

ortaya çıktığı alan değeri üst kritik alan ( $H_{c2}$ ) olarak adlandırılır. Bu kritik alan sıcaklığın fonksiyonudur. Fakat dışarıdan uygulanan alan, alt kritik alan ile üst kritik alan değerinin arasında bir değere sahipse, malzeme, birbirlerinden normal bölgelerle ayrılmış süperiletken bölgelerden oluşur.

Yüksek sıcaklık süperiletkenlerin çoğu seramik türündedir ve diğer elementlerin (Ba, Bi, Sr gibi) tabakaları arasına sıkıştırılmış oksijen atomları ve bakır düzlemleri ihtiva eder. Bu düzlemler, numune geçiş sıcaklığına kadar soğutulduğunda yapıdaki elektronların hareketi için ideal bir geçiş imkanı sağlar. Yüksek sıcaklık süperiletken numunelerin hazırlanmasında katıhal ve sol-jel metotlarının yanında cam seramik metodu kullanarak süperiletken malzeme üretmek mümkündür. Cam seramik metodu ile hazırlanan numuneler katıhal metodu ile hazırlanan seramik numunelerin, elektriksel ve mikro yapısal özelliklerine benzer davranış göstermektedir. Bi-Sr-Ca-Cu-O sistemi ve bu sisteme ilave edilen elementler kullanılarak birçok cam seramik süperiletken numune hazırlanmış ve analiz edilmiştir. Fakat bazı süperiletken numunelerin termodinamiğinin ve kristalleşme kinetiklerinin detaylı çalışmaları yapılmamıştır.

Bu çalışmada cam seramik metodu ile hazırlanan bizmut tabanlı süperiletkene farklı oranlarda vanadyum katkısı yapıldı, yapılan analizler sonucunda elde edilen bulgular değerlendirildi. Elde edilen bu numunelerin mikro yapıları, elektriksel özellikleri, termal özellikleri ve faz değişikliklerinin belirlenmesi için farklı teknikler kullanıldı. Bu analizlerde termal özelliklerin belirlenebilmesi için; diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC), termogravimetre analizi (TGA), elektriksel özellikleri için; Hall etkisi ölçüm sistemi, yapısal özellikleri için; taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve x-ışınları toz difraktometresi (XRD) cihazları kullanıldı.

Deneyisel çalışmalar, Sarayköy Nükleer Araştırma ve Eğitim Merkezi Laboratuvarları, Gazi Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü, Yarıiletken Teknolojileri İleri Araştırmalar Laboratuvarı, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Süperiletkenlik Laboratuvarı ve Atılım Üniversitesi Elektrik Elektronik Mühendisliği Laboratuvarı kullanılarak yapıldı.

## 2. SÜPERİLETKENLİĞİN TEORİSİ

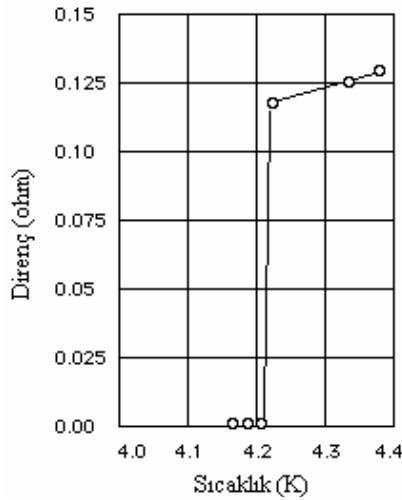
### 2.1. Süperiletkenliğin Keşfi

Süperiletkenliğin keşfi 1908 yılında Hollandalı Fizikçi Heike Kamerlingh Onnes'in helyumu 4,2 K'de sıvılaştırmasıyla başlamıştır. Daha sonraları bir grup araştırmacı yeni keşfedilmiş sıvı helyumu kullanarak oda sıcaklığında mükemmel iletkenlik gösteren altın (Au), bakır (Cu) ve platinyumun (Pt) davranışını araştırmaya başladılar. Düşük sıcaklıklarda bu metallerin direncinin belli bir değerde sabit kaldığını gözlediler. Metallerin bu davranışının safsızlıklardan kaynaklandığı düşünüldüğü için Onnes, deneylerinde saf olarak bulunması kolay olan cıvayı (Hg) kullanmaya karar verdi.

Onnes, sıcaklık azalırken cıva direncinin beklenen bir azalma gösterdiğini, fakat daha düşük sıcaklıklarda yani yaklaşık 4,2 K'de direncinin 0,8  $\Omega$ 'dan  $3 \times 10^{-6} \Omega$  gibi çok daha küçük bir değere düştüğünü ve bu düşmenin 0,01 K'lik bir sıcaklık aralığında olduğunu gözledi (Şekil 2.1). Bu olaya ismini veren dirençsizlik durumu süperiletkenlik olarak adlandırıldı. Onnes, yaşamı boyunca süperiletkenliği farklı açılardan inceledi ve süperiletkenlerin davranışlarının elektrik akımlarından, manyetik alanlardan ve sıcaklıktan etkilenebileceğini gösterdi. 1913 yılında da, bu alandaki çalışmalarından dolayı Nobel ödülü kazandı [1].

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

1951 yılında Ginzburg ve Landau tarafından süperiletken durum ve bu durumdaki düzen parametresinin teorisi verilmiştir. 1953 yılında ise Pippard, süperiletken ve



Şekil 2.1. Cıvanın elektriksel direncinin sıcaklığa bağlı değişimi [1]

normal faz bölgeleri arasındaki ara yüzey enerjisinin kaynağını açıklayacak bir uzunluk bulmuş ve bu uzunluğa “eşuyum uzunluğu” demiştir.

Süperiletkenliğin kuantum teorisinin temeli 1957’de Bardeen, Cooper ve Schriffer’in (BCS) makalelerinde açıklandı [2]. Ginzburg, Landau, Abrikosov ve Gorkov tarafından II. tip süperiletkenler teorisi ortaya atıldı. Daha sonra Kunzler ve arkadaşları  $Nb_3Sn$  alaşım tellerinde 100 KG’a yaklaşan manyetik alan değerlerinde çok şiddetli süper akımlar taşındığını ve geçiş sıcaklığının 23 K olduğunu buldular. Bu gözlem, süperiletken mıknatıs yapımının ticari olarak gelişmesine neden oldu.

1975’de metallerin yanısıra  $Ba(Pb,Bi)O_3$ ’ün 13 K’de süperiletkenlik göstermesi bütün dikkatleri seramik süperiletkenlere çekti. Aralık 1986’da IBM’in Zurich Laboratuvarında J.G. Bednorz ve K.A. Müller, 30 K’de La-Ba-Cu-O sisteminin süperiletken olduğunu belirttiler [3]. Bu üçlü sistemde, Ba yerine Sr kullanılması ile elde edilen  $(La-Sr)_2CuO_4$  bileşiğinin  $T_c$  sıcaklığının ise 40 K’e yükseldiği görüldü. Süperiletkenlik konusundaki en önemli keşif ise, CuO’in yitriyum ve baryumla alaşımlandırılmasıyla elde edilen bileşiğin  $T_c$  değerinin 90 K’e yükselmesidir. Geçiş sıcaklığının 77 K’in üzerine çıkması (sıvı azotun kaynama noktası) elektriğin ve transistörün keşfinden bu yana bilim dünyasında dikkatleri üzerine çeken en önemli olay olarak değerlendirilmiştir. Böylece, maliyeti yüksek sıvı helyumla sağlanan çok

düşük sıcaklıklar yerine, çok daha ucuz ve pratik yoldan elde edilen sıvı azotu kullanma imkanı doğmuştur. Wu ve arkadaşlarının  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (123 bileşiği) sisteminde geçiş sıcaklığını 93 K'de bulmasıyla sıvı azot engeli aşılmıştır [4].

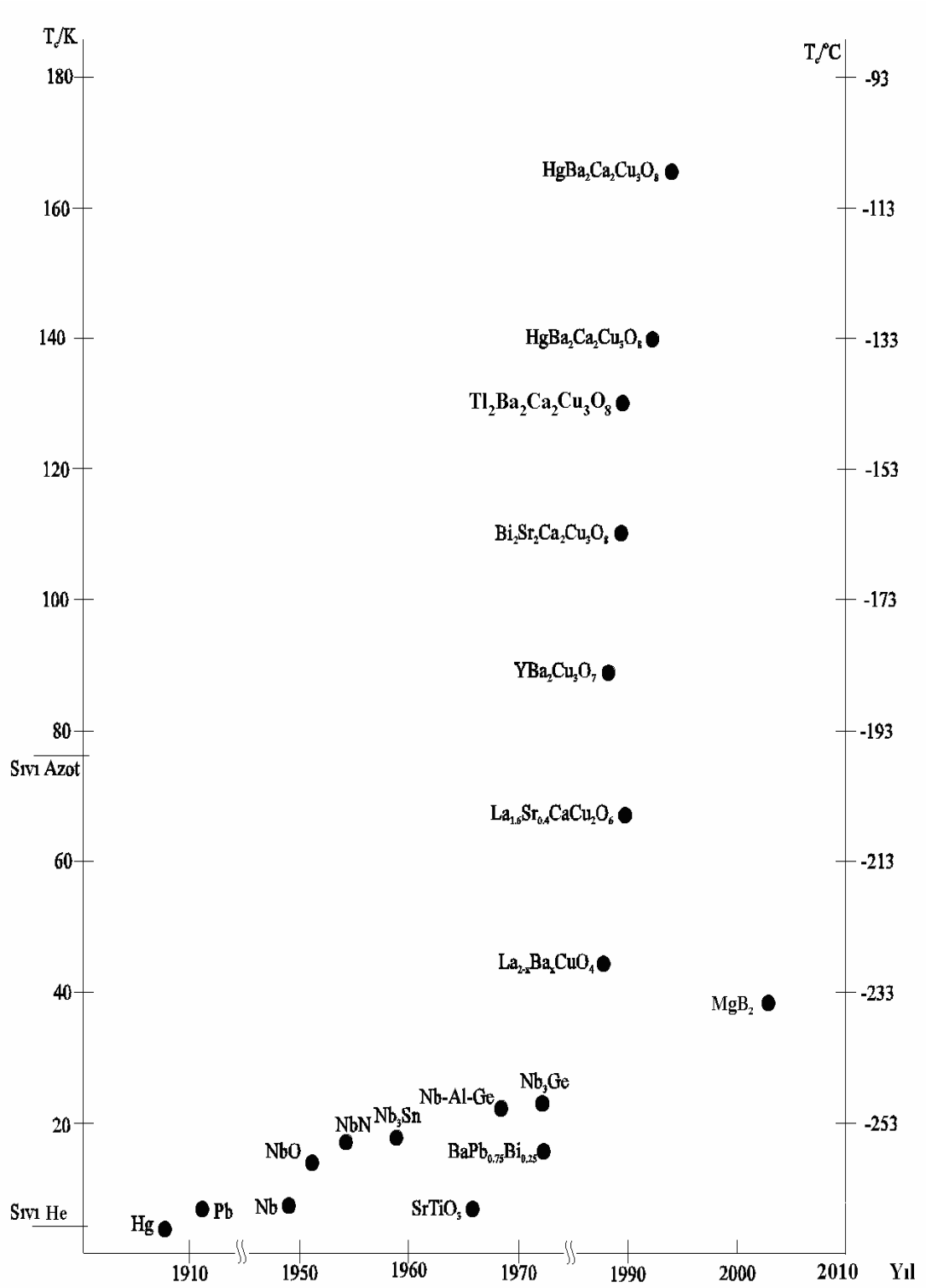
1988 yılının başında Tsukuba Laboratuvarında Maeda ve arkadaşları süperiletkenlik geçiş sıcaklığını Bi-Sr-Ca-Cu-O sisteminde 110 K olarak buldular [5]. Bundan kısa bir süre sonra Hazen ve arkadaşları Bi yerine Tl'u kullanarak Tl-Ba-Ca-Cu-O sisteminde geçiş sıcaklığını 125 K olarak saptadılar [6]. Literatüre geçen en yüksek geçiş sıcaklığı ise Gao ve arkadaşları tarafından Hg-Ba-Ca-Cu-O sisteminde 164 K olarak bulunmuştur [7]. 2001 Ocak ayında, Japonya'da düzenlenen bir sempozyumda Akimitsu'nun grubunca sunulan çalışmada, Magnezyum diboridin ( $\text{MgB}_2$ ) 39 K'de süperiletken olduğu anlaşıldı [8]. Bu keşif, uluslararası düzeyde çalışmaların yoğunlaşmasını sağladı. Şekil 2.2'de süperiletkenlik geçiş sıcaklığındaki gelişmeler yıllara göre verilmiştir.

Günümüzde süperiletkenlikle ilgili yapılan çalışmalar daha çok oksit süperiletkenler ve  $\text{MgB}_2$  üzerinde yoğunlaşmıştır. Süperiletkenlik konusunda yapılan bu çalışmaların hedefi, oda sıcaklığında süperiletkenlik kazanacak alaşımların geliştirilmesi ve bu malzemelerin yüksek elektrik akımı taşıyacak mekanik özelliklere sahip olarak üretilmesidir.

## 2.2. Süperiletkenlerin Özellikleri

Birçok element katı, sıvı ve gaz gibi farklı fazlarda bulunabileceği gibi hem normal iletken hem de süperiletken özelliği gösterebilir. Bu durumu belirleyen etken geçiş sıcaklığıdır. Madde, geçiş sıcaklığının üzerinde normal iletken, altında ise süperiletken hale gelir.

Basit anlamda süperiletkenlerin özellikleri, sıfır direnç, sonsuz iletim ve mükemmel diyamanyetizma olarak özetlenebilir. Bir süperiletkenin en önemli



Şekil 2.2. Süperiletkenlik geçiş sıcaklığının tarihi gelişimi

özelliklerinden birisi kritik sıcaklığın altında direncinin yok olması ve bu nedenden dolayı güç ve ısı kaybetmeksizin uzun süre doğru akım taşımasıdır. Süperiletken manyetik alan içine konulursa ve sıcaklık geçiş sıcaklığının altına kadar düşürülürse, numune manyetik alan çizgilerini dışarılar. Bu olaya Meissner olayı denir ve süperiletkenlik uygulamalarında kullanılan en basit metottur.

### 2.2.1. Elektromanyetik özellikleri

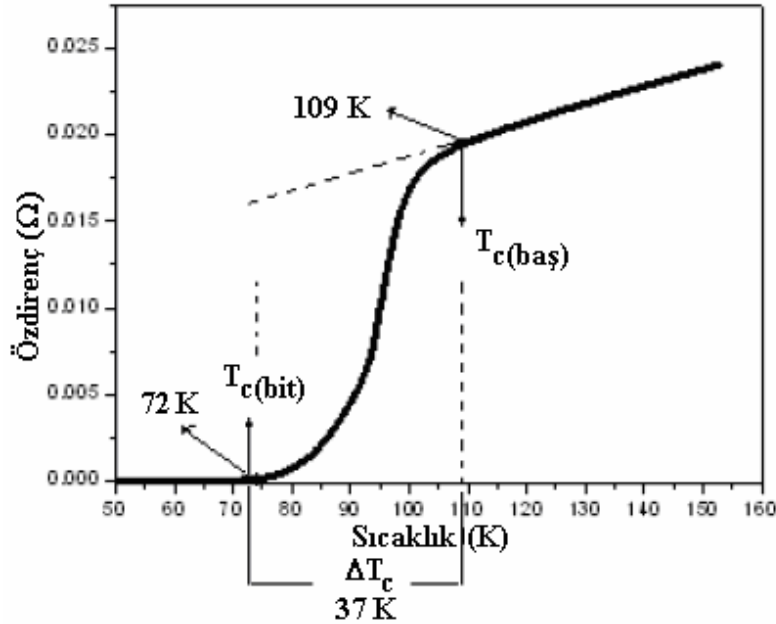
#### Sıfır direnç ve geçiş sıcaklığı

Bir metal veya alaşım soğutulduğunda elektriksel direnci azalır. Bir iletkende akım, içinde hareket eden iletkenlik elektronları tarafından taşınır. Elektronlar dalga yapısına sahiptir ve metal içinde ilerleyen bir elektron aynı doğrultuda ilerleyen düzlem dalga tarafından temsil edilir. Böylece elektronlar, kristal içinde momentum kaybetmeksizin serbestçe ilerleyebilirler. Kristal örgüde safsızlık atomları veya yapı kusurları varsa mükemmel periyodikliği bozar. Termal titreşimlerden dolayı iletkenlik elektronları bu ortamlarda ilerlerken elektriksel dirençleri artar. Sıcaklık azaldığında ise atomların termal titreşimleri azalır ve iletkenlik elektronları daha az sıklıkla saçılır. Bu nedenle bazı metal ve alaşımlar soğutulduklarında elektriksel dirençleri aynı şekilde azalır. Sıcaklık, mutlak sıfırın birkaç derece üzerine kadar düşürüldüğünde elektriksel direnç tamamen ortadan kaybolur. Metallerde çok küçük miktarlarda safsızlıklar içerdiği için geçiş sıcaklığı genellikle keskin değildir.

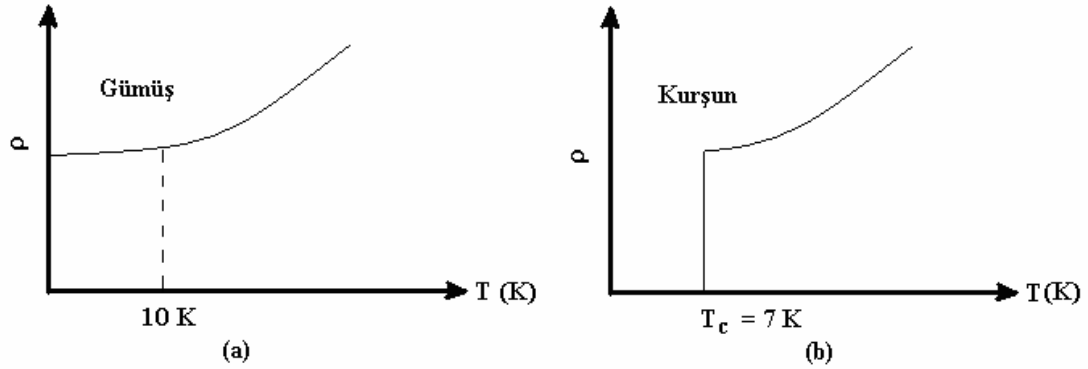
Süperiletkenlerde kritik sıcaklık, başlangıç sıcaklığı ( $T_{c(baş)}$ ) ve bitiş sıcaklığı ( $T_{c(bit)}$ ) olmak üzere iki şekilde belirtilir. Başlangıç sıcaklığı, direnç-sıcaklık eğrisinde doğrusallığın bozulduğu sıcaklık olarak tanımlanır. Bitiş sıcaklığı da (ya da kritik sıcaklık olarak da adlandırılabilir) direncin yaklaşık olarak sıfır olduğu değer olarak tanımlanır. Süperiletken bir malzemenin özelliğini belirleyen diğer bir nicelik ise  $\Delta T_c$  geçiş sıcaklık aralığıdır ( $\Delta T_c = T_{c(baş)} - T_{c(bit)}$ ). Saf bir örnekte bu aralığın dar olması beklenir. Şekil 2.3'te süperiletken bir malzemenin kritik sıcaklık nicelikleri gösterilmektedir.

Bakır, demir, sodyum gibi katkısız metaller çok düşük sıcaklıklara kadar soğutulsalar bile süperiletkenlik özelliğini göstermeyebilirler. Örneğin gümüşün özdirencinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi Şekil 2.4.a'da görülmektedir. Yaklaşık 10 K'in altındaki sıcaklıklarda özdirenç hemen hemen sıcaklıktan bağımsız ve sabit bir değerdedir. Oysa süperiletken özelliği gösteren kurşunun 7 K'de özdirencinin aniden sıfıra düştüğü, dolayısıyla da elektriksel iletkenliğinin sonsuz değerler aldığı görülür (Şekil 2.4.b).

Süperiletken olan kalay, kurşun, çinko gibi metallerin oda sıcaklığında iyi bir iletken olmadıkları, oda sıcaklığında iyi bir iletken olan altın, gümüş ve bakırın ise soğutulduklarında süperiletken özellik göstermediği gözlenmiştir. Buradan, normal iletken durum ile süperiletken durum davranışlarına neden olan fiziksel etkenlerin farklı olduğu ortaya çıkmaktadır [9].



Şekil 2.3. Süperiletken bir örnekte  $\Delta T_c$ ,  $T_{c(baş)}$ ,  $T_{c(bit)}$  niceliklerinin gösterimi



Şekil 2.4. (a) Oda sıcaklığında iyi bir iletken olan gümüş kalıcı bir özdirenç sahip, (b) 7 K’de süperiletken olan kurşunun sıcaklığa bağlı özdirenç eğrisi

#### Kritik akı yoğunluğu ve kritik manyetik alan

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

Dışarıdan uygulanan bir manyetik alan, süperiletken içinde dirençsiz bir yüzey akımı meydana getirir. Bu yüzey akımı, süperiletken içindeki akı yoğunluğunu yok edecek seviyede olur. Eğer uygulanan manyetik alan şiddeti arttırılırsa perdeleme akım değeri, kritik akım yoğunluğu değerine gelir ve numune süperiletken özelliğini kaybeder. Uygulanan manyetik alan yüzeyde belirli bir değere ulaştınca yüzeysel akım yoğunluğu da yüzeysel kritik akım değerine ulaşır. Metal dışındaki akı yoğunluğu her zaman  $\mu_0 H$ ’ye eşit olmasına rağmen içteki manyetik alanın kritik bir değeri olur. Buna kritik manyetik alan denir. Ayrıca süperiletkenlerin kritik alanı ölçüldüğünde sıcaklığa bağlı olduğu bulunmuştur. Bu bağıllık;

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

eşitliği ile verilir [9]. Bu eşitlikten görüleceği gibi, kritik alan değeri  $T = 0$  K’de maksimumdur. Burada  $H_c$ ; süperiletkenliğin ortadan kalkması için gerekli maksimum manyetik alandır.

### Meissner olayı

Bir maddenin manyetik olabilmesi için elektronların manyetik momentine bakılır. Elektronlar çekirdek etrafındaki yörüngelerde dolandıklarından, yörünge açısal momentumu ve aynı zamanda kendi eksenleri etrafında dolandıklarından dolayı da spin açısal momentumuna sahip olurlar. Serbest bir atomun manyetik momenti, spin açısal momentinden, yörünge açısal momentumundan ve uygulanan manyetik alan ile meydana gelen yörünge momentinden oluşur. Manyetik momentten söz edebilmek için elektron kabuğunun doldurulmamış olması gerekir. Elektron kabuğu dolu olduğunda atomun spin ve yörünge momentleri çiftleşerek sıfır olur. Isıl dengede çiftler bozulmadığından manyetik momentten söz edilemez.

Birim hacim başına manyetik moment “mıknatıslanma” olarak adlandırılır. Mıknatıslanmanın olması için madde atomunun çiftleşmemiş manyetik momentlere sahip olması gerekir. Mıknatıslanma sığası,

$$\sigma = \mu / m \quad (2.2)$$

$$\sigma = M / d \quad (2.3)$$

olarak verilir. Buradaki  $\mu$ ; manyetik moment,  $m$ ; kütle ve  $d$ ; maddenin yoğunluğudur. Manyetik alınganlığı,

$$\chi = M / H \quad (2.4)$$

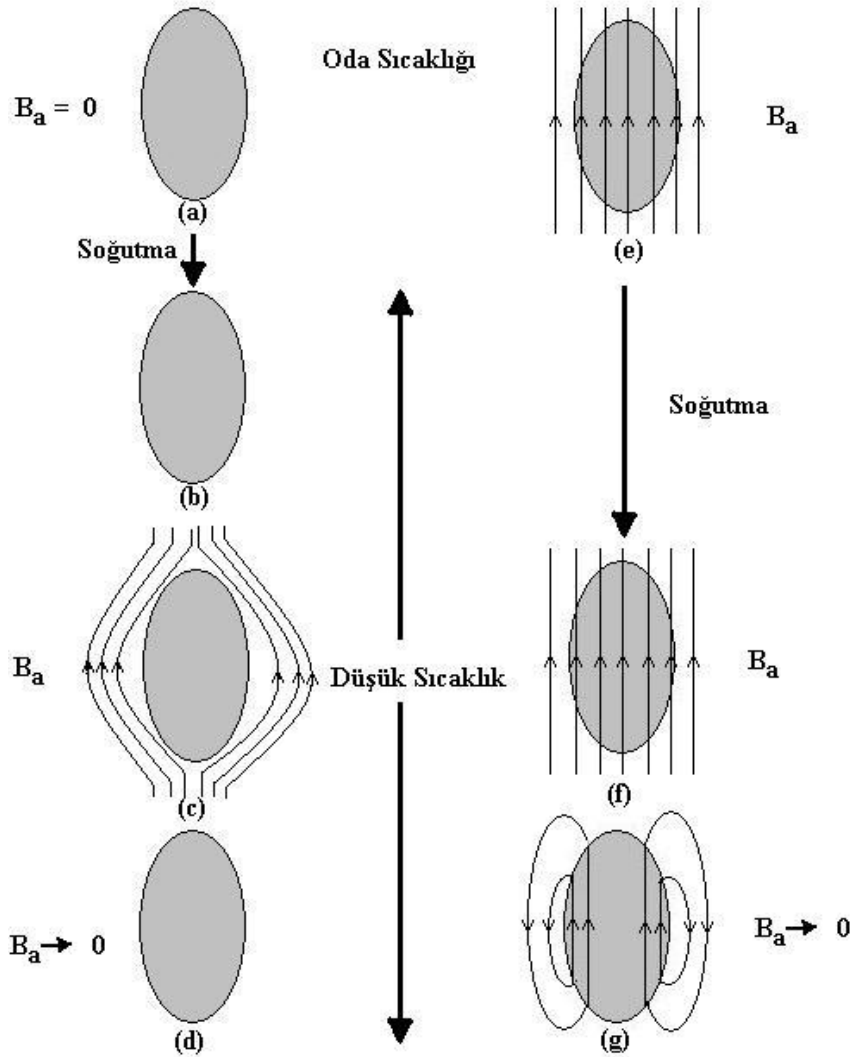
olur. Burada  $\chi$ ; birim kütle veya maddenin molüne bağlı bir büyüklüktür.

Manyetik alınganlığı ( $\chi$ ) pozitif olan maddelere “paramanyetik maddeler”, negatif olan maddelere ise “diyamanyetik maddeler” denir. Diyamanyetiklik, manyetik alan içindeki bir maddenin elektriksel yükleri nedeni ile maddenin içini manyetik alandan yalıtmasıdır. Bu nedenle, süperiletken bir maddenin kusursuz bir diyamanyetiklik özelliğini gösterdiğini söyleyebiliriz. Eğer bir maddeye dış manyetik alan ( $H_a$ ) uygulandığında içinden net bir manyetik akı geçmiyorsa böyle bir madde mükemmel diyamanyetik maddedir. Uygulanan alan sıfıra düşürülürse numune ilk haline (mıknatıslanmamış haline) geri döner (Şekil 2.5.a-d). Direncin yok olması manyetizasyona etki etmez ve akı değişimi değişmez kalır (Şekil 2.5.f). Uygulanan alan sıfıra düşürüldüğünde süperiletken metal içindeki manyetik akı yoğunluğu değişmez ve numune üzerinde bu akıyı muhafaza etmek için kalıcı kararlı akımlar meydana gelir ve bunun sonucunda numune kalıcı olarak mıknatıslanmış olur (Şekil 2.5.g).

Şekil 2.6.c ve Şekil 2.6.f’de aynı numunenin aynı sıcaklık şartlarında ve aynı manyetik alana tabi tutulmuş olmasına rağmen farklı manyetizasyona sahip oldukları görülmektedir. O halde bir süperiletkenin özdeş şartlarda gösterdiği manyetizasyon durumu sadece uygulanan dış şartlara bağlı değil, uygulanan sırasına da bağlıdır.

Süperiletkenliğin keşfinden 22 yıl sonrasına kadar manyetik alanın bir süperiletkene etkisi Şekil 2.5’de gösterilen davranışlar gibi olacağı kabul edildi. 1933 yılında Meissner ve Ochsenfeld kurşun ve kalay numunelerinin manyetik alan içinde iken dönüşüm sıcaklığının altına kadar soğutulduklarında dış bölgede manyetik akı dağılımının olduğunu ölçmüşlerdir. Deneylerinin sonucunda Şekil 2.5.f’deki gibi bir durumla karşılaşmayı beklerken, dönüşüm sıcaklığının düşmesiyle birlikte numune mükemmel diyamanyetik madde haline gelmiş ve Şekil 2.5.c’de olduğu gibi iç bölgedeki bütün akıyı yok ederek sıfır olmuştur. Sonuç olarak bir metal, süperiletken olduktan sonra hiçbir şekilde içinden manyetik akı geçişine izin vermez. Böylece süperiletken içinde manyetik alan daima;

$$B = H + 4\pi M \quad (2.5)$$



Şekil 2.5. Mükemmel iletkenin dış manyetik alandaki davranışı; (a)-(b) Numune manyetik alan yokken dirençsiz hale getiriliyor (c) Dirençsiz numune dış manyetik alan içine konuluyor (d) Dış manyetik alan kalkınca numune ilk halini alıyor (e)-(f) Numune manyetik alan içinde iken süperiletken haline getiriliyor (g) Dış manyetik alan kaldırıldığında süperiletken içinde manyetik alan kalıyor.

ve de

$$B = H + 4\pi M = 0 \quad (2.6)$$

olur.

Süperiletken malzeme zayıf bir manyetik alan içinde soğutulduğunda yüzeyde kalıcı bir akım oluşur ve içerdeki manyetik akıyı sıfır yapar (Şekil 2.6). Hatta malzeme manyetik alan içinde iken süperiletken haline getirilse bile manyetik alan akısı süperiletken içinden geçmez. Bu olaya Meissner olayı denir. Bir malzeme süperiletken olduktan sonra Şekil 2.6'da görüldüğü gibi içinden manyetik akı geçişine izin vermez.

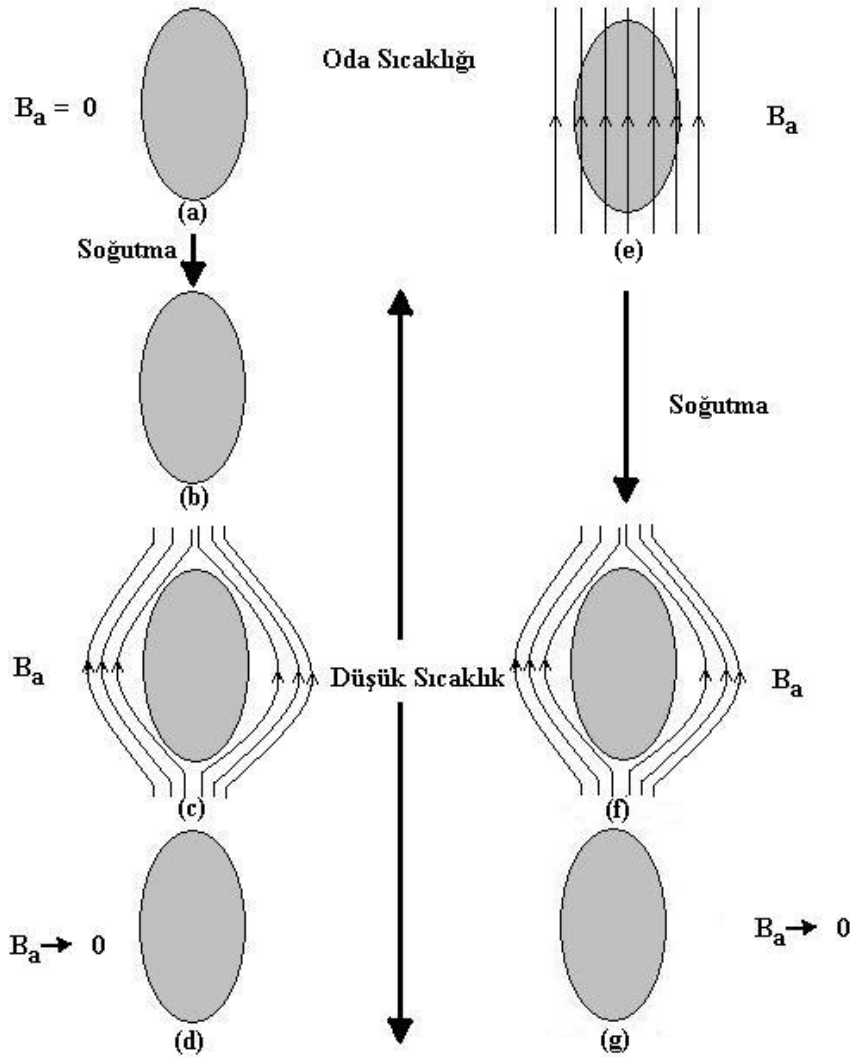
### 2.2.2. Süperiletkenlerin termodinamik özellikleri

Süperiletken durum ile normal durum arasındaki geçiş, sıvı ve gaz fazlar arasındaki geçiş gibi tersinir bir olaydır ve bu geçişin tersinir olması termodinamik açıdan incelenmesini mümkün kılar. Süperiletkenler geçiş sıcaklığının altına kadar soğutulduğunda entropi belirgin bir şekilde azalır. Entropideki bu azalma süperiletkenlik durumun normal durumdan daha düzenli olduğunu söyler [10].

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

#### Süperiletkenlerin serbest enerjisi

Bir iletken belli bir kritik sıcaklığın altına kadar soğutulursa süperiletken faza dönüşür. Bu durumda numunenin serbest enerjisi, normal durumdaki enerjisinden daha az olmalıdır. Aksi durumda numune normal fazda kalırdı. Manyetik alan yokken ( $H_a = 0$ ) belli bir  $T$  sıcaklığında süperiletken durumda bulunan numunenin serbest enerjisi  $g_s(T, 0)$  ve normal durumdaki aynı numunenin serbest enerjisi ise  $g_n(T, 0)$  olsun. Uzun bir çubuk boyunca  $H_a$  değerinde bir manyetik alan uygulandığında çubuğun  $I$  ile gösterilen manyetizasyondan dolayı birim hacim başına düşen serbest enerjisi aşağıda verilen eşitlikteki miktar kadar değişir.



Şekil 2.6. Süperiletkenin dış manyetik alandaki davranışı; (a)-(b) Numune manyetik alan yokken süperiletken hale getiriliyor. (c) Süperiletken numune dış manyetik alan içine konuluyor. (d) Dış manyetik alan kalkınca numune ilk halini alıyor. (e)-(f) Süperiletken maddenin dış bir manyetik alan içinde iken soğutularak süperiletken haline getiriliyor. (g) Dış manyetik alan kaldırıldığında süperiletken içinde manyetik alan kalmıyor

$$\Delta g(H_a) = -\mu_0 \int_0^{H_a} I dH_a \quad (2.7)$$

Numune süperiletken ise manyetik alanın uygulanması süperiletken maddenin içine sızan alanı sıfır yapacak değerde negatif bir manyetizasyon meydana getirir ve

uygulanan manyetik alanın numune içinde meydana getirdiği akı yoğunluğu tamamen yok edilir. Böylece,  $I = -H$  olur. Bundan dolayı da birim hacim başına düşen serbest enerji aşağıdaki değere yükselir.

$$g_s(T, H) = g_s(T, 0) + \mu_0 \int_0^{H_a} |I| dH_a \quad (2.8)$$

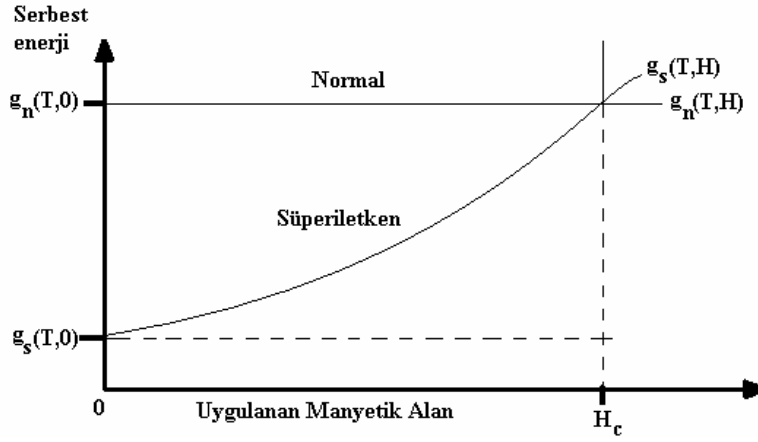
gerçekte  $I=H$  dır. Böylece manyetik alan serbest enerji yoğunluğunu,

$$g_s(T, H) = g_s(T, 0) + \mu_0 \frac{H_a^2}{2} \quad (2.9)$$

değerine yükseltir. Bu durum Şekil 2.7’de görülmektedir. Böylece süperiletken bir numuneye manyetik alan uygulandığında serbest enerjisi yeni manyetizasyon değerine uygun bir değere yükselir. Normal durumda numunenin manyetik olmamasından dolayı, uygulanan dış manyetik alan içinde iken meydana gelen manyetizasyon ihmal edilir. Sonuç olarak; süperiletkene manyetik alanın uygulanması serbest enerjisini yükseltmesine rağmen normal durumdaki malzemenin serbest enerjisini yükseltmez. Eğer manyetik alan şiddeti yeterince yükseltirilirse süperiletken fazın serbest enerjisi normal fazın serbest enerjisinin üzerine çıkacaktır. Bu durumda süperiletken numune kararsız hale gelecek ve normal duruma dönecektir. Bu dönüşüm  $g_s(T, H) > g_n(T, 0)$  olduğu zaman meydana gelecektir. Bu durumun gerçekleşmesi Eş. 2.9’dan,

$$\mu_0 \frac{H_a^2}{2} > [g_n(T, 0) - g_s(T, 0)] \quad (2.10)$$

şeklinde yazılır. Böylece, süperiletken bir numunenin süperiletken olarak kalabildiği maksimum bir manyetik alan şiddeti vardır. Bu alana daha önce bahsettiğimiz kritik manyetik alan ( $H_c$ ) denir ve aşağıdaki ifade ile verilir;



Şekil 2.7. Normal ve süperiletken fazlardaki numunenin Gibbs serbest enerjisine uygulanan manyetik alan etkisi [9]

$$H_c(T) = \left\{ \frac{2}{\mu_0} [g_n(T,0) - g_s(T,0)] \right\}^{1/2} \quad (2.11)$$

Kritik manyetik alanın şiddeti, süperiletken bir tele paralel manyetik alan uygulayarak telde direncin oluşturduğu  $H$  değerinin belirlenmesinden  $H_c$  kolayca ölçülebilir.

#### Süperiletken durumda entropi (S)

Normal durumda bulunan metalin serbest enerji yoğunluğu ( $g_n$ ) herhangi bir  $H_a$  şiddetindeki bir manyetik alandan bağımsız olmasına rağmen, manyetik alanın uygulanması ile süperiletken durumdaki metalin serbest enerji yoğunluğu ( $g_s$ )  $\frac{1}{2} \mu_0 H_a^2$ 'lik bir miktar ile artar. Kritik alan ( $H_c$ ), süperiletken durumun serbest enerjisini normal durumun üzerine çıkarmak için gerekli olan alan şiddetidir. Bu nedenler  $H_a$  şiddetli manyetik alan uygulamasında, normal ile süperiletken durumların serbest enerjileri farkı;

$$g_n - g_s(H_a) = \frac{1}{2} \mu_0 (H_c^2 - H_a^2) \quad (2.12)$$

şeklinde verilir. Manyetik bir cismin serbest enerjisi,

$$G = U + TS + pV - \mu_0 H_a M \quad (2.13)$$

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

$$dG = dU - TdS - SdT + pdV - \mu_0 H_a dM \quad (2.14)$$

şeklinde olur. Termodinamiğin birinci kanunundan iç enerjideki değişim

$$dU = TdS - pdV + \mu_0 H_a dM \quad (2.15)$$

şeklinde verildiğine göre,

$$dG = -SdT \quad (2.16)$$

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p, H_a} \quad (2.17)$$

olur. Birim hacim başına düşen entropi ise,

$$S = -\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_{p, H_a} \quad (2.18)$$

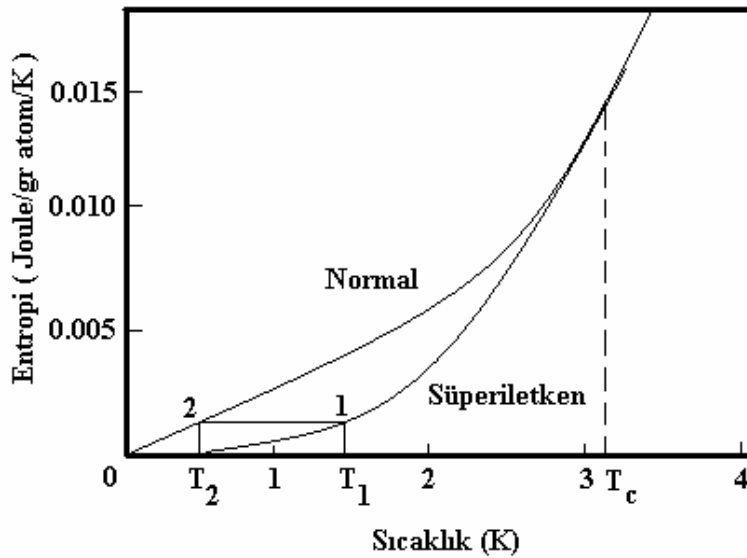
ile verilir. Bu ifade Eş. 2.12'de yerine yazılırsa  $H_a$ , T'ye bağlı olmadığından süperiletken metaller için,

$$S_n - S_s = -\mu_0 H_c \frac{dH_c}{dT} \quad (2.19)$$

ifadesi elde edilir. Kritik manyetik alan sıcaklıkla ters orantılıdır. Böylece  $\frac{dH_c}{dT}$  her zaman negatif olduğundan Eş. 2.19'un sağ tarafı her zaman pozitif olur. Bu nedenle, kritik manyetik alanın sıcaklığa bağlı değişimine termodinamik yasaları uygulandığında, süperiletken durumun entropisinin normal durumunkinden daha az olduğu sonucu çıkarılabilir. Diğer bir deyişle süperiletken durum, normal durumdan daha yüksek bir düzen derecesine sahiptir.

Kritik sıcaklık artarken,  $H_c$  kritik alanı sıfıra düşer. Böylece  $T_c$  sıcaklığında Eş. 2.19'da verilen süperiletken ve normal durumlar arasındaki entropi farkı sıfır olur (Şekil 2.8).

Eş. 2.19'dan  $T = 0$  K'de süperiletken ve normal durumların entropilerinin eşit olmasından dolayı  $\frac{dH_c}{dT}$  sıfıra eşit olmalıdır. Bu görüş deneysel gözlemlerle uyum içindedir [9].



Şekil 2.8. Süperiletken ve normal durumdaki kalayın entropi değişimi

### Süperiletkenlerin öz ısısı

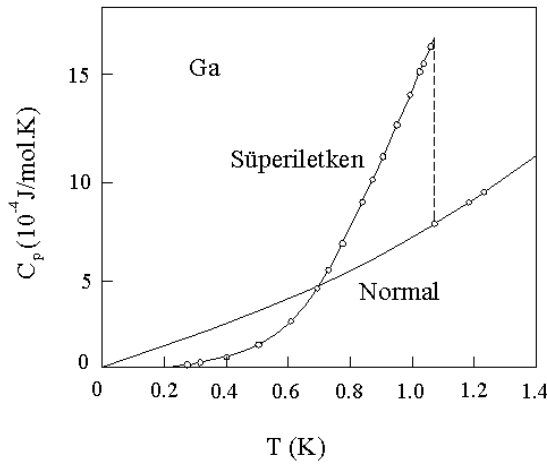
Süperiletkenlerin ısı özellikleri geniş olarak araştırılmış ve aynı metalin normal haldeki özellikleri ile karşılaştırılmıştır [10]. Normal haldeki bir metalin düşük sıcaklıklardaki öz ısısı ( $C_n$ ), sıcaklığa bağımlı olarak değişir. Süperiletken durumdaki elektronik öz ısısı ( $C_s$ ), kritik sıcaklığın altında büyük oranda değişime uğrar. Şekil 2.9'da I. tip bir süperiletken olan galyumun normal ve süperiletken halde iken, elektronik öz ısısının sıcaklıkla değişimi gösterilmektedir.

Maddenin kritik sıcaklık altındaki normal durum özgül ısısı, süperiletkenliği yok etmeye yetecek büyüklükte bir manyetik alan uygulayarak elde edilir. Daha sonra bu değer sıfır alandaki süperiletken durumla karşılaştırılabilir.

Normal bir metalin

$$C = C_{\text{örgü}} + C_{\text{el}} \quad (2.20)$$

olmak üzere iki tane öz ısı bileşeni vardır. Normal bir iletken süperiletken duruma geldiğinde örgünün özellikleri değişmez ve bu yüzden  $C_{\text{örgü}}$  normal durumda ve süperiletken durumda aynı olmalıdır. Bu nedenle normal ve süperiletken durumda öz



Şekil 2.9. Galyumun, süperiletken ( alan uygulanmadan ) ve normal halde iken (0,2 T lik alanda) elektronik öz ısısının sıcaklıkla değişimi

ısı arasındaki fark sadece elektronik öz ısıdaki bir değişimle artar. Süperiletkenliğe geçiş sıcaklığının altında süperiletkenlikte öz ısının normal durumdakinden daha büyük olduğu gerçeği, süperiletken durumdaki bir metalin bu bölge boyunca soğutulduğunda iletim elektronlarının entropisi sıcaklığa bağlı olarak normal durumdakinden daha hızlı bir şekilde azaldığını gösterir (Bkz. Şekil 2.8). Normal ve süperiletken metalin öz ısıdaki farklılığını anlamak için toplam öz ısının deneysel olarak ölçülen değerlerinden elektronik öz ısının değerlerine ulaşılabilir. Düşük sıcaklıklarda normal bir metal aşağıdaki öz ısı ifadesine sahiptir,

$$C_n = C_{\text{örgü}} + (C_{el})_n = \gamma T + A \left( \frac{T}{\theta} \right)^3 \quad (2.21)$$

burada A; sabit,  $\theta$ ; örgünün Debye sıcaklığı ve  $\gamma$ ; metalden metale değişen fermi yüzeyindeki elektron durum yoğunluğunu ölçen Sommerfeld sabitidir. Öz ısıya  $C_{\text{örgü}}$  katkısını belirlemek için “Eş 2.21” aşağıdaki gibi tekrar yazılabilir,

$$C_n / T = \left( \frac{A}{\theta^3} \right) T^2 + \gamma \quad (2.22)$$

böylece deneysel olarak  $C_n / T$  nin  $T^2$ ’ ye karşı çizilen grafiğin eğiminden  $A / \theta^3$  değeri, eksenini kestiği noktadan ise  $\gamma$  sabiti bulunur. Böylece normal fazdaki süperiletkenden yapılan ölçümler sonucunda, yani  $H_c$ ’den daha büyük manyetik alan uygulanmasıyla örgü öz ısı;

$$C_{\text{örgü}} = A(T / \theta^3) \quad (2.23)$$

belirlenebilir. Süperiletken ve normal fazın örgü öz ısıları aynı olduğundan, süperiletken durum öz ısı ile örgü öz ısının farkı  $(C_{el})_s$  değerini verir. Bu değer süperiletkenin öz ısı kapasitesine elektronik öz ısı katkısıdır.

Süperiletkenlerin öz ısılarını deneysel olarak doğru bir şekilde belirlemek düşük sıcaklıklar nedeniyle çok zordur. Buna rağmen dönüşüm sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda yapılan deneysel çalışmaların sonucunda süperiletken bir metalin öz ısının sıcaklıkla,

$$(C_{el})_s = ae^{-b/kT} \quad (2.24)$$

şeklinde değiştiği açıklanmıştır. Burada a ve b sabittir. Böyle üstel bir değişim, sıcaklık artarken elektronların taban durumlarının üzerindeki enerji aralığı kadar uyarıldığını gösterir. Böyle bir aralık genişliğince uyarılmış elektron sayısı sıcaklıkla üstel olarak değişecektir.

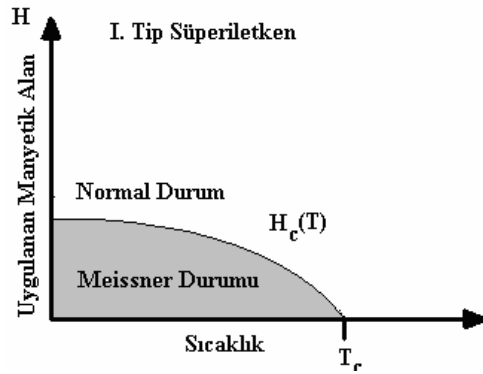
### 2.3. Süperiletkenlik Teorileri

#### 2.3.1. I. ve II. tip süperiletkenler

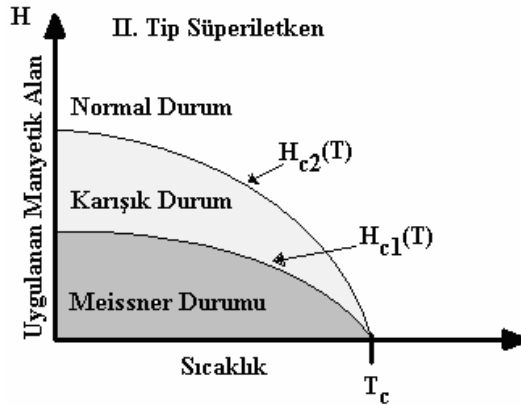
Uzun yıllar süperiletken maddelerin aynı düzende süperiletkenlik gösterdiği düşünüüyordu. Fakat yapılan araştırmalar sonucunda manyetik alan içindeki davranışlarına göre I. ve II. tip olmak üzere iki cins süperiletkenliğin olduğu belirlendi. Vanadyum ve niyobyum dışında süperiletken özelliğe sahip tüm metalik elementler I. tip, alaşımlardan oluşanlar ise II. tip süperiletkenler olarak adlandırılır.

I. tip süperiletken kritik manyetik alan ( $H_c$ ) değerine kadar manyetik alanı dışarılayarak tamamen diyamanyetik olur.  $H_c$ ' den büyük bir alan değerinde ise süperiletkenlik durum aniden ve tamamen ortadan kalkar (Şekil 2.10). II. tip süperiletkende ise, alt kritik alan ( $H_{c1}$ ) değerine kadar benzer şekilde davranır. Ancak  $H_{c1}$ 'den büyük alanlarda manyetik alan kısmen dışarılanır, fakat malzeme elektriksel olarak süperiletken olma özelliğini sürdürür. Oldukça yüksek bir üst kritik alan değerinden sonra manyetik alan malzeme içine girmeye başlar ve süperiletkenlik ortadan kalkar (Şekil 2.11). I. tip süperiletkenlerin  $H_c$  değerleri çok düşük olduğundan süperiletken mıknatıs yapımında kullanılmazlar. II. tip süperiletkenler

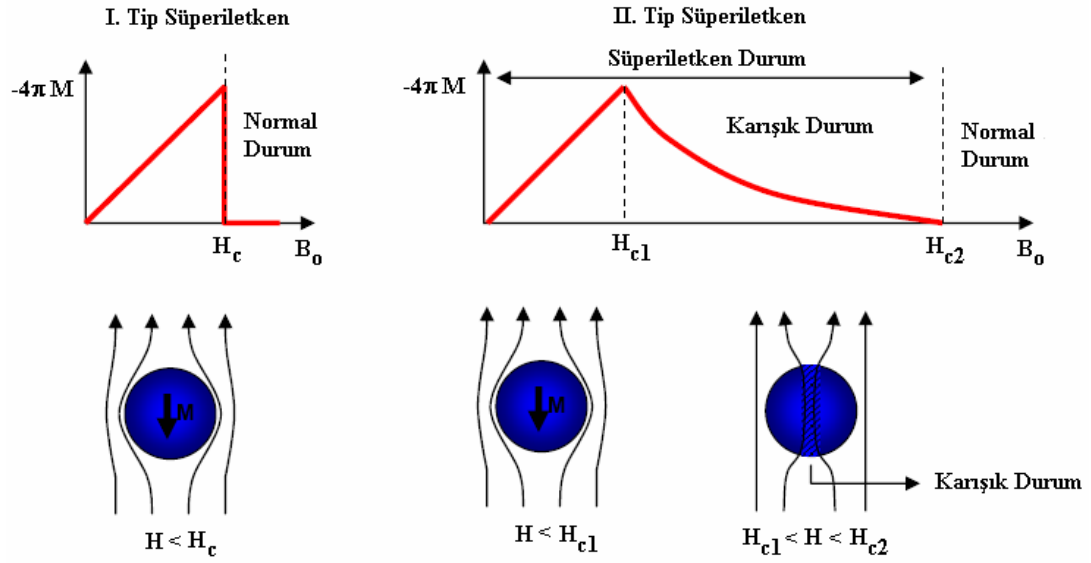
ise normal durumlarında genellikle yüksek elektrik özdirencine sahip olan alaşım veya geçiş metallere aittir. II. tip süperiletkende ortalama serbest yol küçükse eşuyum uzunluğuda küçük olur fakat sızma derinliği artar. II. tip süperiletkenlerde eşuyum uzunluğu sızma derinliğinden küçük olduğundan karışık durumlar oluşur.  $\xi < \lambda$  koşulu sağlandığında süperiletken ve normal bölgeler arasında ara yüzey enerjisi negatif olur. Diğer bir deyişle  $H_{c1}$ 'den büyük alan değerlerinde numune girdaplar oluşturarak enerjisini azaltır. Bu yüzden karışık durum (girdap durumu) kararlı durumdur. II. tip süperiletkenin  $H_{c1}$ 'den  $H_{c2}$ 'ye kadar olan bölge boyunca davranışı normal ve süperiletken bölgelerden oluşan karışık bir durum olup bu duruma ‘karışık durum’ denilmektedir (şekil 2.12). II. tip süperiletkenler yüksek üst kritik alan değerinden dolayı, yüksek akım taşıyabildikleri için süperiletken mıknatıs yapımında kullanılırlar.



şekil 2.10. I. Tip süperiletkenlere ait sıcaklık- manyetik alan faz diyagramı

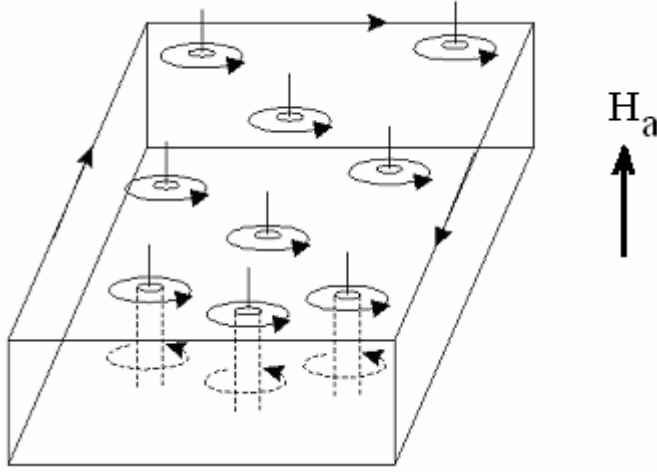


şekil 2.11. II. Tip süperiletkenlere ait sıcaklık- manyetik alan faz diyagramı



Şekil 2.12. I. ve II. tip süperiletkenlerin manyetik alan içindeki davranışı

Manyetik alanın numune içine girmeye başladığı durum, karışık durum olarak adlandırılır. Yüksek sıcaklık ve yüksek manyetik alan değerlerinde madde normal iletken durumunda, düşük sıcaklık ve düşük manyetik alan değerlerinde ise süperiletken durumda (Meissner durumu) bulunmaktadır. Meissner durumunda, numunenin yüzeyinde bulunan süper akımlar tarafından numunenin içine manyetik alanın girmesi engellenir. Uygulanan alan arttırıldığında üst kritik alan ( $H_{c2}$ ) değeri aşılacak ve bu durumda alan çizgileri süperiletken içine girmeye başlayacaktır fakat sürekli olarak nüfuz edemez. Deneysel gözlemlere göre bu durumda örnek, süperiletken bir hacim içinde yer alan ince çubuk şeklindeki tüplerden veya küçük dairesel bölgelerden oluşur (Şekil 2.13). Bunlar normal iletken durumundadırlar ve bu durumdaki küçük bölgelere fluksoid denir. Öyle ki bu tüplerin hepsi tek bir akı kuantumuna sahiptirler. Bu akı tüplerinin merkezindeki manyetik alan süperiletkenliği yok edebilecek kadar yüksektir. Çünkü bu akı tüpleri girdap gibi dönen süper akımlarla çevrilmiştir ve bunlar vorteks olarak adlandırılır. Süperiletken malzeme içerisindeki vorteksler, kendi aralarında etkileşim kuvveti oluşturarak farklı vorteks fazlarının oluşmasına neden olacaktırlar. Bu fazlar kendilerini bir örgü gibi oldukça düzgün sıralayarak vorteks kristallerini oluştururlar.



Şekil 2.13. Etrafında süperakımların dolaştığı normal fazdaki silindirler içeren karışık durumların şematik gösterimi

Sıcaklık arttırıldığında bu kristaller hareket etmeye başlayarak eriycekler ve bunun sonucunda vorteks sıvısı oluşturacaklardır. Bu olay, su içinde eriyen buz parçasına benzetilebilir. Eğer süperiletkende safsızlık ve örgü kusurları var ise bu bölgeler vorteksleri çekecek ve bu bölgeler yapı içerisinde rastgele yerlerde olduklarından dolayı vorteks kristalinin düzenli yapısını bozarak vorteks camlarının (düzensiz yapı) oluşmasına neden olacaktır. Bu bölgedeki vorteksler, karışık durumda bulunan süperiletkenden elektrik akımı geçirildiğinde önemli rol oynar. Bu durumda Lorentz kuvveti ile meydana gelen akım sonucunda bir manyetik alan doğar ve bu alan elektromotor kuvveti oluşturur. Oluşan bu kuvvetler elektron çiftlerine ve manyetik alana etki eder. Bu kuvvet sonucunda vorteksler, diğer kuvvetlerin onları çivilemesine fırsat vermeden hareket edeceklerdir. Bu vorteks hareketleri zamanla değişen manyetik alanla birleşecek ve değişen bu manyetik alanlar bir elektrik alan oluşturacaklardır. Bu elektrik alan elektronları harekete geçirmeye başlarsa bunun sonucunda akımda artış meydana gelmesi beklenirken bu durum gerçekleşmez. Çünkü oluşan voltaj, akım taşıyan elektron çiftlerinin yavaşlamasına neden olacak ve bunun sonucunda direnç meydana gelecektir.

Eğer vorteksler hareket ederlerse, bunun sonucunda süperiletken malzeme elektriksel bir dirence sahip olacak ve bu durum teknik uygulamalar için olumsuzluk

yaratacaktır. Fakat vorteksler bu duruma yol açmadan çivilenebilir. Böylece örgü içerisinde kusurlar yaratılarak vorteksler çivilenir ve bunun sonucunda çok yüksek kritik akım değerleri elde edilir. Örnek vermek gerekirse; bir vorteks kristalinde veya camda, akım çok yüksek olsa bile sıfır direnç elde edilebilmektedir.

### 2.3.2. Süperiletkenlerde eşuyum (koherens) uzunluğu ve sızma derinliği

Süperiletkenlerin özelliğini belirlemede kullanılan temel parametrelerden birisi de eşuyum uzunluğudur ( $\xi$ ). Eşuyum uzunluğu süperiletken içinde konuma bağlı manyetik alan olduğunda elektron yoğunluğunun yaklaşık olarak sabit kaldığı uzunluktur. Yani süperiletkenliğin oluşabileceği en küçük boyut veya elektron çiftlerinin bir arada bulunabileceği mesafe olarak tanımlanır.

Eşuyum uzunluğu konuma bağlı manyetik alanda önemli bir ölçüde değişmeyen enerji band aralığının da bir ölçüsüdür. Yani, normal ve süperiletken durum arasındaki ara tabakanın minimum genişliğidir. I. ve II. tip süperiletkenler için

$$\xi = (\xi_0 \rho)^{1/2} \quad (2.25)$$

limiti kullanılır. Bu denklemde  $\xi_0$  öz uyum uzunluğu olarak tanımlanır. I. tip süperiletkenlerin öz uyum uzunluğu,

$$\xi_0 = \frac{0,3 \ hV_f}{\pi E_g} \quad (2.26)$$

Pippard denklemi ile verilen II. tip süperiletkenlerin öz uyum uzunluğundan daha büyüktür [9]. II. tip süperiletkenlerde eş uyum uzunluğunun küçük olmasının nedeni elektron saçılmasıdır. Böylece eşuyum uzunluğu Eş. 2.27'de verilen ortalama serbest yola bağlı olur.

$$\frac{1}{\xi} = \frac{1}{\xi_0} + \frac{1}{\rho} \quad (2.27)$$

Burada  $\rho$ ; ortalama serbest yoldur.  $\rho \ll \xi_0$  limitinde  $\xi = \rho$  olur.

Süperiletkenlerin özelliğini belirlemede kullanılan temel parametrelerden birisi de sızma derinliğidir ( $\lambda$ ). Dışarıdan uygulanan manyetik alan süperiletkenin içine girdiğinde manyetik akı aniden sıfıra düşmez fakat üstel olarak azalır. Yani perdeleme akımı, içinden aktığı tabakanın kalınlığına eşit bir uzaklığa kadar azalarak devam eder ve sıfıra düşer. Bu uzaklığa “sızma derinliği” denir. Bu olay ilk olarak London kardeşler tarafından bulunmuştur. Analizleri ise Gorter ve Cosimir’in çift sıvı modeli ile başlamıştır. Bu modelde  $n_s$  süperiletkenlik elektronları ve  $n_n$  normal durum elektronlarını göstermek üzere toplam elektron yoğunluğu  $n = n_s + n_n$  ile ifade edilir. Sıcaklık 0’dan  $T_c$ ’ye doğru artarken  $n_s$ ,  $n$ ’den 0’a doğru bir azalma gösterir.  $T > T_c$  sıcaklığında süperiletken içinde toplam iletim elektronlarının sadece  $(n_s(T)/n)$ ’lik kısmı süper akım taşıyabilir.  $n_s(T)$ , süper iletimi oluşturan elektronların sayısıdır.. Sıcaklık  $T_c$ ’nin çok altına düşürüldüğünde  $n_s$  toplam değeri  $n$ ’ye yaklaşır. Teorik olarak sızma derinliği,

$$\lambda = \left( \frac{mc^2}{4\pi m_s e^2} \right)^{1/2} \quad (2.28)$$

ifadesi ile açıklanır. Burada  $n_s$ ; süperelektronların sayısı  $m_s$  ise süperelektronun kütlesidir.

Sızma derinliği, düşük sıcaklıklarda karakteristik  $\lambda_0$  değerine sahiptir. Sızma derinliğinin sıcaklıkla değişiminin aşağıdaki bağıntıya uyduğu bulunmuştur [9].

$$\lambda_{(T)} = \lambda_{(0)} \sqrt{1 - \left( \frac{T}{T_c} \right)^4} \quad (2.29)$$

Bir süperiletken metal içindeki sızma derinliği metalin saflığıyla ters orantılıdır. Örneğin, ağırlıkça % 3 In içeren kalay içindeki sızma derinliği, saf kalaydaki değerinin iki katıdır. Oksit süperiletkenlerde sızma derinliği 1200-1400 Å arasındadır

[11]. Bazı süperiletkenler için  $\lambda$  ve  $\xi$ 'nin  $T=0$  K'deki değerleri Çizelge 2.1'de verilmiştir [10].

Eşyuyum uzunluğu, sızma derinliğinden büyükse metal I. tip süperiletkendir. Pek çok metalik süperiletken bu sınıfa girmektedir. Diğer taraftan  $\lambda / \xi$  oranındaki bir artış, II. tip süperiletkenliği öne çıkarır. Bir metaldeki ortalama serbest yol, metale safsızlıklar katılarak küçültülebilir. Metale safsızlıklar eklendikçe sızma derinliği artar, eşyuyum uzunluğu azalır. Bu şekilde bir metale başka bir metal eklenerek süperiletkenin I. tipten II. tipe değişimi sağlanabilir. BiSrCaCuO oksit süperiletkeni için eşyuyum uzunluğunun 4,2 nm olduğu bulunmuştur [11]. Şekil 2.14'te normal bölge ile süperiletken bölge arasındaki sınırdaki eşyuyum uzunluğu ve sızma derinliğinin ölçüsü görülmektedir.

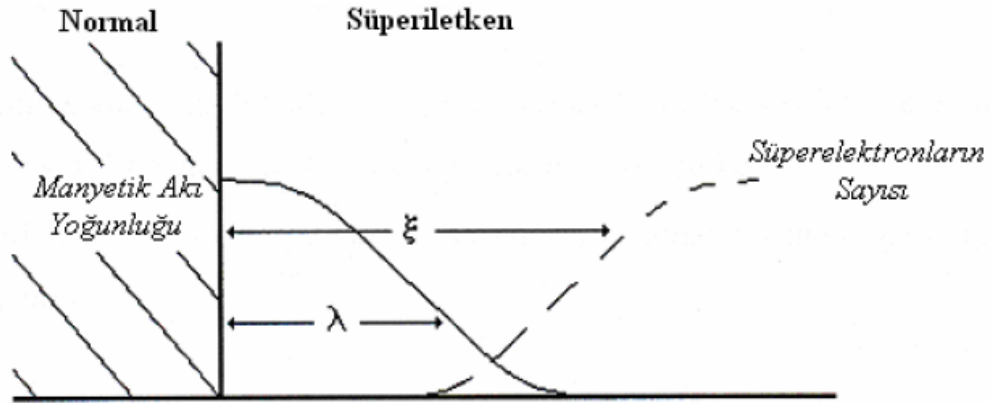
### 2.3.3. Ginzburg-Landau parametresi

Herhangi bir süperiletkende sızma derinliğinin, eşyuyum uzunluğuna oranına Ginzburg-Landau parametresi denir ve  $\chi_{G-L}$  ile gösterilir:

$$\chi_{G-L} = \frac{\lambda}{\xi} \quad (2.30)$$

Çizelge 2.1.  $T=0$  K'de bazı süperiletkenlerin  $\xi$  ve  $\lambda$  parametreleri

| Süperiletken | $\lambda$ ( $\times 10^{-6}$ cm) | $\xi$ ( $\times 10^{-6}$ cm) | $\lambda / \xi$ ( $\times 10^{-6}$ cm) |
|--------------|----------------------------------|------------------------------|----------------------------------------|
| Al           | 1,6                              | 160,0                        | 0,01                                   |
| Pb           | 3,7                              | 8,3                          | 0,45                                   |
| Nb           | 3,9                              | 3,8                          | 1,02                                   |
| Sn           | 3,4                              | 23,0                         | 0,16                                   |



Şekil 2.14. Normal bölge ile süperiletken bölge arasındaki sınırdaki eşuyum uzunluğu ve sızma derinliği

Bu parametre, süperiletkenlerin özelliklerini belirlediği için önemli bir parametredir ve süperiletken çeşitlerine göre değişik değerlere sahiptir.  $\chi_{G-L}$  değeri 0,707'den büyük veya küçük oluşuna göre I. veya II. tip süperiletkeni belirler. Yani  $\chi_{G-L} < 0,707$  ise süperiletken I. tiptir ve yüzey enerjisi pozitifdir, eğer  $\chi_{G-L} > 0,707$  ise süperiletken II. tiptir ve yüzey enerjisi negatiftir.

Safsızlık ihtiva eden bir süperiletkenin  $\chi_{G-L}$  sabiti, süperiletkenin normal fazda iken sahip olduğu öz direnci ile ilgilidir. Çünkü safsızlıklardan kaynaklanan elektron saçılmaları süperiletkenlerin eşuyum uzunluklarını azaltır. Böylece verilen bir metal için  $\chi_{G-L}$ , normal fazdaki öz dirençle artar.

Ginzburg- Landau parametresi  $\chi_{G-L}$ ,

$$\chi_{G-L} = \frac{\sqrt{2}}{2} (H_{c2} / H_c) \quad (2.31)$$

eşitliği ile belirlenir. Bu eşitlik, sadece manyetizasyonun tersinir olduğu durumlar için geçerlidir.

### 2.3.4. Bardeen, Cooper ve Schrieffer (BCS) teorisi

Bardeen, Cooper ve Schrieffer tarafından ortaya atılan mikroskopik teori, süperiletkenlerin sıfır direnç ve akı dışarlanması gibi belirgin özelliklerinin açıklanmasında başarılı olmuştur [12]. Nitel olarak, çarpışmalarla tek bir çiftin momentumunu azaltmak için, aynı anda diğer çiftlerin de momentumunu azaltmak gerekir. Diğerlerine dokunmadan tek bir Cooper çiftinin hızını değiştirmek mümkün değildir. Normal metallerde elektronları saçan kristal kusurlarının ve safsızlıkların Cooper çiftleri üzerinde etkisi yoktur. Saçılma olmaması halinde özdirenç sıfır, akım ise sonsuz olur. Cooper çiftinin hareketi boyunca örgüye enerji aktarımı olmadığından direnç sıfır olacaktır. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda, ısı olarak uyarılmış tek elektronlar Cooper çiftleri ile etkileşerek yasak enerji aralığını düşürürler.

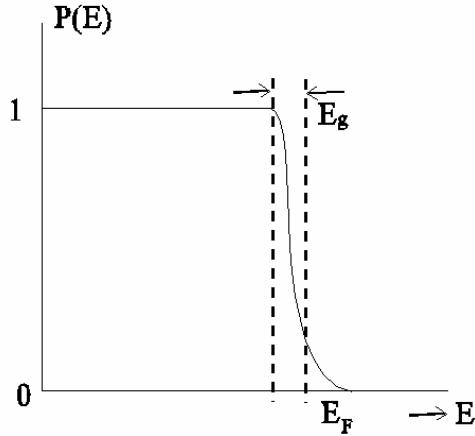
Bu teorinin sonuçları şu şekildedir:

- i. Elektronlar arasında çekici bir etkileşme ile oluşan ve taban durumda bulunan kristal süperiletken özelliktedir ve en alçak uyarılmış durumdan  $E_g$  enerjisi ile ayrılmıştır (Şekil 2.15).
- ii. BCS teorisinde taban durum, tüm elektronlar bağlı çiftler oluşturacak şekilde kurulur.
- iii. Süperiletkenliği karakterize eden sızma derinliği ve eşuyum uzunluğu bu teorinin sonucudur.
- iv.  $T=0$  K'de, enerji aralığı kritik sıcaklığa

$$E_g = 3,53 \, k_B T_c \quad (2.32)$$

şeklinde bağlıdır. Burada  $k_B T_c \cong 10^{-3}$  eV'dur. Dolayısıyla, büyük enerji aralığına sahip olan süperiletkenler, daha yüksek  $T_c$  değerine sahiptir. Bir süperiletkenin  $E_g$  enerji aralığı, Cooper çiftlerinden birisinin ayrılması için gereken enerji aralığını belirtir.

- v. Bir süperiletken halkadan geçen manyetik akı kuantumludur. Akı kuantumunun, London tarafından önerilen değerin yarısına eşit olduğu gösterilmiştir [13].



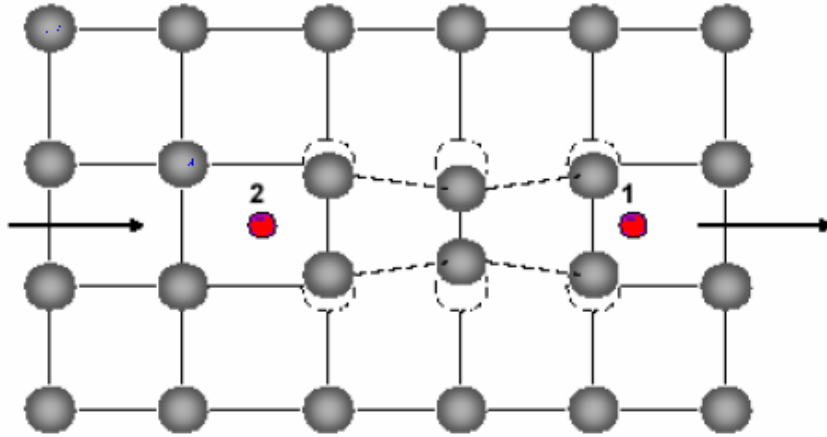
Şekil 2.15. Mutlak sıfır sıcaklığında, BCS taban durumu ile Fermi enerjisi ( $E_F$ ) arasındaki  $E_g$  kadarlık farkın gösterimi [10]

BCS teorisi, düşük sıcaklık süperiletkenlerin bir kısmında başarıyla uygulanmasına rağmen; yüksek  $T_c$  değerine sahip süperiletkenler için geçerli değildir. Çünkü elektron-fonon çiftlenimi arttığında, belirli bir aşamada kristal yapının daha kararlı ve daha sert bir yapıya dönüşmesi beklenir.

### 2.3.5. Cooper çiftlenimi

Süperiletken durumda iki elektron tek bir sistem oluşturacak şekilde çiftlenirler ve bu durumda hareketleri ortaktır [14]. Bu çiftlenme, ancak sisteme bağlanma enerjisine eşit miktarda enerji uygulayınca bozulabilir. Bu elektron çiftine Cooper çifti denir (Şekil 2.16). Normal durumda elektronlar Fermi-Dirac istatistiğine uyarlar fakat süperiletkenlik geçiş sıcaklığının altında oluşan Cooper çiftleri ise bozonlar gibi davranırlar ve bu nedenle Bose-Einstein istatistiğine uyarlar.

Süperiletken duruma geçiş, normal durumun kararsızlığı ile ortaya çıkan faz geçişidir. Daha önce belirtildiği gibi süperiletkenlik olayı, elektronlar arasında ortaya çıkan çekici bir etkileşmenin sonucudur. Kristal örgü içinde komşu iyonlar arasından geçen elektron, coulomb çekimi ile iyonlara doğru hareket edebilir. Bu çekim, elektron ve iyonlara yavaş hareket etmelerine neden olacak bir momentum kazandırır. Pozitif yük yoğunluğunun arttığı bu bölge, örgü boyunca momentum taşıyan bir dalga olarak yayılacaktır. Örgü içinde hareket eden bir elektron, atom



Şekil 2.16. İki elektron arasında örgü bozulmasından ortaya çıkan çekici etkileşme

merkezlerini çekerek pozitif yükün yoğun olduğu bir bölge oluşturur. İkinci bir elektron bu pozitif bölge tarafından çekilir ve uygun koşullardaki bu çekme kuvveti birinci elektronun itme kuvvetini yenecek kadar büyük olabilir. Buradaki net etki, pozitif iyon aracılığı ile iki elektron arasında çekici bir kuvvetin ortaya çıkmasıdır.

Bu durum “önde giden elektronun yarattığı örgü dalgasında, arkadan gelen elektron sörf yapmaktadır” şeklinde yorumlamaktadır. Daha genel olarak Cooper çiftini oluşturan neden, iki elektron arasındaki çekici bir elektron-örgü-elektron etkileşmesidir.

Bir süperiletkende aşırı akım olmaması halinde, Cooper çifti toplam momentumu ve spini sıfır olan bir sistem oluşturur. Cooper çifti toplam spini sıfır olduğundan bozonlar gibi davranırlar ve hepsi aynı kuantum durumunda bulunabilir. Bu  $1/2$  spinli fermiyonlar olan elektronların durumunun tersidir. Ancak Cooper çiftlerinin oluşumu rasgele bir olgu değildir ve süperiletken fazda yeterli sayıda Cooper çiftinin oluşması aşağıda verilen koşullara bağlıdır.

- i. Sıcaklıkla rastgele hareket eden fononların sayısının az olması için sıcaklık oldukça düşük olmalı,
- ii. Elektron ve fonon arasındaki etkileşim büyük olmalı,
- iii. Fermi düzeyi altındaki elektronların sayısı fazla olmalı,

- iv. İki elektron zıt spinlere sahip olmalı,
- v. Dış bir elektrik alan yokken, çiftin elektronları eşit fakat zıt yönlü lineer momentumlara sahip olmalıdır.

### 2.3.6. London teorisi

Süperiletkenlik konusundaki teorik çalışmalardan birisi de, 1934 yılında F. ve H. London kardeşler tarafından geliştirilen London teorisidir[15]. London kardeşler elektrodinamiğin yapısal denklemlerinden ohm kanununu Meissner olayını da içine alacak şekilde genişletmek için çalışmalar yapmışlardır. Temel çıkış noktası, klasik yüklü bir sıvının sürtünmesiz aktığı ve akımın girdapsız olduğudur. London kardeşler model olarak iki sıvı modelini kullanmışlardır. Normal sıvı direnç gösterirken süperiletken sıvı London eşitliklerine uyar. H. ve F. London bir süperiletkenin elektrodinamik özelliklerini türetmek için Eş. 2.33 ile verilen bağıntıyı Maxwell denklemlerine eklemişlerdir.

$$\vec{E} = 4\pi \frac{\lambda_L^2}{c^2} \frac{\partial \vec{J}}{\partial t} \quad (2.33)$$

$$\lambda_L = \left( \frac{mc^2}{4\pi n_s e^2} \right)^{1/2} \quad (2.34)$$

Burada  $\lambda_L$ ; London sızma derinliği,  $m$ ; elektronun kütlesi,  $n_s$ ; süperelektronların sayısıdır. Özdirenç olmadığı zaman sabit bir elektrik alanının varlığı durumunda serbest bir elektron için hareket denklemi;

$$m \frac{d\vec{V}}{dt} = -e \vec{E} \quad (2.35)$$

olarak verilir. Burada  $\vec{V}$ ; elektronun hızıdır.  $\vec{V}$  yerine,

$$\vec{V} = -\frac{\vec{J}}{n_s e} \quad (2.36)$$

ifadesi yazılırsa,

$$\vec{E} = \frac{m}{n_s e^2} \frac{d \vec{j}_s}{dt} \quad (2.37)$$

bağıntısı bulunur. Eş. 2.37 Maxwell denklemlerinde kullanılırsa,

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = \frac{m}{n_s e^2} \vec{\nabla} \times \frac{\partial \vec{J}}{\partial t} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (2.38)$$

bağıntısı bulunur. Eğer zamana göre değişim göz önüne alınmazsa,

$$\frac{mc}{n_s e^2} \vec{\nabla} \times \vec{J} + \vec{B} = 0 \quad (2.39)$$

denklemleri elde edilir. London denklemleri olarak bilinen bu bağıntıda  $\vec{B}$  manyetik alan vektör potansiyeli cinsinden yazılırsa,

$$\vec{J} = -\frac{c}{4\pi\lambda_L^2} \vec{A} \quad (2.40)$$

bağıntısı sağlanır. Eş. 2.40'ta  $\lambda_L$ 'nin tanımı kullanılarak zamana bağlı integrali alındığında,

$$\lambda_L^2 \vec{\nabla}^2 (\vec{B} - \vec{B}_0) = \vec{B} - \vec{B}_0 \quad (2.41)$$

bulunur. Burada  $\vec{B}_0 = \vec{B}(t=0)$  daki manyetik alan, Meissner olayı ile benzerlik kurabilmek için sıfır (0) seçilirse,

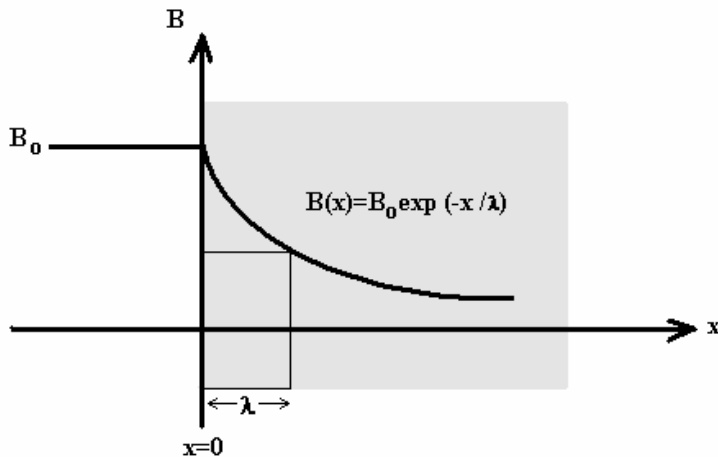
$$\lambda_L^2 \nabla^2 \vec{B} = \vec{B} \quad (2.42)$$

ifadesi bulunur. Bu denklemin Meissner olayını sağlaması için önerilecek çözüm,

$$\vec{B}(x) = \vec{B}(s) e^{(-x/\lambda_L)} \quad (2.43)$$

şeklindedir. Eş. 2.43'den görülebileceği gibi  $\vec{B}(s)$ ,  $x=0$  sınırındaki manyetik alandır. Eğer  $x=0$ 'dan  $(+x)$  bölgesini kaplayan bir süperiletkene  $(-x)$ ' den  $(+x)$ ' e yönelmiş bir manyetik alan uygulanırsa Eş. 2.43 manyetik alanın süperiletkene girebileceği bir bölge tanımlar (Şekil 2.17). London sızma derinliği normal durum için sonsuz olacağından  $x \leq 0$  için  $\vec{B}(x) = \vec{B}(s)$  olmalıdır.  $x > 0$  için ise  $\vec{B}(x)$ , üstel olarak azalacaktır.

London Teorisine dayanarak süperiletkenlik konusunda üç sonuç çıkarılmıştır.



Şekil 2.17. Süperiletken içine manyetik alanın sızması

- i. Akı süperiletkenden sadece hissedilebilir miktarda yüzeye yakın bir bölgede bulunur, tamamen dışarı çıkmaz. Bu yüzeyden olan uzaklığa “London sızma derinliği” denir ve  $\lambda_L$  ile gösterilir.
- ii. Sızma derinliği sıcaklığa bağlıdır, mutlak sıfırdaki sızma derinliği  $\lambda_{(0)}$  ise,

$$\lambda_{(0)} = \sqrt{\frac{m}{\mu_0 n_s e^2}} \quad (2.44)$$

$$\lambda_{(T)} = \lambda_{(0)} \sqrt{1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^4} \quad (2.45)$$

olur. Eş. 2.45’te görüldüğü gibi, sıcaklık mutlak sıfırdan itibaren arttırılırsa sızma derinliği artar. Sıcaklık kritik sıcaklığa eşit olduğunda sızma derinliği sonsuz olur. Çünkü süperiletken normal örneğe dönüşerek manyetik akıyı içine kabul eder.

iii. Diğer bir sonuç ise yüzey akımıdır. Yüzey akımı, süperiletkenin yüzeyine yakın yerlerde elektrik akısının var olmasıdır. Bu sonuç önemlidir, çünkü yüzey akımı süperiletkenin içindeki manyetik akıyı yok eder.

### 2.3.7. Isıl destekli akı akışı

Normal direncin değişimi, uygulanan manyetik alana göre çok küçüktür. Karışık durum bölgesinde elektriksel direnç eğrisinde iki tane bölüm mevcuttur.  $T_c^{\text{baş}}$ ’nin yanındaki küçük genlikli birinci bölge ve son bölgedir. Son bölge, uygulanan manyetik alana karşı daha az hassastır ve taneciklerin arasındaki zayıf bağlarla birleştirilmiştir [16,17].

Mutlak sıcaklıkta bozulmamış bağ potansiyelinin ( $U_o$ ),  $\kappa_\beta T$  ye oranı ( $U_o / \kappa_\beta T$ ) yüksek sıcaklık süperiletkenlerinde geleneksel süperiletkenlerinkine oranla oldukça küçüktür. Bunun bir nedeni, sıcaklığın alışılmış süperiletkenlerde daha yüksek olmasıdır. Diğer nedeni ise, eşyuum uzunluğuna bağlı olması gereken bir hacimle

yoğunlaşma enerjisinin çarpımıyla belirlenmesidir. Bu uzunluk yüksek sıcaklık süperiletkenlerinde daha kısa olduğu için  $U_o$  daha küçüktür. Bu yüzden akı sürüklenmesi küçük bir etki olmadığı için bazen dev akı sürüklenmesi olayından bahsedilir.

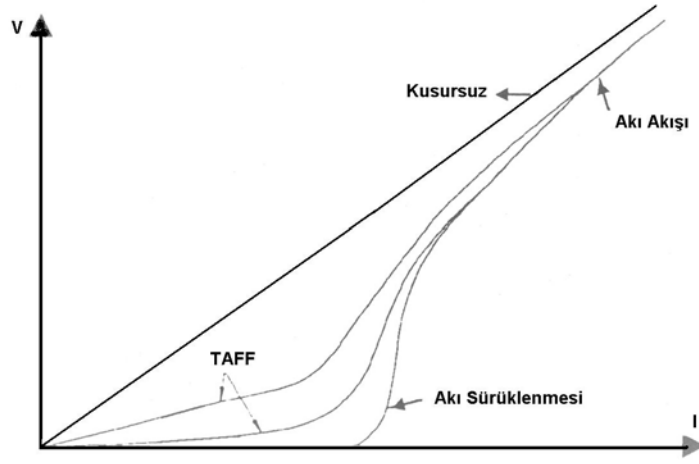
Sürücü kuvvetin pinning (çivileme) kuvvetine hemen hemen eşit olduğu durumda meydana gelen olay akı sürüklenmesidir. Ancak pinning engeli düşük ve sıcaklık bu engeli aşabilecek kadar yüksek ise bu olay küçük sürücü kuvvet bölgesinde gözlenebilir. Akı sürüklenmesini  $J_c \gg J$  için oluşan bu etkiden ayırt etmek için ısı olarak uyarılmış akı akışı (Thermally Activated Flux Flow:TAFF) olarak adlandırılır. TAFF yalnız potansiyel engelinin düşük olduğu durumda gözlenebilir ve

$$\rho \approx \rho_0 \exp\left(-U/\kappa_\beta T\right) \quad (2.46)$$

şeklinde ifade edilir. Buradaki  $\kappa_\beta$ ; Boltzmann sabiti ve  $U$  ise akı-akış bağıntısı aktivasyon enerjisi;

$$U = U_0 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^m B^{-\beta} \quad (2.47)$$

şeklinde tanımlanır. Burada  $m$  ve  $\beta$  sabit değerlerdir. Manyetik alandaki numunenin direnç geçişleri, ısı aktivasyon akı hareketini ifade eder. Aktivasyon enerjisini bulmak için, malzemenin elektriksel direncinin süper lineer bölgesinde en küçük kareler yöntemi kullanılarak bulunur. Şekil 2.18'de TAFF modeline göre akı sürüklenmesi görülmektedir.



Şekil 2.18. TAFF modeline göre akı sürüklenmesi

### 3. CAM-SERAMİK MALZEMELERİN ÖZELLİKLERİ

Cam-seramik malzemeler, kristalleşmeye uygun camların çekirdeklenme ve kristal büyütme aşamalarından oluşan kontrollü kristalleşmesi ile üretilen malzemelerdir. Isıl işlemin ve camı oluşturan bileşim koşullarının uygun olarak seçilmesi ile amorf olarak üretilen camın mikro yapısında ince taneli ve düzenli dağılmış kristaller içeren gözeneksiz malzemelerin üretimi mümkündür. Bu nedenle farklı mühendislik uygulamaları için geliştirilmiş birçok cam-seramik ürün vardır. Cam-seramikler, camlardan daha yüksek mekanik mukavemete ve darbe direncine, daha yüksek ateşe dayanma özelliğine ve daha düşük ısıl genleşme katsayısına sahip olabilen çok kristalli malzemelerdir [18].

Genel olarak seramik malzemeler metallere oranla, yüksek sıcaklıklarda kimyasal etkilere ve aşınmaya karşı daha dayanıklı ve kullanım alanlarına göre metal parçalardan daha düşük yoğunluğa sahiptir. Bu avantajlarına karşın geleneksel seramik malzemelerin tokluk ve sürekliliklerinin düşük olması, kullanım amaç ve alanlarını sınırlamaktadır. Bu durumu düzeltmek için, seramik malzemelerde mikroyapının geliştirilmesi ile mekanik özelliklerin iyileştirilmesi yoluna gidilmektedir. Mekanik özellikleri iyileştirilmiş ve endüstriyel uygulamada metallerin yerine kullanılmaya yönelik ileri teknoloji seramikleri içerisinde en önemli grup cam-seramik malzemelerdir. Kullanım amacına göre geliştirilen cam-seramikler çoğunlukla saf malzemelerin karıştırılmasıyla üretilmekle beraber, doğal kayalardan (bazalt) ve metalürjik atıklardan da (cüruf, uçucu kül) üretilmektedir [19-22].

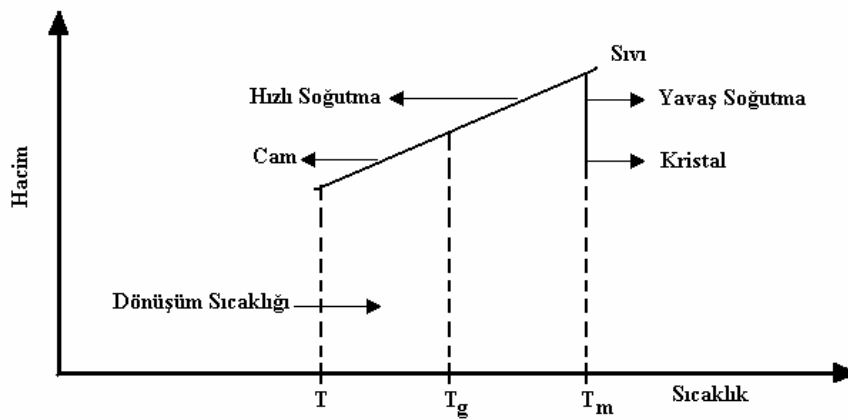
#### 3.1. Camların Oluşumu ve Yapısı

Cam oluşmasında kritik faktör soğuma hızıdır. Bu faktör doğrudan malzemenin kinetik karakteristiklerine etki eder ve hemen hemen bütün sıvıların soğutulması ile cam oluşur, eğer soğutma yavaş olursa kristalleşme meydana gelir. Kristalleşmiş yapılardaki düzenli olan atomlar arası bağlar, cam durumunda bağların eğilmesiyle kırılarak periyodiklik bozulur ve rasgele bir yapı oluşur. Bu malzemeler inorganik

olduğu gibi organik de olabilmektedir ve yarı kararlı oldukları için serbest enerjileri, kristalleştiklerinde sahip olacakları serbest enerjiden daha büyüktür. Şekil 3.1’de cam oluşumu için sıcaklık hacim ilişkisi gösterilmektedir. Burada  $T_g$ ; cam geçiş sıcaklığı ve  $T_m$ ; erime sıcaklığıdır [24].

Camların atomik düzen yapısı kristal yapıdaki gibi 10 nm’den büyük olmadığından ve rastgele yerleşmiş düzende olduklarından x-ışınları kırınım deseni incelendiğinde  $2\theta = 30^\circ$  civarında geniş bir tepe verirler. Camın şeffaflığı ise tamamen tanecik sınırlarının olmamasından kaynaklanmaktadır. Eğer camlara kontrollü bir şekilde ısıtılma işlemi uygulanırsa ilk önce çekirdeklenme başlayacak ve ısıtılma süresinin veya sıcaklığın artması sonucu kristalleşme meydana gelecektir. Bu şekilde elde edilen malzemeye cam-seramik adı verilir.

Cam oluşmasında önemli faktörlerden birisi viskozitedir. Camların erimesi, oluşması ve tavlama gibi işlemlerde viskozitenin önemi büyüktür. Cam oluşum esnasında kullanılan metoda göre gözlenen viskozitenin  $10^3$ – $10^8$  Poise arasında olduğu belirlenmiştir [23]. Cam oluşmasına etki eden diğer bir faktör ise camın kinetik karakteristikleri üzerine etki eden soğutma hızıdır. Sıvıların eriyik durumundan soğutulması hızlı olursa camsı yapı, yavaş olursa kristalleşme meydana gelir.



Şekil 3.1. Cam oluşumunda sıcaklık-hacim ilişkisi

### 3.2. Camlarda Kristalleşme

Camlar kristalleşmemiş katılardır ve kararlı durumlarına (kristalleşmiş durum) karşılık gelen enerjiden daha büyük serbest enerjiye sahiptirler [23]. Bu nedenle termodinamik açıdan daha düşük enerji seviyesinde olma eğilimindedirler. Fakat kinetik olarak yüksek viskoziteye sahip olduklarından yarı kararlılırlar. Eğer uygun ortam oluşturulursa kristalleşirler. Camların kristal faza dönüşümü atomlar arasındaki bağların kırılmasını gerektirir. Bu olay dışarıdan verilecek termal dalgalanmalarla olur. Bu işlem sırasında, malzemenin cam-seramiğe dönüşümü süresince hacminde ve boyutunda değişimler olacağından, kristalleşme sürecinin kontrollü yapılması oldukça önemlidir.

Kristalleşme, küçük mesafede iyi düzenlenmemiş sıvı yapıdan daha düzenli yapıya geçiş için yapılan işlemlerdir. Belli bir basınç altında sıvıdan katıya geçiş sabit sıcaklıkta olur ve bu sıcaklık cam için donma noktası olarak adlandırılır. Kristalleşme işlemi sırasında yapılan gözlemler dönüşümün ana faz ile eş zamanlı olarak meydana gelmediğini de göstermiştir. Kristal büyümesi ilk olarak çekirdekler üzerinde ve küçük kristallerde meydana gelir. Çekirdeklenme, sıvı fazda bulunan atomik düzenden daha uzun mesafeli düzenli bölgelerin oluşumunu kapsar. Materyalin, içerdiği faz değişiminin yapısına bağlı olarak çekirdeklenme; homojen ve heterojen olmak üzere ikiye ayrılır [25].

#### 3.2.1. Homojen çekirdeklenme

Ana fazın bütün hacim elemanları kimyasal ve yapısal olarak özdeş olduğunda homojen çekirdeklenme gerçekleşir. Bu nedenle camın herhangi bir yerinin çekirdeklenme ihtimali istatistiki olarak eşittir ve düzgün olarak meydana gelebilir. Homojen çekirdeklenmede kristaller ilk olarak küçük embriyolar üzerinde büyürler. Sıvı fazın yapısındaki dalgalanmalardan dolayı meydana gelen embriyolardaki homojen çekirdeklenmeyi yabancı parçacıkların dışarlanma probleminden dolayı gözlemlemek zordur. Ana faz içinde yeni bir faz oluşması için sistemin serbest enerjisinde artış olmalıdır. Çekirdeklenme esnasında meydana gelecek serbest enerji

değişimine farklı iki katkı vardır. Birincisi, embriyo içindeki atomların dizilişi diğerlerinden daha iyi olacağından serbest enerjide bir azalma olmasıdır. Diğer ise, ana faz ve embriyo arasında sınırın veya yüzeyin oluşması, yani ara yüzey enerjisinden dolayı serbest enerjideki kazancın sonucudur.

### **3.2.2. Heterojen çekirdeklenme**

Bir malzemede homojen çekirdeklenme düzgün olarak ortaya çıkmasına rağmen malzemenin çoğu safsızlıklar, tanecik sınırları, dislokasyonlar ve boşluklar gibi çok sayıda yapı bozuklukları içeriyorsa böyle malzemelerde heterojen çekirdeklenme ortaya çıkar. Genel olarak kusur merkezinde, tercihli yerlerde ortaya çıkan ve homojen olmayan bu çekirdeklenmeye heterojen çekirdeklenme denir. Bu tip çekirdeklenme daha çok camların dış yüzeylerinde meydana gelmekle birlikte yüzey tabakalarının içinde de ortaya çıkabilmektedir. Heterojen çekirdeklenme kolay meydana gelebilmektedir. Cam oluşumunda iç çekirdeklenmenin yoğunluğunu artırabilmek için eriyik içine çekirdeklenmeye katkıda bulunan katalizör eklenebilir. Bunun da istenilen kristalleşme derecesine sahip cam-seramik malzemenin elde edilmesinde önemli etkisi vardır.

## **3.3. Cam-Seramiklerin Üretimi**

Camlar uygun şartlarda termal işlemlere tabi tutulursa önce çekirdeklenme başlar, zamanın ve sıcaklığın arttırılmasıyla kristal faz oluşur. Bu durumda oluşan materyal cam-seramik olarak adlandırılır. Cam-seramiklerin tane yapıları çok incedir ve kristal büyüklükleri çekirdeklenme yoğunluğuna bağlıdır. Cam-seramik malzemenin x-ışını deseni ile yapılan analiz sonucunda camlardan farklı olarak keskin ve şiddetli pikler ortaya çıkmaktadır.

### **3.3.1. Klasik cam-seramik üretim yöntemi**

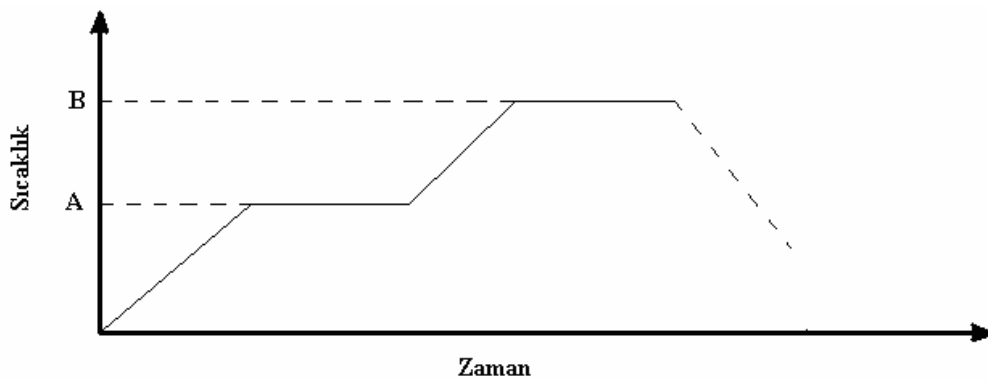
Klasik cam-seramik malzeme üretimi üç aşamada gerçekleşir. Bunlar; homojen bir camın hazırlanması, istenilen biçimde şekillendirilmesi ve cam-seramiğe

dönüştürülmesi için kontrollü ısıtma işlemi tekniğinin uygulanarak kristalleşmenin sağlanmasıdır.

Cam-seramik üretimi, uygun özelliklere sahip camların üretilmesiyle başlar. Bu camların hazırlanmasında, karıştırılması ve erime sıcaklıkları da göz önünde bulundurulması gereken önemli faktörlerdir. Camın erime ve işleme özellikleri ile cam-seramiğin fiziksel ve mekanik özellikleri cam bileşimi ile kontrol edilir. Küçük miktarlardaki safsızlıklar bile camların ve cam-seramiklerin özelliklerini etkileyebilir. Bu nedenle cam üretiminde kullanılan başlangıç malzemelerinin mutlaka yüksek saflıkta olması gerekir. Başlangıç malzemeleri tartılıp karıştırıldıktan sonra cam fırınında eritilirler. Eritme, küçük çaplı üretimlerde potalarda ve cam bileşimine bağlı olarak 1050–1600°C sıcaklıkları arasında yapılır.

Cam-seramik üretiminde ısıtma işlemi tekniğinin amacı, camı orijinal cam özelliklerinden çok daha iyi özelliklere sahip mikro kristalli seramiğe dönüştürmektir. Burada geliştirilmek istenen en önemli özellik, mukavemet ve aşınma özellikleridir. Mukavemetin artırılması, ince taneli bir mikroyapının oluşturulması ile sağlanır. Bu amaçla uygulanan ısıtma işleminin genel karakteri Şekil 3.2’de verilmiştir.

Daha az ve kaba kristaller üretmek yerine, daha sık ve ince kristaller üretme hedefi ısıtma işleminin çekirdeklenme kademesinde daha dikkatli ve kontrollü olmasını da



Şekil 3.2. Cam seramiklerin ısıtma işlem süreçleri (A: çekirdeklenme sıcaklığı B: maksimum kristalleşme sıcaklığı)

beraberinde getirir. Isıtma kademesi boyunca camın bileşimi çökelen farklı kristallere bağlı olarak değişmekte ve çoğu durumda kristalleşme, kalıntı cam fazının yüksek sıcaklığa dayanım özelliğini arttırmaktadır. Isıl işlem sırasındaki ısıtma ve soğutma hızı çok önemlidir ve dikkatli bir şekilde kontrol edilmelidir. Bu nedenle cam ile kristal fazlar arasında oluşan gerilmelerin cam-seramiklerde çatlama ve kırılmalara yol açmasını önlemek için hızlı ısıtmadan kaçınılmalıdır. Yavaş ısıtma sayesinde bu gerilmeler cam fazın viskoz akışkanlığı ile önlenabilir [26].

### **3.3.2. Toz yöntemleri ile cam-seramik üretimi**

Klasik cam ve cam-seramik üretimine alternatif bir yöntem de toz tekniğidir ve tozların preslenip sinterlenmesi ile gerçekleşmektedir. Bu yöntemin geleneksel seramiklere göre farkı, başlangıçtaki tozların amorf olmasıdır. Bu yöntemde fırınlarda eritilmiş olan sıvı cam soğuk bir ortama (soğuk sıvı, soğuk metal plaka) dökülerek hızlı bir şekilde soğutulur. Küçük taneler halinde elde edilen camlar öğütülerek toz haline getirilir. Bu şekilde cam-seramik üretiminde kullanılan tozlar genellikle 1-30  $\mu\text{m}$  arasında değişen tane boyut dağılımına sahiptirler [27].

Preslenen cam tozlarının sinterlenmesiyle cam-seramik üretiminde iki yol izlenir. Birinci yöntemde preslenen cam malzeme, camsı bir yapı olacak şekilde sinterlenir ve daha sonra ısıl işlem uygulanır. Diğer yöntemde ise, sinterleme adımı için kullanılan aynı pişirme süreci boyunca kontrollü çekirdeklenme ve kristalleşme meydana gelir. Tozların doğrudan sıcak preslenmesiyle de tek aşamada cam-seramik üretmek mümkündür. Bu, camların akışkanlığı ile gerçekleşir ve sinterleme sıcaklığı camların yumuşama ve oluşum sıcaklıkları arasındadır. Kristallerin oluşumu, cam tanelerinin kırılma yüzeyinde tüm numune boyunca homojen bir şekilde gerçekleşir. Fakat presleme sırasında sinterleme ve kristalizasyonun birlikte gerçekleştirilebilmesi için şartların çok iyi ayarlanması ve kontrol edilmesi gereklidir.

### 3.4. Cam - Seramik Süperiletkenler

İlk cam-seramik süperiletken, 1988'de BiSrCaCuO sisteminde Komatsu ve arkadaşları tarafından bulunmuştur [28]. BSCCO sisteminde cam numune elde etmek kolaydır. Bu sistemde bulunan bizmut 6 K civarında süperiletkenlik duruma geçer [29] ve aynı zamanda Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cam yapıcı özelliğine sahiptir [24]. Sistemdeki diğer elementler (Sr, Ca ve Cu) cam düzenleyici olarak bilinir. Birçok araştırmacı cam-seramik metodu ile elde edilen numunelerin homojen, yoğun ve farklı geometrik şekillere sahip olmasından dolayı BSCCO sistemine Pb, Sb, Ga, V, Sn, Ag ve Al elementlerini ekleyerek mikroyapısını, elektriksel özelliğini ve manyetik özelliğini incelemişlerdir [30-39]. Fakat bu katkılar içinde, kritik sıcaklığın artması için en uygun katkı maddesinin Pb olduğu bulunmuştur [40-42]. BSCCO sistemine PbO'nun eklenmesiyle kompozisyona bağlı olarak yüksek sıcaklık fazının hacim kesrinin arttığı belirlenmiştir [40-43].

#### 4. YÜKSEK SICAKLIK SÜPERİLETKENLERİ

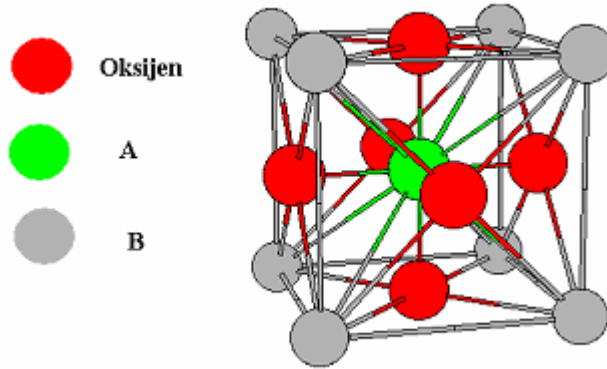
Bednorz ve Müller 1986 yılında LaBaCuO oluşan bakır oksit bileşiğinde 36 K’de süperiletkenliği keşfettikten sonra bu alanda yeni bir araştırma alanı açılmış oldu. Daha sonra Wu ve arkadaşları YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> oluşan sistemde süperiletkenliği 92 K’de buldular. Bu sıvı azotun kaynama sıcaklığı olan 77 K’den daha yüksekti. Sıvı helyum yerine daha ucuz ve daha bol bulunan sıvı azot kullanılarak bu süperiletkenler çalışılmaya başlandı. Bu süperiletkenlerin hepsi “yüksek sıcaklık süperiletkenleri” veya “yüksek T<sub>c</sub> süperiletkenleri” olarak adlandırılırlar.

Yüksek sıcaklık süperiletkenlerinin çoğu bakır oksit düzlemleri içeren perovskit yapılardan oluşmaktadır. Elektron çiftlerinin oluşturduğu dirençsiz süper akımlar bu bakır oksit düzlemleri içinden akmaktadır. Bakır oksit temelli bu yüksek sıcaklık süperiletkenlerinin çoğu en az üç metal oksit içeren bileşiklere sahip olmasıyla birlikte karışık fazlara sahiptirler. Ayrıca çoğu Bi, Sr ve Hg gibi elementlerin tabakaları arasına sıkıştırılmış oksijen atomları ve bakır oksit düzlemleri ihtiva eder.

##### 4.1. Perovskit Yapı

Geçiş sıcaklığı yüksek olan bazı süperiletken seramiklerin kristalografik yapılarının perovskit olduğu saptanmıştır. Perovskit yapı Şekil 4.1.’de görüldüğü gibi ABO<sub>3</sub> formülünde olup küp merkezinde en büyük iyon olan A yer almaktadır. Daha küçük olan B iyonu küp köşelerinde ve oksijen iyonları da küpün kenarlarında bulunmaktadır. Elektrostatik denge açısından, A ve B iyonlarının değeri +6 olmalıdır. Bu nedenle A+B’nin mümkün kombinasyonları, 1+5 (KNbO<sub>3</sub>), 2+4 (BaTiO<sub>3</sub>) ve 3+3 (LaAlO<sub>3</sub>)’dür.

Perovskit olarak adlandırılan yapılar kristal yapılarına göre sınıflandırılabilir. Birinci sınıf BaPb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>O<sub>3</sub> gibi kübik perovskitler (a=b=c) diğeri ise, ikinci sınıf La<sub>1,85</sub>Sr<sub>0,15</sub>CuO<sub>4</sub> yapısı olarak bilinen tetragonal yapıya sahip (a=b≠c) tek tabakalı



Şekil 4.1. Perovskit yapı

perovskitlerdir. Burada  $a$  ile  $b$  örgü sabitleri bakır, oksijen düzleminde ölçülmektedir ve  $c$  bu düzleme diktir. Üçüncü sınıf ise kritik sıcaklık değeri yaklaşık 92 K olan ortorombik yapıya sahip  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  perovskit yapısıdır ( $a \neq b \neq c$ ). Ortorombik yapıda olan bu bileşikte atom boşlukları, oksijen atomundan kaynaklanmaktadır. Diğer taraftan, yapıda yer alan atom boşluklarının, geçiş sıcaklığı üzerinde etkisi olduğu sanılmakta ve bu nedenle değişik üretim teknikleri denenmektedir [41].

#### 4.2. Yüksek Sıcaklık Süperiletkenlerinin Özellikleri

Yüksek kritik sıcaklığa sahip bileşiklerin tamamı bakır oksitler olup bunların kritik sıcaklıkları, yapıdaki bakır-oksijen tabakaları ile ilgilidir. Oksit süperiletkenlerle ilgili deneysel gözlemler BCS teorisiyle uyum içindedir. Çünkü enerji aralıkları  $3,53 \, kT_c$  mertebesinde ve Cooper çiftlerine benzer yük taşıyıcı çiftlerin rol aldığını göstermektedir. Bu yeni bulunan yüksek sıcaklık süperiletkenleri sıfır direnç ve mükemmel diyamanyetizma özelliklerine ek olarak aşağıdaki özelliklere sahip oldukları tespit edilmiştir.

- i. Bu malzemelerin süperiletkenlik özellikleri ile kristal yapıları arasında doğrudan ilişki vardır. Bakır oksit tabakalarındaki atomların yerine başka atomların yerleştirilmesi süperiletkenliği bozmakta veya yok etmektedir.

- ii. Bu malzemeler II. tip süperiletkendirler ve üst kritik alanları 100 T'dan daha büyüktür.
- iii. Tanecikli veya seramik yapıya sahiptirler.
- iv. Yöne bağımlı özelliklere (anizotropik) sahiptirler. Yöne bağımlılığının en belirgin kanıtı; direncin, bakır oksit düzlemlerine paralel doğrultuda çok küçük, bu düzleme dik doğrultuda ise büyük olmasıdır.

Bu malzemelerin kullanım açısından bazı problemleri ise şu şekilde sıralanabilir;

- i. Düşük akım yoğunluğuna sahip olduklarından dolayı kullanım açısından problem oluşturmaktadırlar.
- ii. Taneli ve seramik yapıya sahip olmalarından dolayı kırılabilirler.
- iii. Nemden dolayı havada kolay oksitlenirler.
- iv. Düşük sıcaklıklara inilip çıkıldığı için mekanik hasarlar meydana gelir.

#### 4.3. Yüksek Sıcaklık Süperiletken Türleri

Yüksek sıcaklık süperiletkenleri bakır oksit tabakaları içeren seramiklerden oluşmuştur. Bu süperiletkenlerde elementlerin atom numaraları 8'den (oksijen) 83'e (bizmut) kadar farklı hafif atomlar ile ağır metal atomları karışmış durumdadır. Yüksek sıcaklık süperiletkenleri stokiometrisi göz önüne alınarak ve bileşenlerin baş harfi kullanılarak adlandırılırlar (Çizelge 4.1).

Çizelge 4.1. Bazı yüksek sıcaklık süperiletkenlerinin kısaltılmış gösterimi

|                                                               |         |
|---------------------------------------------------------------|---------|
| $\text{LaBaCuO}_{4-x}$                                        | La-111  |
| $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$                       | Y-123   |
| $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_{8+x}$  | Bi-2212 |
| $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$ | Bi-2223 |
| $\text{TlBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9+x}$           | Tl-1223 |
| $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9+x}$  | Tl-2223 |
| $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+x}$           | Hg-1223 |

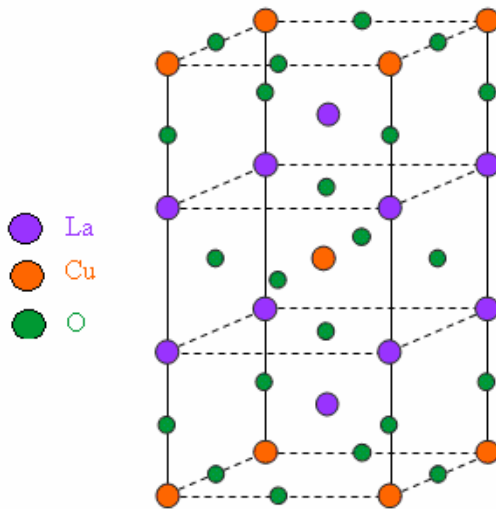
#### 4.3.1. Lantanyum tabanlı yüksek sıcaklık süperiletkenleri

LaBaCuO sistemi bakır oksit içeren ilk yüksek sıcaklık süperiletkendir. Açık kimyasal formülü  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4-x}$  şeklinde verilen bu sistemde  $x = 0,15$  değeri için kritik sıcaklık 36 K'dir [3]. Tetragonal yapıya sahip olan bu sistemin örgü parametreleri  $a = b = 3,78 \text{ \AA}$  ve  $c = 13,18 \text{ \AA}$ 'dur. Şekil 4.2'de lantanyumdan oluşan süperiletkenin yapısını belirten şematik gösterim görülmektedir.

#### 4.3.2. Yitriyum tabanlı yüksek sıcaklık süperiletkenleri

LaBaCuO sisteminde süperiletkenliğin bulunmasından sonra, numuneye hidrostatik basınç uygulanmasıyla süperiletkenlik geçiş sıcaklığı 30 K'den daha yüksek değere ulaştığı gözlenmiştir. İyonik yarıçapı büyük olan  $\text{La}^{+3}$  yerine iyonik yarıçapı daha küçük olan  $\text{Y}^{+3}$  konmasıyla  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  bileşiğinde süperiletkenlik 92 K'de gözlenmiştir [44].

Yitriyum tabanlı yüksek sıcaklık süperiletkenler  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,5}$ ,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  ve  $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{14}$  olmak üzere üç temel faza sahiptir.  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  ve  $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{14}$  bileşiklerinin kritik sıcaklığı 92 K civarındadır. Her fazda ortorombik yapı özelliği gösterir. Çizelge 4.2'te yitriyum bazlı süperiletkenlere ait bazı özellikler verilmektedir [48-52].

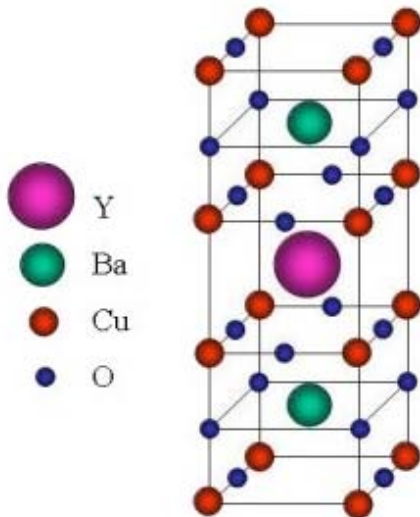


Şekil 4.2. Lantanyumdan oluşan süperiletkenin birim hücresi

Çizelge 4.2. Yitriyum bazlı süperiletkenlere ait bazı özellikler

| Yapı                                                           | Kristal Örgü | a(Å) | b(Å)  | c(Å)  | T <sub>c</sub> (K) |
|----------------------------------------------------------------|--------------|------|-------|-------|--------------------|
| YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7</sub>                | Ortorombik   | 3,88 | 11,68 | 3,815 | 92                 |
| YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>6,5</sub>              | Ortorombik   | 3,88 | 11,73 | 3,830 | 25-60              |
| YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>6</sub>                | Tetragonal   | 3,85 | 3,85  | 11,83 | Süperiletken değil |
| Y <sub>2</sub> Ba <sub>4</sub> Cu <sub>7</sub> O <sub>14</sub> | Ortorombik   | 3,88 | 3,82  | 11,68 | 93                 |

YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6</sub> stokiyometrisi ile hazırlanmış ve ısıtılma tutulmuş tetragonal yapıya sahip numune süperiletken özellik göstermez. Yitriyum tabanlı süperiletken örneklerde oksijen miktarı önemlidir. İçerdiği oksijen miktarına göre yapı, ortorombik (x=0-0,6 aralığında) veya tetragonal (x=0,6) yapı özelliği gösterebilir. Yapı tetragonal (a=b≠c) ise malzeme içerisinde oksijen konsantrasyonu azalmakta ve CuO tabakaları bozularak, malzeme süperiletken özellik göstermemektedir. Aksine a≠b ise yani yapı ortorombik ise malzeme süperiletkenlik özelliği göstermektedir. Şekil 4.3'de Y-123 yapısını belirten şematik gösterim görülmektedir. Burada görüldüğü gibi yitriyum düzleminde oksijen atomları yoktur.

Şekil 4.3. Ortorombik yapıya sahip YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> yüksek sıcaklık süperiletkeninin birim hücresi

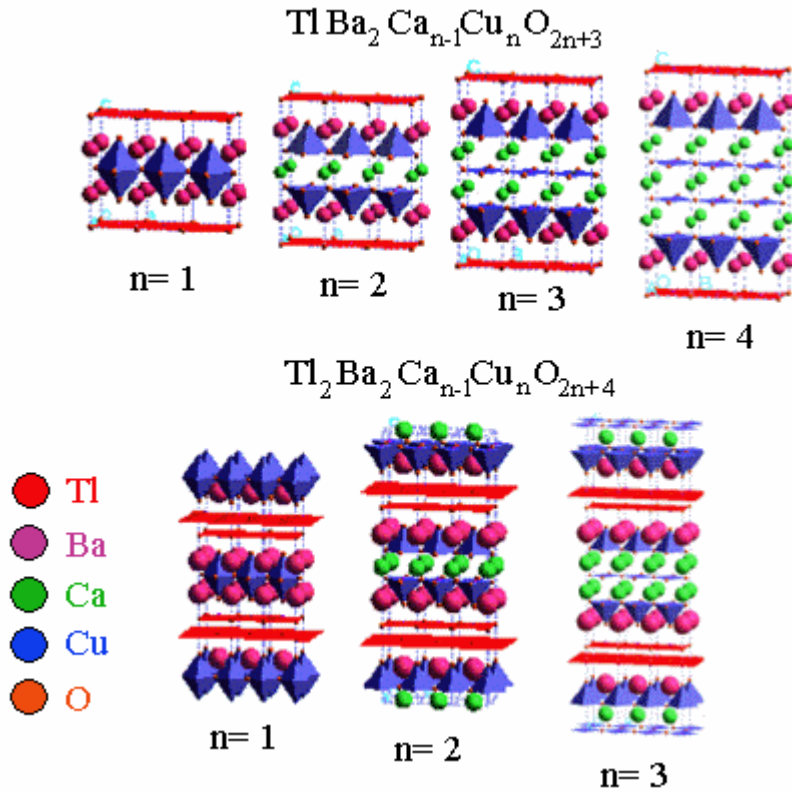
### 4.3.3. Talyum tabanlı süperiletkenlerin özellikleri

Talyum tabanlı süperiletken (Tl-Ba-Cu-O) malzemeler ilk olarak 1988 yılında Seng ve Hermann tarafından kritik sıcaklığı 90 K'nin üzerinde bulunmuştur [53,54]. Bu süperiletkenlerin nominal kompozisyonları  $Tl_2Ba_2Cu_3O_{8+x}$ ,  $TlBaCu_3O_{5.5+x}$  ve  $Tl_{1.5}Ba_2Cu_3O_{7.3}$  şeklindedir. Kısa süre sonra Seng ve Hermann kritik sıcaklığı 120 K olan Tl-Ba-Ca-Cu-O sisteminde nominal kompozisyonları  $Tl_2BaCa_{1.5}Cu_3O_{8.5+x}$  ve  $Tl_{1.86}BaCaCu_3O_{7.8+x}$  olan sistemleri oluşturmayı başarmışlardır [53,54].

Tl tabanlı süperiletkenler,  $Tl_mBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+m+2}$  olmak üzere ( $m=1,2$ ) tek ve ikili Tl-O tabakalı, iki aileye sahiptirler.  $TlBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+3}$  ve  $Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$  yapılarının her biri CuO tabakalarına bağlı olarak  $n=1-4$  olan dört farklı kompozisyon oluştururlar. Sistemde baryum yerine stronsiyum kullanılabilir. Yukarıdaki iki temel faz olmakla birlikte Çizelge 4.3'te görüleceği gibi çok sayıda ara faz da oluşturulabilir. Çizelge 4.3'te talyum tabanlı bazı yapıların kristalografik özellikleri ve kritik sıcaklık değerleri verilmektedir [55-58]. Çizelge 4.3'ten görüleceği üzere n sayısı arttıkça kritik sıcaklık değeri artmaktadır. Ancak  $n=4$  olduğunda kristalografik yapının c parametresi ve Cu-O tabakasının artmasına karşılık kritik sıcaklığın 104-110 K aralığında kaldığı görülmektedir. Görülen yapılar içerisinde en yüksek  $T_c$  değerine sahip yapı 2223 fazıdır. Şekil 4.4'te Tl-tabanlı süperiletken yapısının şematik gösterimi verilmiştir.

Çizelge 4.3. Talyum tabanlı bazı süperiletkenlerin kristalografik yapıları ve kritik sıcaklıkları

| Yapı                     | Kristal Örgü | a(Å)  | b(Å)  | c(Å)   | $T_c$ (K) |
|--------------------------|--------------|-------|-------|--------|-----------|
| $Tl_2Ba_2CuO_6$          | Ortorombik   | 5,460 | 5,470 | 23,230 | 0-90      |
|                          | Tetragonal   | 3,866 | 3,866 | 23,239 |           |
| $Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$      | Tetragonal   | 3,855 | 3,855 | 29,318 | 110       |
| $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$ | Tetragonal   | 3,850 | 3,850 | 35,880 | 115-125   |
| $Tl_2Ba_2Ca_3Cu_4O_{12}$ | Tetragonal   | 3,854 | 3,854 | 42,070 | 104-110   |

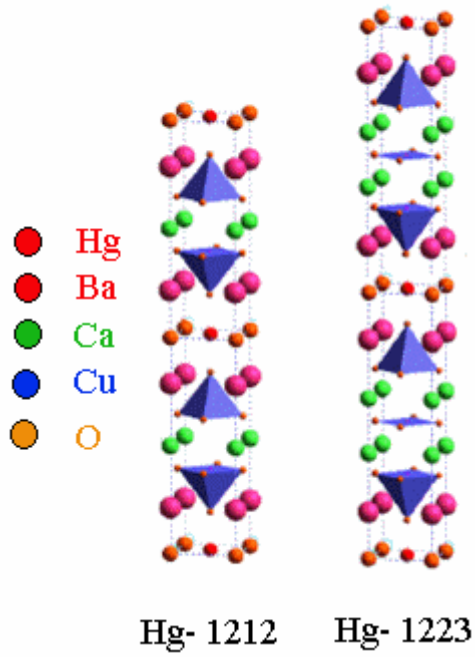


Şekil 4.4. Tl-tabanlı süperiletken yapısının şematik gösterimi

#### 4.3.4. Cıva tabanlı yüksek sıcaklık süperiletkenleri

Cıva tabanlı ilk yüksek sıcaklık süperiletkeni Hg-Ba-Cu-O sisteminde Schilling ve arkadaşları tarafından 1993 yılında bulundu [59]. Bu malzeme  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4,1}$  (1201) olup, bu örneğin kritik sıcaklık değeri 94 K'dir. Daha sonra 1993 yılında cıva tabanlı yapıda iki yüksek sıcaklık süperiletken bileşiği olan  $\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{6+x}$  (1212) ve  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+x}$  (1223) keşfettiler [60]. Cıva tabanlı süperiletken malzemelerin genel formülü  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+x}$  şeklindedir.

Bakır oksit tabakalarına sahip  $\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{6+x}$  ve  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+x}$  sistemlerinin birim hücresi Şekil 4.5'te gösterilmiştir.



Şekil 4.5. Cıva tabanlı yüksek sıcaklık süperiletkenlerine ait birim hücrelerin şematik gösterimi

Hg-tabanlı süperiletken malzemelerin üretimi diğer süperiletkenlere göre çok daha karmaşık bir yolla sentezlenir. Sentezlemenin en büyük zorluğu, bu yapıların yüksek basınç altında oluşturulmasından kaynaklanmaktadır. Çizelge 4.4’de farklı oranlarda sentezlenmiş cıva tabanlı süperiletkenlerin kritik sıcaklıkları görülmektedir [60].

Çizelge 4.4. Bazı cıva tabanlı süperiletkenlerin kritik sıcaklık değerleri

| Oksitler                                                                         | Kritik sıcaklık (K) |
|----------------------------------------------------------------------------------|---------------------|
| $\text{Hg}_{0,8}\text{Tl}_{0,2}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8,33}$ | 138                 |
| $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$                                  | 133-135             |
| $\text{HgBa}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{10}$                               | 125-126             |
| $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_2\text{O}_6$                   | 123-125             |
| $\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$                                                      | 94-98               |
| $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ (30GPa)                 | 164                 |

#### 4.3.5. Bizmut tabanlı yüksek sıcaklık süperiletkenleri

1987 yılında Michel ve arkadaşları Bi-Sr-Cu-O sisteminde süperiletkenliği bulmuşlardır. Daha sonraları Maeda ve arkadaşları tarafından bu sisteme stronsiyum eklenerek 105 K de süperiletkenliği buldular. Bu sistemin genel formülü  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+y}$  şeklinde verilir. Sistemde bulunan fazlar CuO düzlemlerinin sayısı ile tespit edilir. Bu fazlar Çizelge 4.5'te gösterilmektedir.

2201 fazında, BiO tabakasının arasında SrO ve CuO tabakaları vardır. Bu faz çoğunlukla hacim merkezli tetragonal yapıya sahiptir ve ilk X-ışını piki yaklaşık olarak  $2\theta=7,2^\circ$  de ortaya çıkmıştır. Birim hücre parametreleri  $a=b=3,79 - 5,4 \text{ \AA}$ ,  $c=24,4 \text{ \AA}$  dur [61].

2212 fazında, iki Cu-O tabakasının arasında Ca atomu bulunur. Aynı zamanda Cu-O tabakası (001) düzlemine paraleldir. Bu faz ortorombik veya tetragonal yapıya sahiptir. Ortorombik yapıya ait birim hücre parametreleri  $a=5,39 \text{ \AA}$ ,  $b=5,4 \text{ \AA}$  ve  $c=30,8 \text{ \AA}$ , tetragonal yapıya ait birim hücreleri  $a=b=3,80 - 5,41 \text{ \AA}$  ve  $c=30,6 \text{ \AA}$  dur. İlk X-ışını piki  $2\theta= 5,7^\circ$  te ortaya çıkmıştır [45-47].

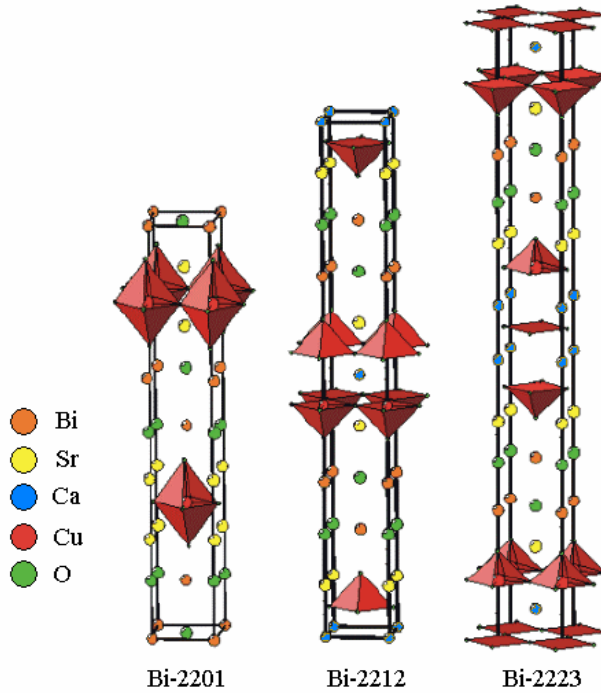
Çizelge 4.5. Bazı bizmut tabanlı süperiletkenlerin kristal yapıları ve kritik sıcaklık değerleri

| Yapı                                                                                          | Kristal Örgü | a(Å) | b(Å) | c(Å)  | T <sub>c</sub> (K) |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|------|------|-------|--------------------|
| Bi <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> CuO <sub>x</sub><br>(2201 Fazı)                               | Tetragonal   | 3,79 | 3,79 | 24,40 | 20                 |
|                                                                                               |              | 5,40 | 5,40 | 24,40 |                    |
| Bi <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> CaCu <sub>2</sub> O <sub>x</sub><br>(2212 Fazı)               | Ortorombik   | 5,40 | 5,40 | 30,80 | 85                 |
|                                                                                               | Tetragonal   | 3,80 | 3,80 | 30,60 |                    |
|                                                                                               |              | 5,41 | 5,41 | 30,60 |                    |
| Bi <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>x</sub><br>(2223 Fazı) | Tetragonal   | 5,40 | 5,40 | 37,09 | 110                |

BSCCO sisteminde 2223 fazı 110 K'de en yüksek geçiş sıcaklığına sahiptir. BiO tabakalarının arasında iki tane SrO, üç tane CuO ve iki tane CaO tabakaları vardır. Tetragonal yapıya sahip birim hücre parametreleri  $a=b=5,40 \text{ \AA}$  ve  $c=37,09 \text{ \AA}$ 'dur. X-ışını piki ilk olarak  $2\theta=4,7^\circ$  civarında çıkmaktadır [6]. 2223 fazına ait kristal yapı Şekil 4.6'da gösterilmiştir.

Daha önce belirtildiği gibi  $n=3$  için 2223 fazı zor elde edilebilir. Bunun için 2212 fazından yalıtıp tek 2223 fazını oluşturmak üzere kurşun katkısı yapılır. Kurşun katkısının kritik sıcaklığı yükseltmesinin iki nedeni olabilir. Birincisi; katkı elementinin daha küçük iyonik yarıçapa sahip olmasıdır. Gerçekten de  $\text{Pb}^{+4}$ 'ün iyonik yarıçapı  $0,92 \text{ \AA}$  iken  $\text{Bi}^{+3}$ 'ün iyonik yarıçapı  $1,17 \text{ \AA}$ 'dur. İkincisi ise değişik konsantrasyondur.

Benzer düşünce 2212 fazı için de geçerlidir. Örneğin +1 değerlikli lityumun iyonik yarıçapı  $0,73 \text{ \AA}$ 'dur ve belli oranda lityum eklendiğinde (bu oran bakır stokiometresinin % 30'u kadardır) kritik sıcaklığın yükseldiği gözlenmiştir [61].



Şekil 4.6. Bi-tabanlı süperiletkene ait birim hücrenin şematik gösterimi

Katkı elementlerinin sinterleme sıcaklığı üzerine etkisi de söz konusudur [62]. Ayrıca katkı elementi olarak alkali elementlerden sodyum ve potasyum gibi elementlerin kritik sıcaklığa etkisi araştırılmıştır [43, 63].

Sonuç olarak BSCCO fazlarında;

- i. Küçük iyonik yarıçaplı alkali elementlerin (Li, Na) eklenmesi kritik sıcaklığı yükseltir. En büyük etkinin lityumdan gelmesi en küçük iyonik yarıçaplı alkali element olmasındandır.
- ii. Alkali elementlerin eklenmesiyle süperiletkenlik oluşum sıcaklığı (sinterleme sıcaklığı) azalır.
- iii. Alkali elementlerin katkısı Bi, Sr veya Cu tabakalarına olabilir ve en iyi etki % 30 oranında ve Cu tabakalarına eklenmesiyle oluşur.

Ani soğutmanın kritik sıcaklık üzerine etkisi fazladır. Birçok çalışmada ani soğutma işlemi, fırın sıcaklığından oda sıcaklığına hava ortamında yapılmıştır [46]. Bunun yanı sıra fırın içinde veya sıvı azot içinde yapıldığı da literatürde yer almaktadır [64]. 2212 fazı için sıvı ortamında, hava ortamında ve fırın içinde yavaş soğutma işleminde kritik sıcaklık değerleri sırasıyla 89 K, 75 K ve 65 K olarak bulunmuştur [64].

## 5. DENEYSEL METOTLAR

Bu çalışmada cam-seramik metodu kullanılarak BSCCO yapılı süperiletken numuneye farklı oranlarda vanadyum katkısı yapılmıştır. Elde edilen bu numunelerin mikroyapıları, elektriksel özellikleri ve faz değişikliklerinin belirlenmesi için farklı teknikler kullanılmıştır. Bu teknikler aşağıda belirtilmiştir.

### 5.1. Örnek Hazırlama

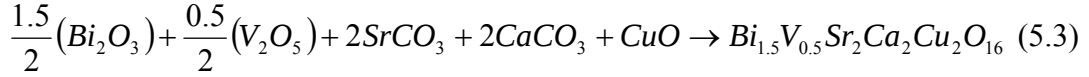
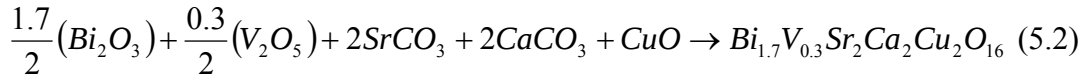
Seramik malzemelerin hazırlanmasında yaygın olarak kullanılan yöntemlerden birisi de cam seramik metodudur. Bu çalışmada, cam seramik metodu kullanılarak yüksek kritik sıcaklığa sahip olan BSCCO sisteminde bizmut miktarı azaltılıp vanadyum katkılanması yapıldı. Süperiletken bileşikler elde etmek amacıyla kullanılan başlangıç malzemeleri olarak yüksek saflıkta  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CuO}$  ve  $\text{V}_2\text{O}_5$  bileşikleri seçilmiştir. Bu bileşiklerin bazı özellikleri Çizelge 5.1’de gösterilmiştir.

Başlangıç karışımını hazırlamak için bileşiklerin miktarları mol oranlarına göre aşağıdaki reaksiyon denklemleri ile hesaplanmıştır.



Çizelge 5.1. Örnek hazırlamada kullanılan tozların bazı özellikleri

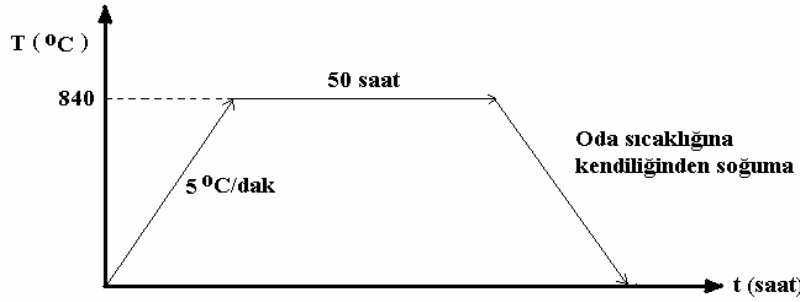
| Bileşik                 | Saflık Derecesi (%)<br>(Aldrich Chem. Co.) | Molekül<br>Ağırlığı<br>(g) | Erime<br>Sıcaklığı<br>(°C) | Yoğunluk<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | Renk      |
|-------------------------|--------------------------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------------|-----------|
| $\text{Bi}_2\text{O}_3$ | %99,9990                                   | 465,959                    | 825                        | 8,90                             | Açık sarı |
| $\text{V}_2\text{O}_5$  | %99,7000                                   | 181,880                    | 685                        | 3,35                             | Turuncu   |
| $\text{SrCO}_3$         | %99,9950                                   | 147,630                    | 1497                       | 3,70                             | Beyaz     |
| $\text{CaCO}_3$         | %99,9990                                   | 100,090                    | 800                        | 2,93                             | Beyaz     |
| $\text{CuO}$            | %99,9999                                   | 79,5450                    | 1336                       | 6,32                             | Siyah     |



Her bir katkı için 20 gr'lık örnek hazırlandı. Kompozisyonu oluşturacak tozlar hassas terazide tartıldı. Tozlar daha sonra havan içine yerleştirilip homojen bir karışım elde edebilmek için bir saat süreyle öğütüldü. Bunun sonucunda elde edilen toz karışım alümina potaya konularak yaklaşık 1150 °C de 90 dakika fırın içinde bekletilerek tozların erimesi sağlandı. Pota içerisinde elde edilen eriyik fırından alınarak çok hızlı bir şekilde önceden sıvı azot ortamında soğutulmuş bakır plakanın üzerine döküldü ve aynı şekilde soğutulmuş başka bir bakır plaka ile preslendi. Bu işlemten sonra yaklaşık 1-3 mm kalınlığında siyah renkli parlak camlar elde edildi. Elde edilen bu cam numunelerin termal özelliklerini belirlemek için DSC ve TGA cihazları kullanıldı.

Bu işlemlerin hızlı ve soğuk ortamda yapılmasının sebebi bölgesel kristalleşmeyi engellemektir. Aksi takdirde numunelerde kısmi kristalleşme gerçekleşecek ve tam amorf olmayan numuneler elde edilecektir. Soğuma hızının, cam oluşumu ve kristalleşme kinetikleri üzerine büyük bir etkisi olduğundan farklı soğutma metotları kullanılmaktadır fakat hangi metot kullanılırsa kullanılsın hızlı soğutma çok önemlidir.

Elde edilen cam numunelerden süperiletken fazı elde edebilmek, bileşiği oluşturan atomlar arasındaki bağları kuvvetlendirmek ve kristal kusurlarını ortadan kaldırmak için sinterleme işlemi yapılmaktadır. Cam numunelerin kristalleşmesi süresince sıcaklık ve zaman en önemli iki faktördür. Numunelerin ani ısıtılması ve soğutulması sırasında istenmeyen olumsuz sonuçlar meydana getirebilir. Bu çalışmada kullanılan cam numuneler oksijen ortamında 840 °C'de 50 saat ısıtılma tabii tutulmuştur (Şekil 5.1). Bu sıcaklık değeri termal analiz değerleri baz alınarak seçilmiştir. Sinterleme işlemi SANAEM, Malzeme Biriminde bulunan Protherm marka fırın kullanılarak yapılmıştır.



Şekil 5.1. Cam örneklerin sinterleme işlemi için uygulanan sıcaklık zaman değişimi

Cam malzemeleri ısıtıl işleminden geçirdikten sonra kristalleşen numunelerin yapısal özelliklerini belirlemek için x-ışını toz difraktometre analizleri (XRD), elektriksel özelliklerinin belirlenmesi için Hall etkisini, iç ve dış yüzey morfolojisini belirlemek için taramalı elektron mikroskobu (SEM) fotoğrafları ve enerji dağılımlı spektrum (EDS) analizleri yapılmıştır.

## 5.2. Termal Analiz

Bir malzemedeki kimyasal reaksiyonlar veya yapısal değişimler, endotermik veya ekzotermik reaksiyon sonucunda belirlenebilir. Amorf bir malzeme kristal yapıya dönüşürken; düzenli kristal örgülerin serbest enerjisi düzensiz sıvı yapıdan daha az olduğundan ekzotermik etki meydana gelir. Buna karşın, kristallerin erimesi endotermik etki gösterir. DSC, reaksiyonların veya faz dönüşümlerin araştırılmasında kullanılır. Bu teknikte iki kap kullanılır birincisinde; numune, platin veya başka bir uygun kaba yerleştirilir diğerinde ise içi boş kap yada kaba alüminyum oksit gibi ekzotermik veya endotermik özellik göstermeyen malzeme konulur. Termoçift yardımıyla bu iki kap arasındaki ısı akışı gözlenir.

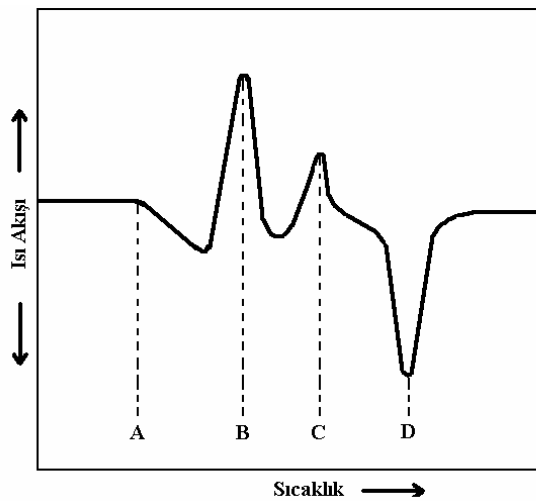
Termal analiz deney sonuçlarına etki edebilecek temel faktörler; numune kabının şekli, fırın ölçüleri, fırının bulunduğu ortam, ısıtma hızı, parçacık büyüklüğü, numunenin toz veya parça olması, numune miktarı olarak sıralanabilir [65].

Malzemedeki sıcaklık, endotermik veya ekzotermik entalpi dönüşümlerinin ve faz değişimlerinin sebep olduğu reaksiyonlar yüzünden değişir. Buna sebep olan faz

değişimleri füzyon, kristal yapının alt üst olması, kaynama, süblimleşme, buharlaşma, nem alma reaksiyonları, oksitlenme, kütle azalması, kristal örgü yapısının bozulması ve diğer kimyasal reaksiyonlardır. Genelde faz dönüşümleri, su kaybı, kütle kaybı ve bazı bozulma reaksiyonları endotermik etkiler yapar. Bunun yanında kristalleşme, oksitlenme ve bazı bozuşma reaksiyonları ekzotermik etkiler doğurur.

Tipik bir DSC eğrisi Şekil 5.2’de gösterilmiştir. Malzemeye verilen sıcaklık artarken eğride ısı akışından dolayı başlangıçta çukur bir bölge gözlenmektedir (A noktası) ve bu bölge cam geçiş sıcaklığı olarak adlandırılır ( $T_g$ ). Sıcaklığın artması ile kristal faz değişiminin sebep olduğu ekzotermik pikler ( B ve C noktaları) oluşur ve bu değer  $T_x$  ile gösterilir. Sıcaklığın daha yüksek değerlere çıkmasıyla bozunma, erime veya ayrışma reaksiyonları yüzünden meydana gelen endotermik pik (D noktası) görülmektedir ve  $T_m$  ile gösterilir [23].

Piklerin sayısı, şekli ve pozisyonu araştırılan malzemenin kalitesini belirler. Bununla birlikte pikin altındaki alan, ısı akışıyla orantılı olduğundan bu teknik meydana gelen reaksiyon miktarını belirler. Organik ve inorganik bileşiklerin, metallerin, minerallerin, yağların, polimer malzemelerin, kömürlerin ve diğer maddelerin kısmi niceliklerinin ve kalitelerinin tanımlanmasında kullanılabilir.



Şekil 5.2. Herhangi bir malzemenin DSC eğrisi

DSC grafiklerinin değerlendirilmesinde kullanılan ifadeler Şekil 5.3'te gösterilmiştir. Şekilde  $T_{Baş}$ ; pikin başlangıç sıcaklığını,  $T_y$ ; kısmi sıcaklığını;  $T_x$ ; pikin tepe noktası sıcaklığını,  $T_{Bit}$ ; pikin bitiş sıcaklığını  $A_x$ ; pikin kısmi alanını,  $A$ ; pikin tüm alanını (kristalleşme entalpisini) temsil etmektedir. Reaksiyona giren oran

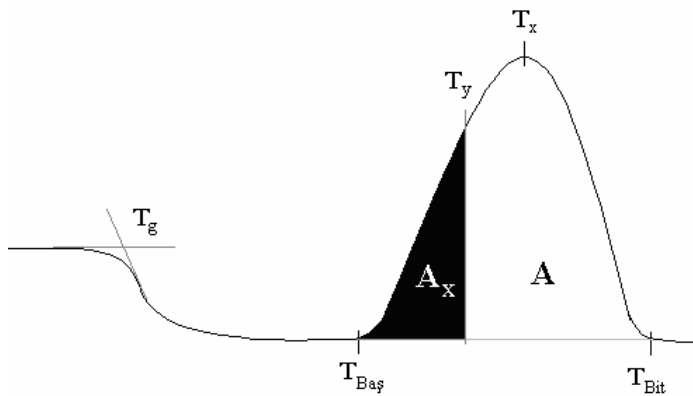
$$x = \frac{A_x}{A} \quad (5.4)$$

ifadesi ile hesaplanır.

Numunelerin çekirdeklenme mekanizmasının belirlenmesinde önemli bir ifade olan Avrami parametresinin ( $n$ ) elde edilebilmesi için farklı hızlardaki kristalleşme piklerinden seçilen aynı sıcaklık değerlerinden Eş. 5.4 kullanılarak  $x$  değerleri hesaplanır. Daha sonra,

$$\frac{d \ln[-\ln(1-x)]}{d \ln \beta} = -n \quad (5.5)$$

bu eşitlikten, burada  $\beta$ ; ısıtma hızı olmak üzere  $\ln[-\ln(1-x)]$ 'e karşılık  $\ln \beta$  grafiği çizilir. En yakın geçen doğrunun eğimi  $-n$  değerini verir [71]. Literatürde yer alan çalışmalardan,  $n$  değerlerinin 1, 2, 3 ve 4 olabileceği anlaşılmıştır. Elde edilecek olan  $n$  değerleri farklı kristalleşme mekanizmalarına işaret etmektedir.  $n$ 'nin alabileceği değerlerin anlamları aşağıdaki gibidir:



Şekil 5.3. DSC grafiği üzerinde belirlenen değerlerin gösterimi

Yüzeyden iç kısımlara doğru,

$n = 1$  ; yüzeysel çekirdeklenme ve tek boyutta,

$n = 2$  ; hacimsel çekirdeklenme ve tek boyutta,

$n = 3$  ; hacimsel çekirdeklenme ve iki boyutta,

$n = 4$  ; hacimsel çekirdeklenme ve üç boyutlu,

büyümeye karşı geldiği bilinmektedir [71].

Isıtma hızları ile ortaya çıkan ekzotermik pik sıcaklıklarındaki yer değiştirmeler aktivasyon enerji hesaplamalarında da kullanılır [66]. Aktivasyon enerjisi genel olarak Kissenger, Takhor ve Augis-Bennett metotları kullanılarak hesaplanır. Her üç metot Johnsen- Mehl- Avrami denklemi esas alınarak geliştirilmiştir [67].

Hazırlanan numunelerin Kissinger metodu ile aktivasyon enerjisi,

$$\frac{d \ln[\beta / T_x^2]}{d[1 / T_x]} = \frac{-E_a}{R} \quad (5.6)$$

eşitliği kullanılarak hesaplandı [68]. Burada  $E_a$ ; Aktivasyon enerjisi ve  $R$ ; gaz sabitidir ( $R=8,314 \text{ J/molK}$ ). DSC’de elde edilen kristalleşme sıcaklık piklerine göre;  $\ln (\beta/T_x^2)$ ’nin  $1000/T_x$ ’e karşı grafiği çizildiğinde doğrunun eğiminden aktivasyon enerjisi hesaplanır.

Aktivasyon enerjisinin hesaplanması için diğer bir metot ise Takhor metodudur. Bu metoda göre aktivasyon enerjisi,

$$\frac{d \ln \beta}{d[1 / T_x]} = \frac{-E_a}{R} \quad (5.7)$$

eşitliği ile verilir [69]. Buradaki ifadeler Kissinger metoduyla aynıdır ve  $\ln \beta$ ’nin  $1000/T_x$ ’e karşı grafiği çizildiğinde doğrunun eğiminden Takhor metoduna göre aktivasyon enerjisi hesaplanır.

Diğer bir aktivasyon enerjisi hesaplama metodu ise Augis-Bennett metodudur. Bu metoda göre aktivasyon enerjisi,

$$\ln\left[\frac{\beta}{T_x - T_0}\right] = \frac{E_a}{RT_x} + \text{Sabit} \quad (5.8)$$

eşitliğiyle verilir [70]. Burada  $T_0$  mutlak sıcaklıktır. Diğerlerinde olduğu gibi  $\ln(\beta/T_x - T_0)$ 'in  $1000/T_x$ 'e karşı grafiğinden elde edilen doğrunun eğiminden aktivasyon enerjisi hesaplanır.

DSC analizlerinde, ağırlıkları 10-20 mg arasında değişen toz ve parça numuneler alüminyum kaba konularak azot gazı ortamında farklı ısıtma oranları takip edilerek yapıldı. DSC ölçümleri, SANAEM'de bulunan TA Instruments DSC 2010 analiz cihazında yapılmıştır.

TGA ise, numunenin ısıtılması veya özel bir sıcaklıkta tutulması sırasında kütlesindeki değişiklikleri zamanın veya sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçen bir tekniktir. Ölçümlerdeki kütle değişiklikleri numunede oluşan buharlaşma, süblimleşme, ayrışma, oksitlenme, gaz alış veriş gibi olaylar sonucu meydana gelebilir. Bu deneyde 10-20 mg arasında değişen toz ve parça numuneler alümina kaba konularak azot gazı ortamında farklı ısıtma oranlarında yapıldı. TGA ölçümlerinde analizör olarak SANAEM'de bulunan TA Instruments SDT Q600 analiz cihazı kullanılmıştır.

### 5.3. Elektriksel Ölçümler

Metallerde elektriksel iletkenlik, serbest haldeki elektronların uygulanan elektrik alan doğrultusundaki hareketleri sonucunda elde edilir. Bir iletken, elektrik yük taşıyıcısı işlevini yerine getiren elektronların ortam içindeki yoğunluğu sıcaklıktan hemen hemen bağımsızdır.

Elektriksel yük taşıyıcılarının birim elektrik alanı başına etki altında kaldıkları ortalama sürüklenme hızı, “mobilité” olarak tanımlanır ve

$$\mu = \frac{\vec{v}}{\vec{E}} \quad (5.9)$$

ile ifade edilir. Negatif yüklü parçacığa etki eden Lorentz kuvveti ise,

$$\vec{F} = q(\vec{v} \times \vec{B}) \quad (5.10)$$

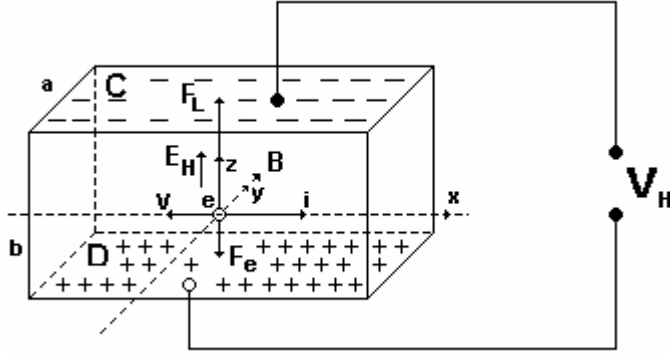
şeklindedir.

Genişliği  $a$ , kalınlığı  $b$  olan düzgün kesilmiş dikdörtgen biçimindeki bir iletken parçası üzerine Şekil 5.4'te görüldüğü gibi  $x$  yönünde bir elektrik alan uygulandığında iletkenin geçen  $i$  akımı ve elektronların hareket yönleri birbirine zıt, C ve D yüzeyleri arasındaki potansiyel farkı sıfırdır. Bu durumda iletken parçası üzerine, doğrultusu akım doğrultusuna dik, yönü  $y$  eksenine paralel olacak biçimde  $B$  şiddetinde bir manyetik alan uygulanırsa C ve D yüzeyleri arasında

$$\vec{E}_H = R_H \vec{B} \times \vec{j} \quad (5.11)$$

bağıntısı ile belli bir elektrik alanının oluştuğu gözlenir. Meydana gelen bu olaya Hall olayı denir. Burada  $E_H$ 'ye Hall alanı, maddeye göre değişen  $R_H$  değerine de Hall katsayısı denir.

Buradaki  $E_H$  elektrik alanının oluşma nedeni şöyle açıklanabilir. Elektrik alanının etkisiyle  $x$  eksen yönünde  $\vec{v}$  hızı ile hareket etmekte olan elektronlar,  $B$  manyetik alanına girdiklerinde, şiddeti Eş. 5.10'ta belirlenen  $F_L = -evB$ 'ye eşit bir Lorentz kuvvetin üzerlerine etki etmesi sonucunda Şekil 5.4'te görüldüğü gibi iletkenin üst yüzeyine doğru itilirler. Elektronların giderek üst yüzeyde (C'de) toplanmaya



Şekil 5. 4. Hall olayının oluşum şeması

başlaması ile C ve D arasında zıt yönde (yönü aşağıdan yukarı doğru) bir  $F_e$  elektrik alanı doğar. Elektronlar üzerine etkiyen kuvvet  $F_e = -eE_H$  olduğundan,  $F_e$  ve  $F_L$  kuvvetlerinin birbirlerini dengelemesi durumunda, levha yüzeylerine doğru sürüklenmelerini durdururlar. Bu durumda

$$F_L = F_e \quad (5.12)$$

olur ve buradan

$$evB = eE_H \quad (5.13)$$

yazılabilir. Hall alanı ( $E_H$ ) ve Hall potansiyeli ( $V_H$ ) aşağıdaki ifade ile birbirlerine bağlıdır;

$$E_H = \frac{V_H}{b} \quad (5.14)$$

Burada b; örneğin Hall alanı yönündeki boyutudur. Akım yoğunluğu,

$$j = \frac{i}{S} = \frac{i}{ab} = -nev \quad (5.15)$$

ile ifade edilir. Burada  $n$ ; elektronların yoğunluğu,  $S$ ; iletkenin akım doğrultusuna dik kesiti,  $a$ ; örneğin manyetik alan yönündeki boyutudur (örneğin kalınlığıdır). Eş. 5.15'ten elektronların hızı,

$$v = -\frac{i}{abne} \quad (5.16)$$

ve Eş. 5.14 ile verilen Hall alanının, Eş. 5.13'te yerine konmasıyla, örneğin C ve D yüzeyleri arasındaki Hall potansiyeli için

$$V_H = -\frac{1}{ne} \frac{iB}{a} \quad (5.17)$$

ifadesi bulunur. Burada Eş. 5.17'te görüldüğü gibi Hall gerilimi elektronların konsantrasyonu ( $n$ ) ve örneğin kalınlığı ( $a$ ) ile ters orantılıdır. Eş. 5.17 başka şekilde

$$V_H = R_H \frac{iB}{a} \quad (5.18)$$

ile verilebilir. Eş. 5.18'te  $R_H$  Hall sabiti;

$$R_H = -\frac{1}{ne} \quad (5.19)$$

ile verilir. Herhangi bir iletken için,  $R_H$ 'yi deneysel olarak ölçerek, o iletken içindeki yük taşıyıcılarının yoğunluğunu belirleyebiliriz. Yine  $\sigma$ , elektriksel iletkenlik katsayısı ve  $R_H$  Hall katsayısı deneysel olarak ölçülebilirse;

$$\mu = \frac{v}{E} = \frac{\sigma}{ne} = \sigma R_H \quad (5.20)$$

eşitliğinden yararlanarak yük taşıyıcılarının mobiliteleri tayin edilebilir.

Bu çalışmada malzemeler üzerine Van der Pauw tekniği kullanılarak kontaklar atıldı [72]. Ölçümler, 0 ile 1,2 T aralığında uygulanan manyetik alanda yapıldı. Ölçümler Gazi Üniversitesi Fizik Bölümünde bulunan Lake Shore 7507 Hall Effect Measurements System kullanılarak alındı. Ölçümler sırasında numune üzerine 1 mA'lık akım uygulandı ve gerilim değerleri IEEE interface kartı kullanılarak Lake Shore firması tarafından yazılan program ile otomatik olarak bilgisayardan okundu.

#### **5.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)**

Taramalı elektron mikroskobu organik, inorganik, seramik, metal vb., bir çok farklı malzemenin yüzey görüntülenmesinde ve analizinde kullanılan bir metottur. SEM'in belirli alanlarda diğer mikroskoplardan üstün olduğu bazı özellikleri vardır. Bunlardan en önemlisi odak derinliğidir. Özellikle yüzeyin topoğrafik ayrıntılarının görüntülenmesinde bu özellikten yararlanır.

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

Bu çalışmada kullanılan hızlı soğutulmuş cam numuneler 840 °C'de 50 saat sinterlendikten sonra doğrudan taramalı elektron mikroskobuna konularak görüntü alındı. Ölçümler için Çekmece Nükleer Araştırma ve Eğitim Merkezinde bulunan Jeol 6390 model taramalı elektron mikroskobu kullanıldı.

#### **5.5. X-Işını Toz Difraksiyonu (XRD)**

Kristaller, belirli bir yerleşim düzeni içerisinde bir araya gelen atomların meydana getirdikleri yerleşim düzeninin üç boyutlu uzayda tekrarı ile oluşur. Böyle olunca kristaller, gaz ve sıvılardan farklıdır. Çünkü gaz ve sıvılarda atomik düzenlenme

periyodik değildir. Bununla beraber bütün katılar da kristal değildir; cam ve seramik gibi bazı katılar amorfudur ve atomları rastgele dizilmişlerdir. Gerçekte de sıvı ile amorf katı arasında fazla fark yoktur ve amorf katıya genellikle hızlı soğutulmuş sıvı gözüyle bakılır.

X-ışını difraksiyon metodu kristal yapıların ve fazların belirlenmesi için iyi bir tekniktir. Kristal olan katılarda numunenin özelliğini belirleyen keskin ve şiddetli pik gözlenirken amorf katılarda ise geniş pik veya pikler gözlenir. Bu metot cam-seramik numunede bulunan mevcut farklı fazların miktarları hakkında yaklaşık bir fikir vermesinin yanı sıra, piklerin genişlikleri kullanılarak kristal boyutunun ölçülmesine olanak sağlar.

Bu çalışmada, ısıtılma işlemi görmüş numuneler agat havanında toz haline getirildi. Toz numunenin sahip olduğu fazlar SANAEM’de bulunan bilgisayar kontrollü Bruker marka D8 Advance model toz difraktometrede, Cu-K $\alpha$  ( $\lambda=1,5418$  Å) ışınması kullanılarak tespit edildi. Tarama hızı 2° / dk olmak üzere ölçümler  $2\theta = 4^\circ$  den  $60^\circ$ ’e aralığında alındı.

Bu desenlerden elde edilen piklerin analizleri, Uluslararası Difraksiyon Bilgi Merkezi (ICDD) verileri ile karşılaştırılarak yapıldı. Hazırlanan numunelerin kristal büyüklükleri Scherrer eşitliği kullanılarak,

$$L_{hkl} = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (5.21)$$

hesaplanmıştır [73]. Burada  $L_{hkl}$ ; Kristal büyüklüğü,  $\lambda$ ; kullanılan x-ışını kaynağının dalga boyu,  $\beta$ ; x-ışını desenlerindeki piklerin yarı yükseklik pik genişliği (Full Width Half Maximum, FWHM) ve  $\theta$ ; pik açısıdır. Kristal büyüklükleri doğrudan kristalin kalitesi hakkında bilgi verir ve XRD ile elde edilen kırınım pikinin yarı yükseklik pik genişliği ile ters orantılıdır. Kırınım pikinin oldukça dar olması kristal büyüklüğünün büyük olmasını sağlayacaktır ve bu durumda kristalin kaliteli bir yapıya sahip

olduğunu göstermektedir. Numunelerde oluşan düşük sıcaklık (2212) ve yüksek sıcaklık (2223) fazlarının hacimsel oranları ise safsızlık pikleri göz ardı edilerek aşağıda verilen bağıntılar yardımıyla hesaplanmıştır.

$$V_{2212} = \frac{\sum I_{(2212)}}{\sum I_{(2212)} + \sum I_{(2223)}} \% \quad (5.22)$$

$$V_{2223} = \frac{\sum I_{(2223)}}{\sum I_{(2212)} + \sum I_{(2223)}} \% \quad (5.23)$$

Bağıntılardaki  $I_{(2212)}$ ; düşük sıcaklık fazındaki piklerin şiddetini,  $I_{(2223)}$ ; yüksek sıcaklık fazındaki piklerin şiddetini göstermektedir [74].

## 6. DENEYSEL BULGULAR

### 6.1. Termal Analiz Sonuçları

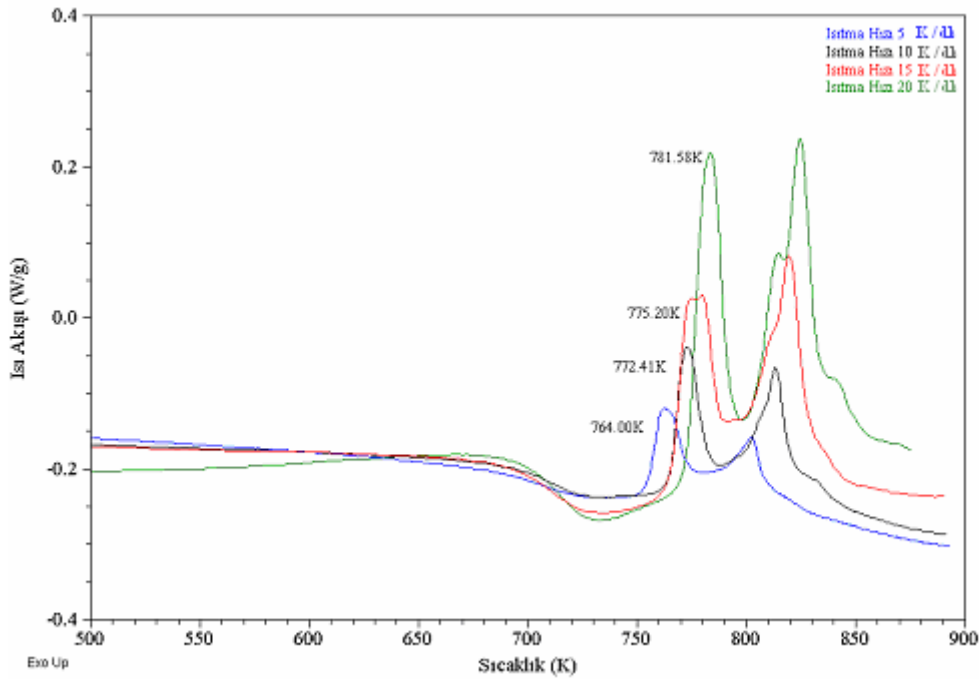
Bir camdaki veya kristaldeki herhangi bir yapısal değişiklik veya kimyasal reaksiyonlar ona eşlik eden ısı şeklindeki enerjinin alınması veya verilmesi ile belirlenebilmektedir. DSC eğrilerinde bu ısı kaybı veya ısı kazancı açıkça görülebilir. Eğrilerde kristalleşme pik sıcaklığının altında veya üstünde kalan alan kristalleşme entalpisi ( $\Delta H$ ) olarak adlandırılır. Reaksiyon esnasında  $\Delta H$  değeri pozitif ise endotermik pik ortaya çıkar ve numune ısı almaktadır eğer,  $\Delta H$  değeri negatif ise ekzotermik pik ortaya çıkar ve numune ısı vermektedir.

Bu çalışmada aktivasyon enerjisi, DSC sonuçları kullanılarak izotermal olmayan kinetik teoriler kurulmuş ve her biri çeşitli kabullenmeler altında türetilmiş üç farklı metotla hesaplandı. Buradaki aktivasyon enerjisi numunenin kristalleşmesi için gerekli enerji miktarıdır.

Bu deneyde  $\text{Bi}_{2-x}\text{V}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  sisteminde bizmut yerine  $x=0,1, 0,3$  ve  $0,5$  oranlarında vanadyum katkısı yapılarak cam seramik yöntem ile üretildi. Elde edilen numunelerden termal analiz ölçümlerinde toz ve parça olmak üzere iki farklı numune kullanıldı. Bu ayrımın nedeni, kristalleşme mekanizmasını anlamaya yardımcı olmasıdır.

#### 6.1.1. $\text{Bi}_{1,9}\text{V}_{0,1}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ kompozisyonuna ait termal analiz sonuçları

Hızlı soğutma sonucunda elde edilen ağırlıkları 10-20 mg arasında değişen toz ve parça numuneler alüminyum kaba konularak azot gazı ortamında farklı ısıtma hızları (5 K/dk, 10 K/dk, 15 K/dk ve 20 K/dk) takip edilerek termal analiz deneyleri yapıldı. Şekil 6.1’de  $\text{Bi}_{1,9}\text{V}_{0,1}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  kompozisyonundaki toz numuneye ait DSC eğrileri görülmektedir. Şekil 6.1’den faydalanarak numuneye ait camsı geçiş sıcaklığı, kristalleşme sıcaklığı, kristalleşme entalpi değerleri Çizelge 6.1’de



Şekil 6. 1.  $\text{Bi}_{1.9}\text{V}_{0.1}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  kompozisyonundaki toz numunelere ait DSC eğrileri

gösterilmiştir. Bu değerlerden kristalleşme sıcaklığının, ısıtma hızına bağlı olarak arttığı görülmektedir. Bu durum sistemin çekirdeklenme oranı ile ilgilidir. Isıtma hızı yavaş olduğunda çekirdeklenme için gerekli enerji aralığı daha uzun sürede geçileceğinden çekirdeklenme tesir kesiti de artacaktır. Çizelge incelendiğinde kristalleşme sıcaklığının ısıtma hızı 5 K/dk olduğunda 764 K, ısıtma hızı 20 K/dk olduğunda 781,58 K olduğu görülmektedir. BSCCO sisteminde bu sıcaklıklar civarında oluşan ekzotermik piklerin çekirdeklenmeden dolayı ortaya çıktığı ileri sürülmektedir [75]. Kristalleşme pikinin yanında çıkan her dört ısıtma hızındaki ikinci ekzotermik pik ise CaO ve  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$  safsızlık pikidir [76]. Bu numunede safsızlık pik sıcaklık değerleri ısıtma hızına bağlı olarak, 802,3 813,2 819,4 ve 824,7 K değerlerinde ortaya çıkmıştır.

Bu numuneye ait aktivasyon enerji değerleri Çizelge 6.1'deki verilerden faydalananarak Eş. 5.5 - Eş. 5.7 kullanılarak hesaplandı. Şekil 6.2. a.- c sırasıyla Takhor, Augis-Bennett ve Kissinger modeline göre elde edilen grafikleri

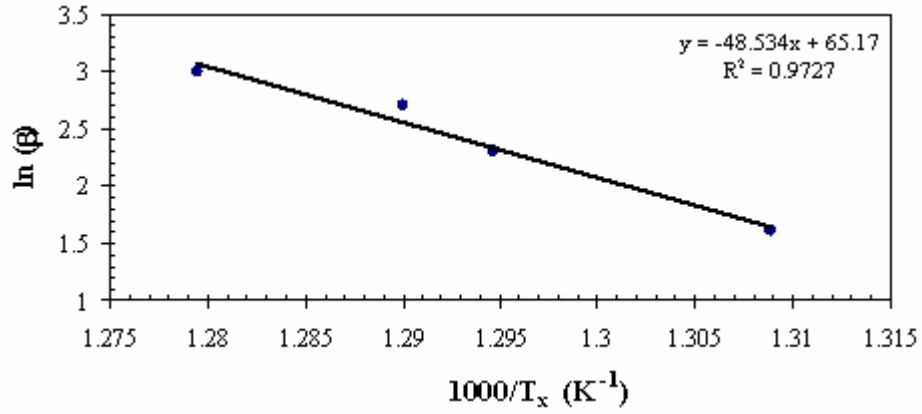
Çizelge 6. 1.  $\text{Bi}_{1,9}\text{V}_{0,1}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  kompozisyonundaki toz numunelerden elde edilen DSC sonuçları

| Isıtma Hızı, $\beta$ (K/dk) | $T_g$ (K) | $T_{Baş}$ (K) | $T_{Bit}$ (K) | $T_y$ (K) | $T_x$ (K) | x     | Kristalleşme Entalpisi, $\Delta H$ (J/g) |
|-----------------------------|-----------|---------------|---------------|-----------|-----------|-------|------------------------------------------|
| 5                           | 682,43    | 755,32        | 774,85        | 771,36    | 764,00    | 0,974 | 12,62                                    |
| 10                          | 686,22    | 765,03        | 787,64        | 771,36    | 772,41    | 0,359 | 11,59                                    |
| 15                          | 689,06    | 765,74        | 790,49        | 771,36    | 775,20    | 0,219 | 13,30                                    |
| 20                          | 692,86    | 766,61        | 798,55        | 771,36    | 781,58    | 0,059 | 16,55                                    |

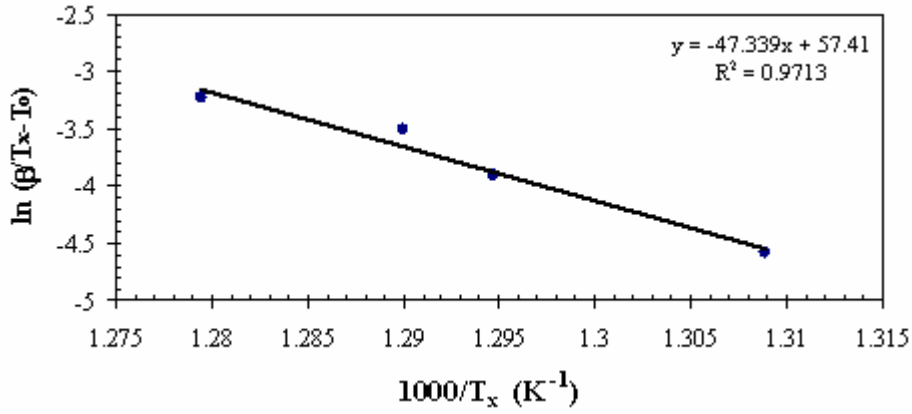
göstermektedir. Bu grafiklerin eğiminden hesaplanan aktivasyon enerji değerleri Çizelge 6.3’de verilmiştir.

Çizelge 6.1’deki x değeri Eş. 5.8’te yerine yazıldığında  $\ln[-\ln(1-x)]$ ’in  $\ln(\beta)$ ’ya karşı grafiği çizildiğinde doğrunun eğiminden Avrami Üstel değerinin  $n= 2,7932$  olduğu belirlendi (Şekil 6.3). Eğrinin Avrami üsteli  $n \approx 2$ ’dir. Burada n değerinden hacimsel çekirdeklenme ve tek boyutta büyüme meydana geldiği söylenebilir.

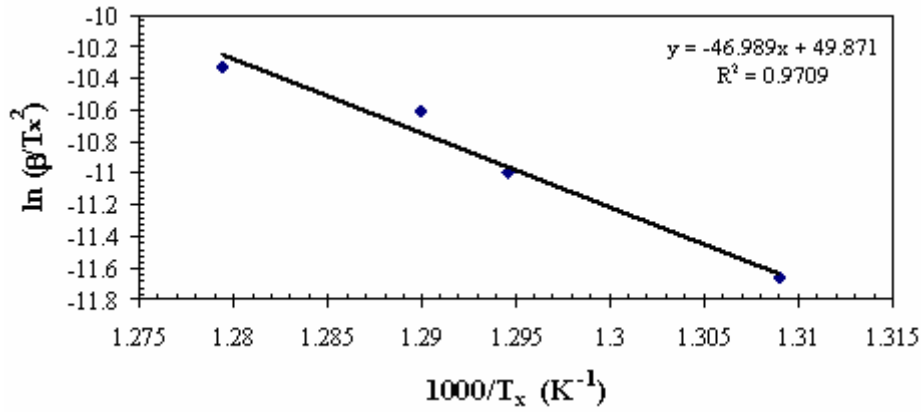
$\text{Bi}_{1,9}\text{V}_{0,1}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  kompozisyonundaki parça numuneye ait farklı ısıtma hızlarındaki DSC eğrileri Şekil 6.4’te verilmiştir. Burada ısıtma hızı 5 K/dk olduğunda kristalleşme pik sıcaklığı 768,90 K’de ortaya çıkmıştır. Fakat 20 K/dk ısıtma hızı ile analiz yapıldığında kristalleşme pik sıcaklığı 785,70 K’de ortaya çıkmıştır. Aynı şekilde ısıtma hızının artmasıyla camsı geçiş sıcaklığının arttığı görülmektedir. Fakat ısıtma hızının artmasıyla dönüşüme uğrayan hacim oranının (x) azaldığı açıkça görülmektedir. Ayrıca kristalleşme pikinin yanında çıkan ikinci ekzotermik pik ise CaO ve  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$  safsızlık pikidir. Bu numunede safsızlık pik sıcaklık değerleri ısıtma hızına bağlı olarak, 804,2, 816,2, 820,3 ve 823,7 K değerlerinde ortaya çıkmıştır.



(a)

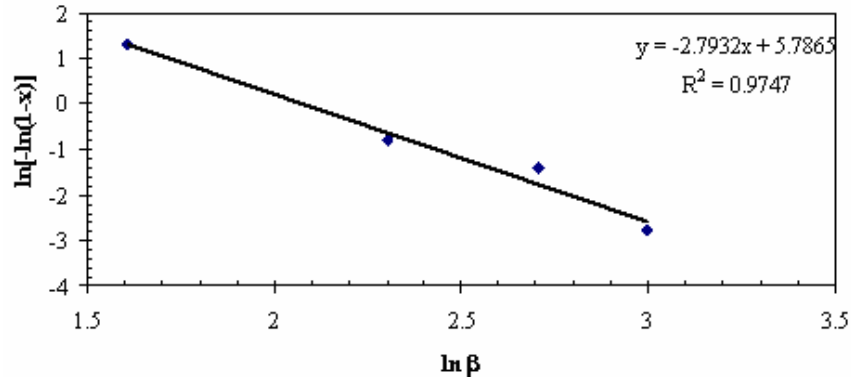


(b)

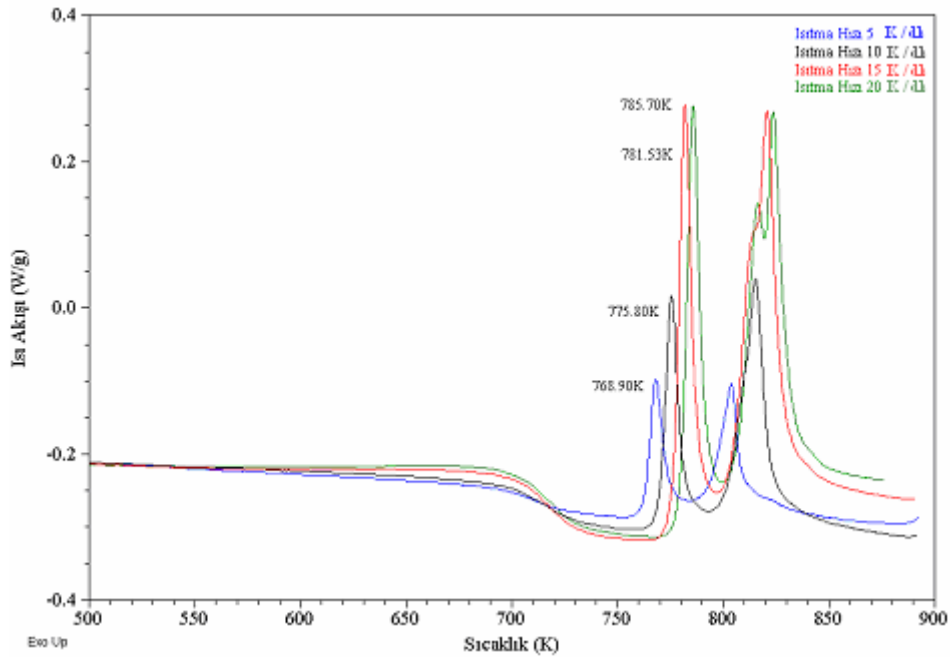


(c)

Şekil 6. 2.  $\text{Bi}_{1.9}\text{V}_{0.1}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  kompozisyonundaki toz numunelerden elde edilen a- Takhor modeline göre  $\ln(\beta)$  'nin  $1000/T_x$  'e karşı grafiği, b- Augis-Bennett modeline göre  $\ln(\beta/T_x - T_0)$  'nin  $1000/T_x$  'e karşı grafiği, c-Kissinger modeline göre  $\ln(\beta/T_x^2)$  'nin  $1000/T_x$  'e karşı grafiği



Şekil 6. 3. Toz numuneye ait  $\ln[-\ln(1-x)]$ 'in  $\ln(\beta)$  'ya göre grafiği



Şekil 6. 4.  $\text{Bi}_{1,9}\text{V}_{0,1}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  kompozisyonundaki parça numuneye ait DSC eğrileri

Çizelge 6. 2.  $\text{Bi}_{1,9}\text{V}_{0,1}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  kompozisyonundaki parça numunelerden elde edilen DSC sonuçları

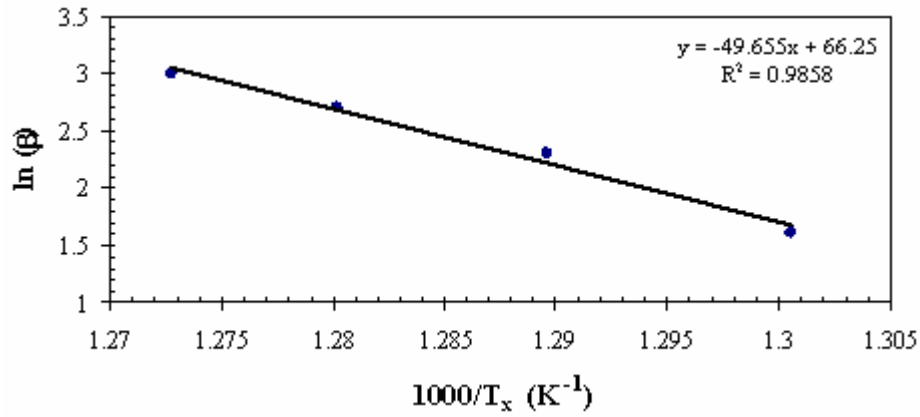
| Isıtma Hızı $\beta$ (K/dk) | $T_g$ (K) | $T_{Baş}$ (K) | $T_{Bit}$ (K) | $T_y$ (K) | $T_x$ (K) | x     | Kristalleşme Entalpisi, $\Delta H$ (J/g) |
|----------------------------|-----------|---------------|---------------|-----------|-----------|-------|------------------------------------------|
| 5                          | 687,64    | 763,05        | 781,96        | 778,95    | 768,90    | 0,996 | 15,03                                    |
| 10                         | 690,01    | 770,06        | 792,86        | 778,95    | 775,80    | 0,875 | 14,06                                    |
| 15                         | 693,33    | 776,61        | 796,18        | 778,95    | 781,53    | 0,238 | 16,45                                    |
| 20                         | 697,59    | 780,17        | 800,92        | 778,95    | 785,70    | 0,030 | 12,24                                    |

Bu numuneye ait aktivasyon enerji değerleri Çizelge 6.2'deki verilerden faydalanarak Eş. 5.5 - Eş. 5.7 kullanılarak hesaplandı. Şekil 6.5. a.- c sırasıyla Takhor, Augis-Bennett ve Kissinger modeline göre elde edilen grafikleri göstermektedir. Bu grafiklerin eğiminden hesaplanan aktivasyon enerji değerleri Çizelge 6.3'te verilmiştir. Bu çizelgeden görüldüğü gibi toz numunelere ait aktivasyon enerji değerleri parça numunelere ait aktivasyon enerji değerlerinden daha küçüktür.

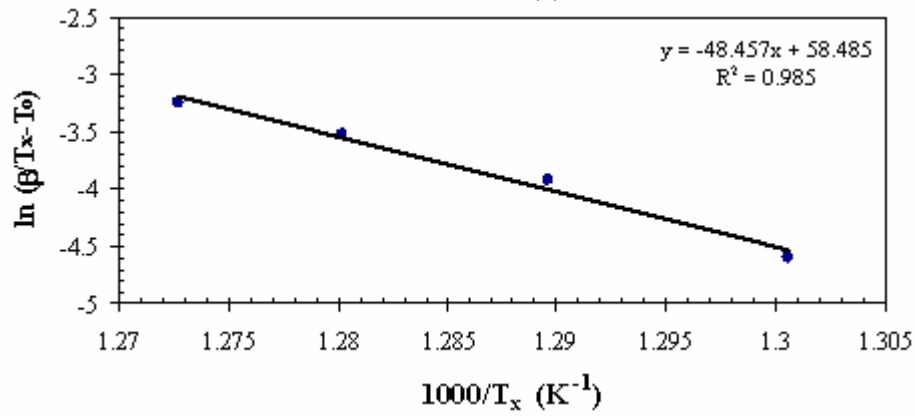
Çizelge 6.1 ve Çizelge 6.2 incelendiğinde toz ve parça numunelere ait değerlerde farklılıklar vardır. Toz numuneye ait farklı ısıtma hızlarının takip edilmesiyle ortaya çıkan kristalleşme sıcaklıklarının aynı ısıtma hızlarında parça numunelerinkinden daha küçük olduğu çizelgelerde görülmektedir.

Çizelge 6.2'deki  $x$  değeri Eş. 5.8'te yerine yazıldığında  $\ln[-\ln(1-x)]$ 'nın  $\ln(\beta)$  'ya karşı grafiği çizildiğinde doğrunun eğiminden Avrami Üstel değerinin  $n= 3,5916$  olduğu belirlendi (Şekil 6.6). Reaksiyon için Avrami üsteli  $n \approx 3$ 'tür.  $n$ 'nin bu değerine göre hacimsel çekirdeklenme ve iki boyutta büyüme gerçekleşmiştir.

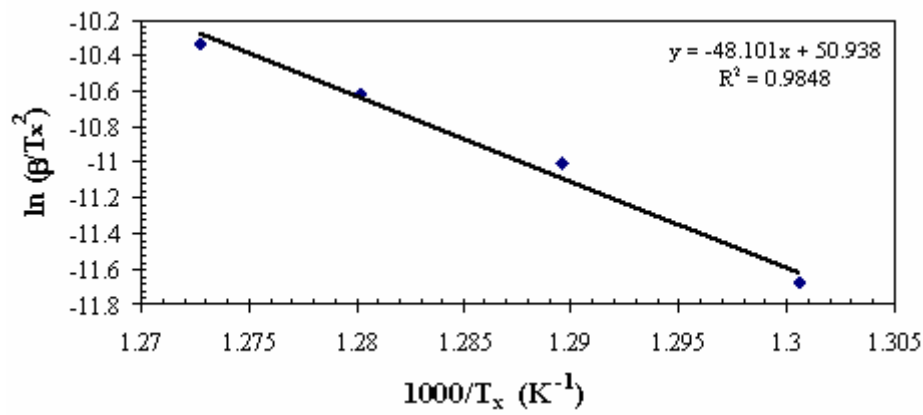
Şekil 6.7'de 0,1 oranında vanadyum katkısı yapılmış toz ve parça numunelerin TGA eğrileri görülmektedir. Her iki numunenin ağırlıkları 15 mg civarında alınmış ve ısıtma hızları 10 K/dk olarak takip edilmiştir. Ölçümler azot gazı ortamında yapılmıştır. Toz numuneye ait eğride görüldüğü gibi toplam kütle kazancı % 1,325 iken parça numuneye ait kütle kazancı % 0,7413'tür. Bu kütle kazancı oksitlenmeden dolayıdır. Toz numunenin yaklaşık 650 K civarında oksijen almaya başladığı ve 930 K civarında oksitlenmenin sona erdiği belirlendi. Fakat parça numunenin yaklaşık 775 K civarında oksijen almaya başladığı ve 978 K civarında oksitlenmenin sona erdiği belirlendi. Bu numunelerde oksitlenmenin en fazla olduğu 930 ve 978 K değerlerinden sonra numunelerde kütle kaybı gözlenmektedir.



(a)



(b)

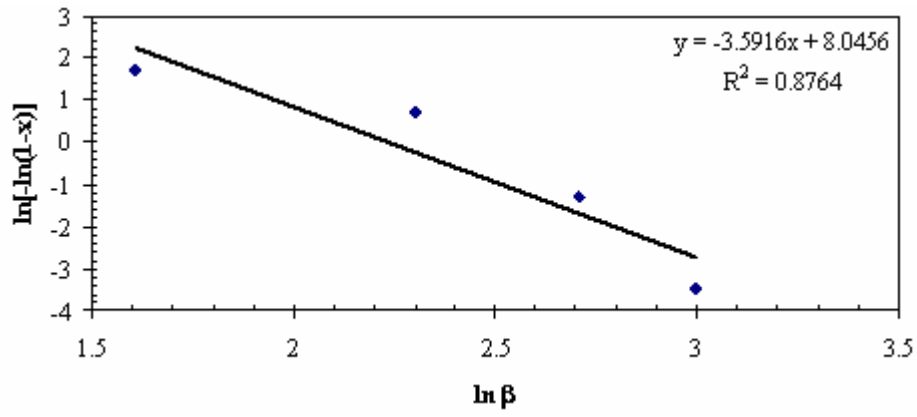


(c)

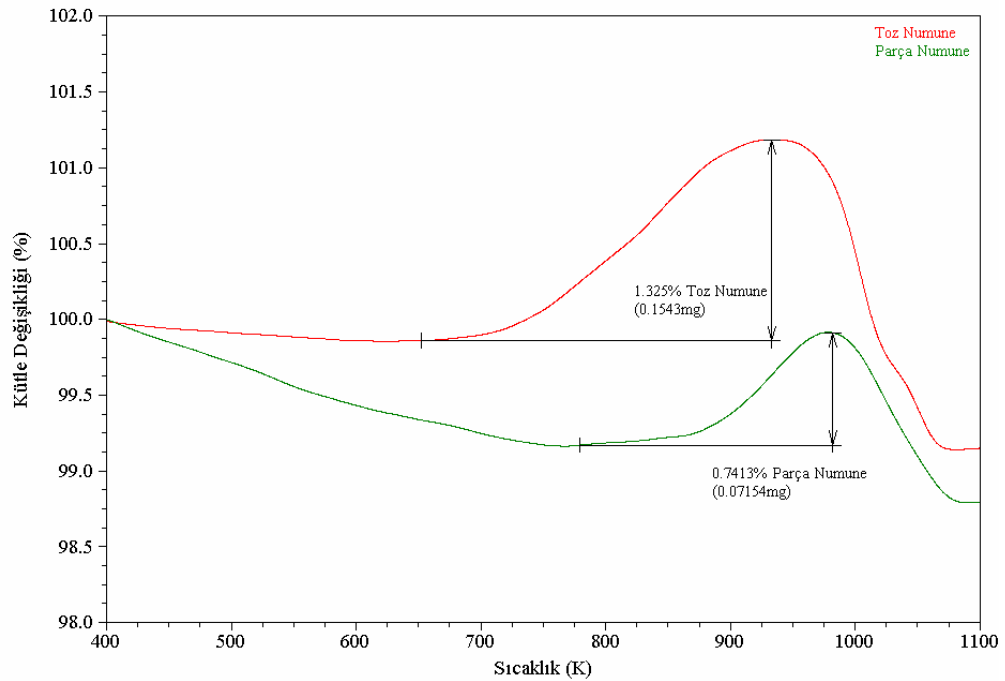
Şekil 6. 5.  $\text{Bi}_{1.9}\text{V}_{0.1}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  kompozisyonundaki parça numunelerden elde edilen a- Takhor modeline göre  $\ln(\beta)$  'nin  $1000/T_x$  'e karşı grafiği, b- Augis-Bennett modeline göre  $\ln(\beta/T_x - T_0)$  'ın  $1000/T_x$  'e karşı grafiği, c-Kissinger modeline göre  $\ln(\beta/T_x^2)$  'nin  $1000/T_x$  'e karşı grafiği

Çizelge 6. 3.  $\text{Bi}_{1,9}\text{V}_{0,1}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  kompozisyonundaki toz ve parça numunelere ait aktivasyon enerji değerleri

| Metot         | Toz Numune (kJ/mol) | Parça Numune (kJ/mol) |
|---------------|---------------------|-----------------------|
| Takhor        | 403,511             | 412,357               |
| Augis-Bennett | 393,576             | 402,397               |
| Kissenger     | 390,666             | 399,437               |



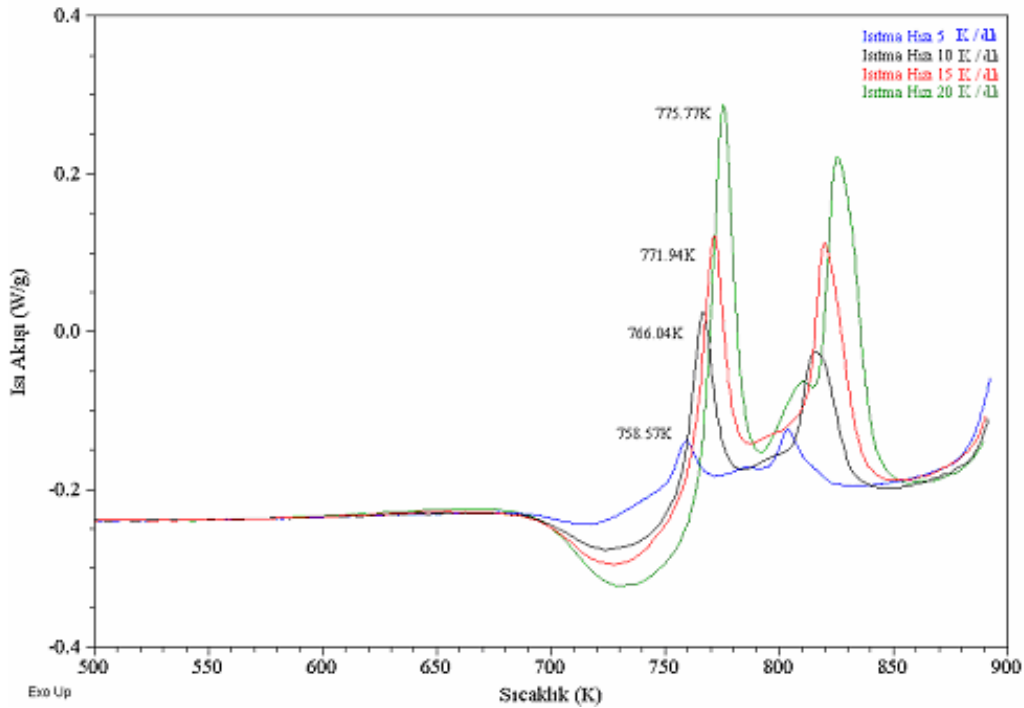
Şekil 6. 6. Parça numuneye ait  $\ln[-\ln(1-x)]$ 'in  $\ln(\beta)$  'ya göre grafiği



Şekil 6. 7. 10 K/dk ısıtma hızıyla alınan  $\text{Bi}_{1,9}\text{V}_{0,1}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  kompozisyonundaki parça ve toz numunelerine ait TGA eğrileri

### 6.1.2. $\text{Bi}_{1,7}\text{V}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ kompozisyonuna ait termal analiz sonuçları

Bi-2223 sistemine ağırlıkça bizmutun yerine 0,3 oranında vanadyum katkısı yapılarak 1150 °C’de eriyik hale getirildikten sonra hızlı bir şekilde soğutulan amorf, 10-20 mg arasında değişen toz ve parça numuneler alüminyum kaba konularak azot gazı ortamında farklı ısıtma hızları takip edilerek DSC deneyleri yapıldı. Şekil 6.8’de  $\text{Bi}_{1,7}\text{V}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  kompozisyonundaki toz numuneye ait DSC eğrileri görülmektedir. Şekil 6.8’den faydalanarak numuneye ait camı geçiş sıcaklığı, kristalleşme sıcaklığı, kristalleşme entalpi değerleri Çizelge 6.4’de gösterilmiştir. Bu değerlerden kristalleşme sıcaklığının ısıtma hızına bağlı olarak arttığı görülmektedir. Ayrıca CaO ve  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$  safsızlık piklerinden oluşan ikinci ekzotermik pik değerleri ise ısıtma hızına bağlı olarak, 803,3, 816,1, 819,6 ve 826 K değerlerinde ortaya çıkmıştır.



Şekil 6. 8.  $\text{Bi}_{1,7}\text{V}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  kompozisyonundaki toz numunelere ait DSC eğrileri

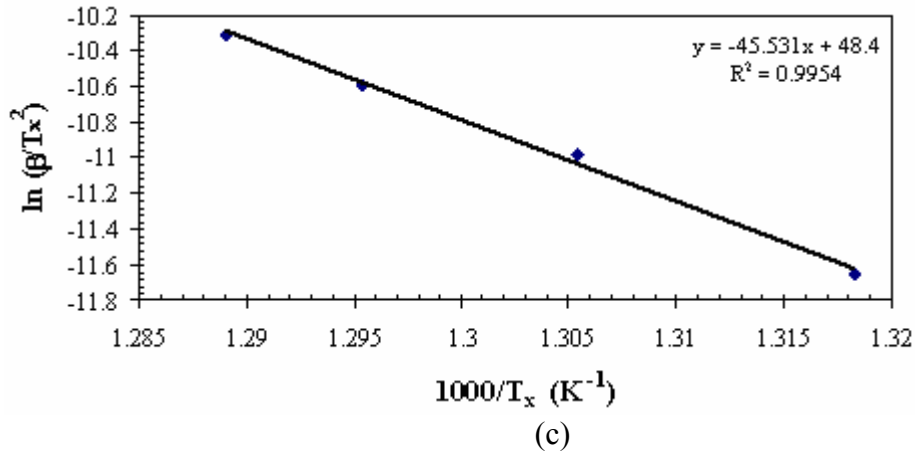
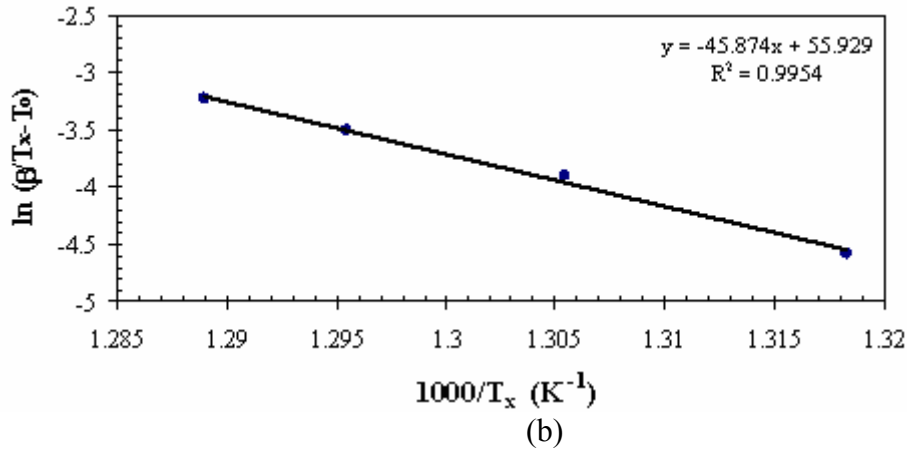
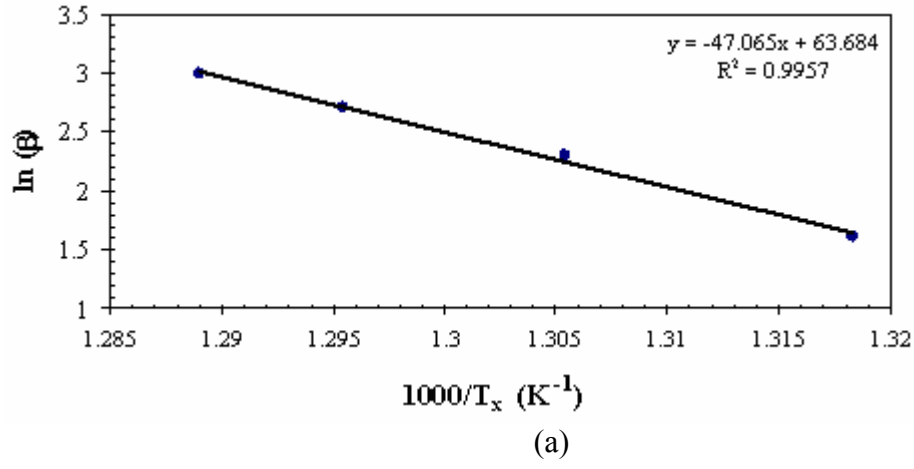
Çizelge 6. 4.  $\text{Bi}_{1,7}\text{V}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  kompozisyonundaki toz numunelerden elde edilen DSC sonuçları

| Isıtma Hızı, $\beta$ (K/dk) | $T_g$ (K) | $T_{Baş}$ (K) | $T_{Bit}$ (K) | $T_y$ (K) | $T_x$ (K) | x     | Kristalleşme Entalpisi, $\Delta H$ (J/g) |
|-----------------------------|-----------|---------------|---------------|-----------|-----------|-------|------------------------------------------|
| 5                           | 680,53    | 717,05        | 772,48        | 766,41    | 758,57    | 0.988 | 12,68                                    |
| 10                          | 683,85    | 729,30        | 779,59        | 766,41    | 766,04    | 0.598 | 17,93                                    |
| 15                          | 687,64    | 729,85        | 788,12        | 766,41    | 771,94    | 0.375 | 18,49                                    |
| 20                          | 690,01    | 735,50        | 791,44        | 766,41    | 775,77    | 0.173 | 20,38                                    |

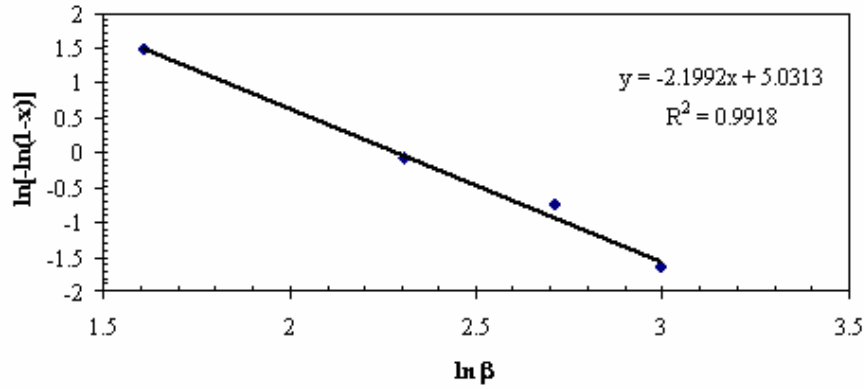
Bu numuneye ait aktivasyon enerji değerleri Çizelge 6.4'deki verilerden faydalanarak Eş. 5.5 - Eş. 5.7 kullanılarak hesaplandı. Şekil 6.9. a-c sırasıyla Takhor, Augis-Bennett ve Kissinger modeline göre elde edilen grafikleri göstermektedir. Bu grafiklerin eğiminden hesaplanan aktivasyon enerji değerleri Çizelge 6.6'da verilmiştir.

Çizelge 6.4'teki x değeri Eş. 5.8'te yerine yazıldığında  $\ln[-\ln(1-x)]$ 'in  $\ln(\beta)$ 'ya karşı grafiği çizildiğinde doğrunun eğiminden Avrami Üstel değerinin  $n= 2,1992$  olduğu belirlendi (Şekil 6.10). Eğrinin Avrami üsteli  $n \approx 2$ 'dir. Burada  $n$  değerinden hacimsel çekirdeklenme ve tek boyutta büyüme meydana geldiği söylenebilir.

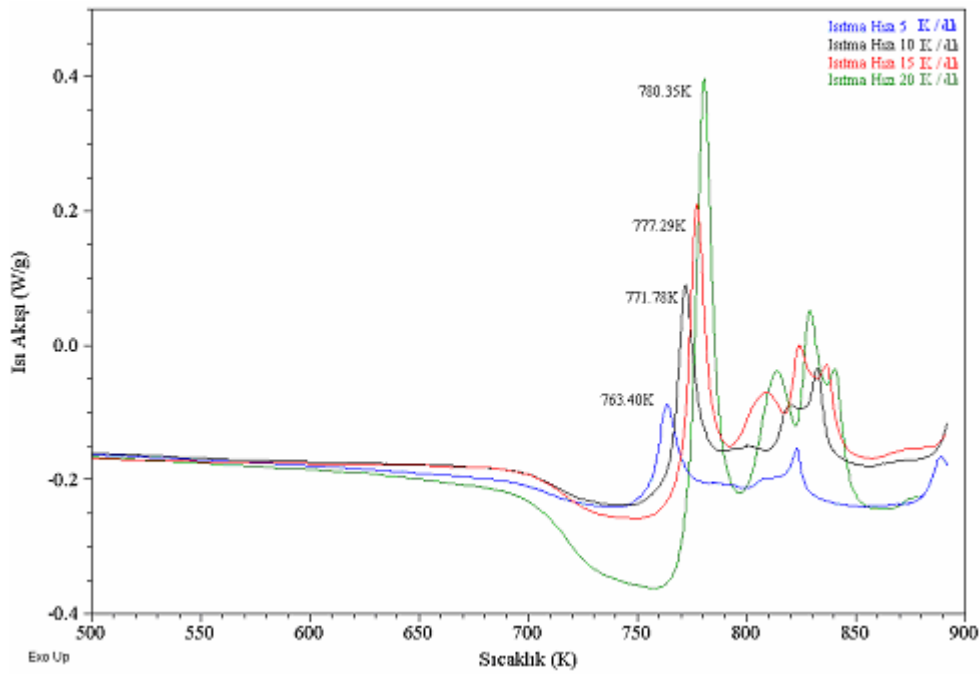
$\text{Bi}_{1,7}\text{V}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  kompozisyonundaki parça numuneye ait farklı ısıtma hızlarındaki DSC eğrileri Şekil 6.11'te verilmiştir. Burada, ısıtma hızı 5 K/dk olduğunda kristalleşme pik sıcaklığı 763,40 K'de ortaya çıkmıştır. Fakat 20 K/dk ısıtma hızı ile analiz yapıldığında kristalleşme pik sıcaklığı 780,35 K'de ortaya çıkmıştır. Aynı şekilde ısıtma hızının artmasıyla camsı geçiş sıcaklığının arttığı görülmektedir. Fakat ısıtma hızının artmasıyla dönüşüme uğrayan hacim oranı (x) azalmıştır. Kristalleşme pikinin yanında çıkan ikinci ekzotermik pik ise CaO ve  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$  safsızlık pikidir. Bu numunede safsızlık pik sıcaklık değerleri ısıtma hızına bağlı olarak, 822,7, 832,2, 825,1 ve 828,9 K değerlerinde ortaya çıkmıştır.



Şekil 6. 9.  $\text{Bi}_{1.7}\text{V}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  kompozisyonundaki toz numunelerden elde edilen a- Takhor modeline göre  $\ln(\beta)$  'nin  $1000/T_x$  'e karşı grafiği, b- Augis-Bennett modeline göre  $\ln(\beta/T_x - T_0)$  'ın  $1000/T_x$  'e karşı grafiği, c-Kissinger modeline göre  $\ln(\beta/T_x^2)$  'nin  $1000/T_x$  'e karşı grafiği



Şekil 6. 10. Toz numuneye ait  $\ln[-\ln(1-x)]$ 'nin  $\ln(\beta)$  'ya göre grafiği



Şekil 6. 11.  $\text{Bi}_{1,7}\text{V}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  kompozisyonundaki parça numunelere ait DSC eğrileri

Çizelge 6. 5.  $\text{Bi}_{1,7}\text{V}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  kompozisyonundaki parça numunelerden elde edilen DSC sonuçları

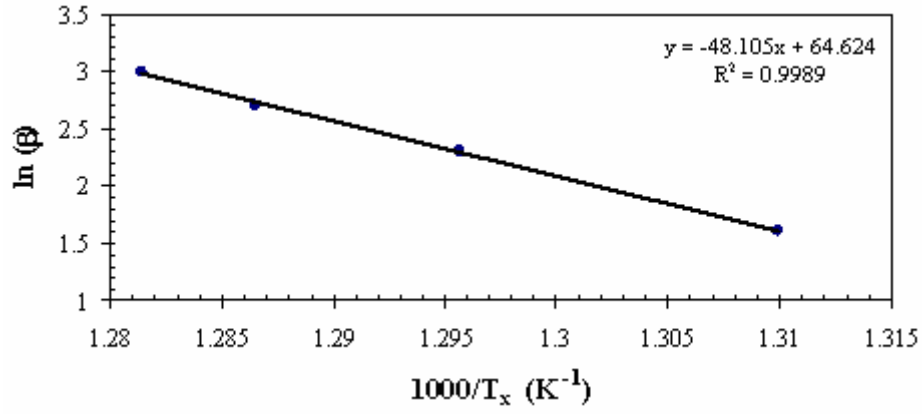
| Isıtma Hızı, $\beta$ (K/dk) | $T_g$ (K) | $T_{Baş}$ (K) | $T_{Bit}$ (K) | $T_y$ (K) | $T_x$ (K) | x     | Kristalleşme Entalpisi, $\Delta H$ (J/g) |
|-----------------------------|-----------|---------------|---------------|-----------|-----------|-------|------------------------------------------|
| 5                           | 684,80    | 744,53        | 778,64        | 775,33    | 763,40    | 0,994 | 17,06                                    |
| 10                          | 687,17    | 745,59        | 786,50        | 775,33    | 771,78    | 0,786 | 17,40                                    |
| 15                          | 690,23    | 752,62        | 791,90        | 775,33    | 777,29    | 0,353 | 15,09                                    |
| 20                          | 694,28    | 760,65        | 796,65        | 775,33    | 780,35    | 0,138 | 19,32                                    |

Çizelge 6.4 ve Çizelge 6.5 incelendiğinde toz ve parça numunelere ait değerlerde farklılıklar vardır. Parça numuneye ait kristalleşme pik sıcaklıkları toz numuneye ait kristalleşme pik sıcaklıklarından daha büyüktür. Buradan toz numunelerin daha düşük sıcaklıklarda kristalleşmeye uğradığını söylenebilir. Fakat kristalleşme pikinin şiddetli ve keskin olması buna rağmen toz numuneye ait kristalleşme pikinin buna oranla daha az şiddetli ve geniş olması parça numunelerde kristalleşme kesrinin daha yüksek olduğunu göstermektedir.

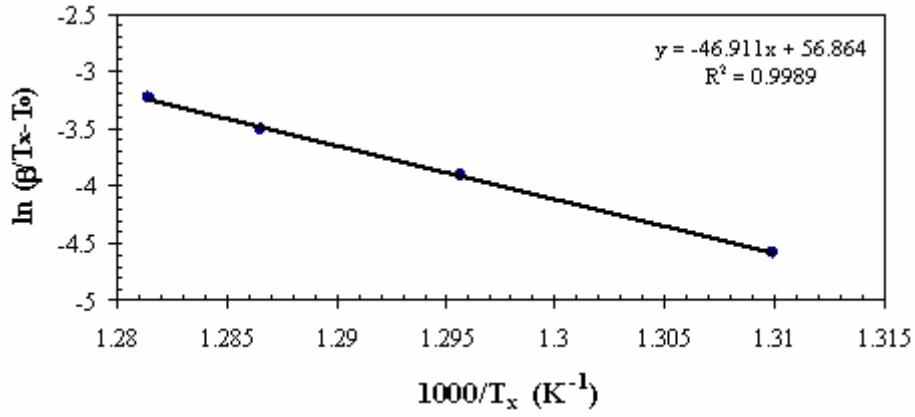
Diğer numunede olduğu gibi bu numuneye ait aktivasyon enerji değerleri Çizelge 6.5'deki verilerden faydalanarak Eş. 5.5 - Eş. 5.7 kullanılarak hesaplandı. Şekil 6.12. a-c sırasıyla Takhor, Augis-Bennett ve Kissinger modeline göre elde edilen grafikleri göstermektedir. Bu grafiklerin eğiminden hesaplanan aktivasyon enerji değerleri Çizelge 6.6'da verilmiştir. Bu çizelgeden görüldüğü gibi toz numunelere ait aktivasyon enerji değerleri parça numunelere ait aktivasyon enerji değerlerinden daha küçüktür.

Çizelge 6.5'deki  $x$  değeri Eş. 5.8'de yerine yazıldığında  $\ln[-\ln(1-x)]$ 'nın  $\ln(\beta)$ 'ya karşı grafiği çizildiğinde doğrunun eğiminden Avrami Üstel değerinin  $n= 2,5109$  olduğu belirlendi (Şekil 6.13). Reaksiyon için Avrami üsteli  $n \approx 2$ 'dir. Burada  $n$  değerinden hacimsel çekirdeklenme ve tek boyutta büyüme meydana geldiği söylenebilir.

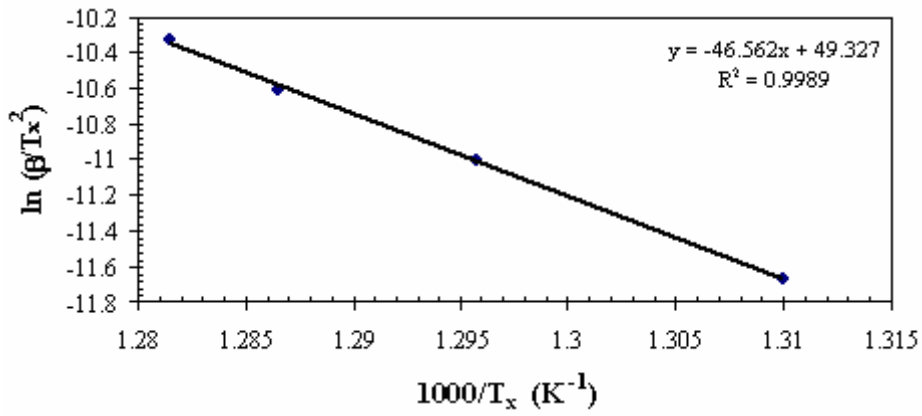
Şekil 6.14'de 0,3 oranında vanadyum katkısı yapılmış toz ve parça numunelerin TGA eğrileri görülmektedir. Her iki numunenin ağırlıkları 15 mg civarında alınmış ve ısıtma hızları 10 K/dk olarak takip edilmiştir. Ölçümler azot gazı ortamında yapılmıştır. Toz numuneye ait eğride görüldüğü gibi toplam kütle kazancı % 1,482 iken parça numuneye ait kütle kazancı % 0,800 dür. Bu kütle kazancı oksitlenmeden dolayıdır. Toz numunenin yaklaşık 710 K civarında oksijen almaya başladığı ve 928 K civarında oksitlenmenin sona erdiği belirlendi. Fakat parça numunenin yaklaşık 770 K civarında oksijen almaya başladığı ve 1000 K civarında oksitlenmenin sona erdiği belirlendi.



(a)



(b)

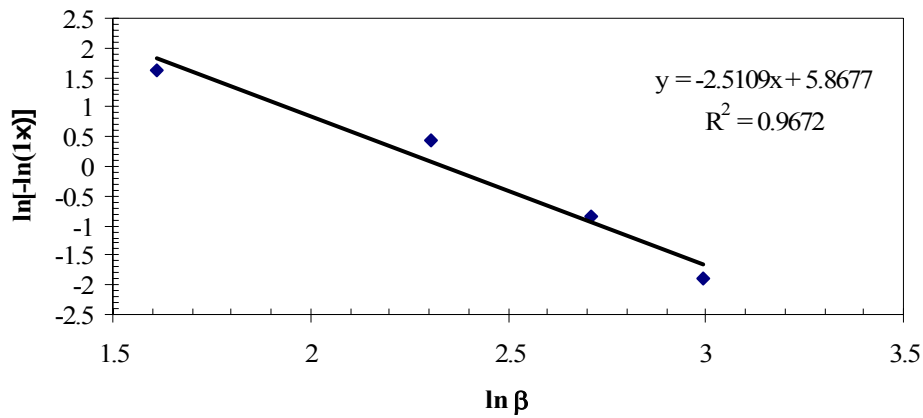


(c)

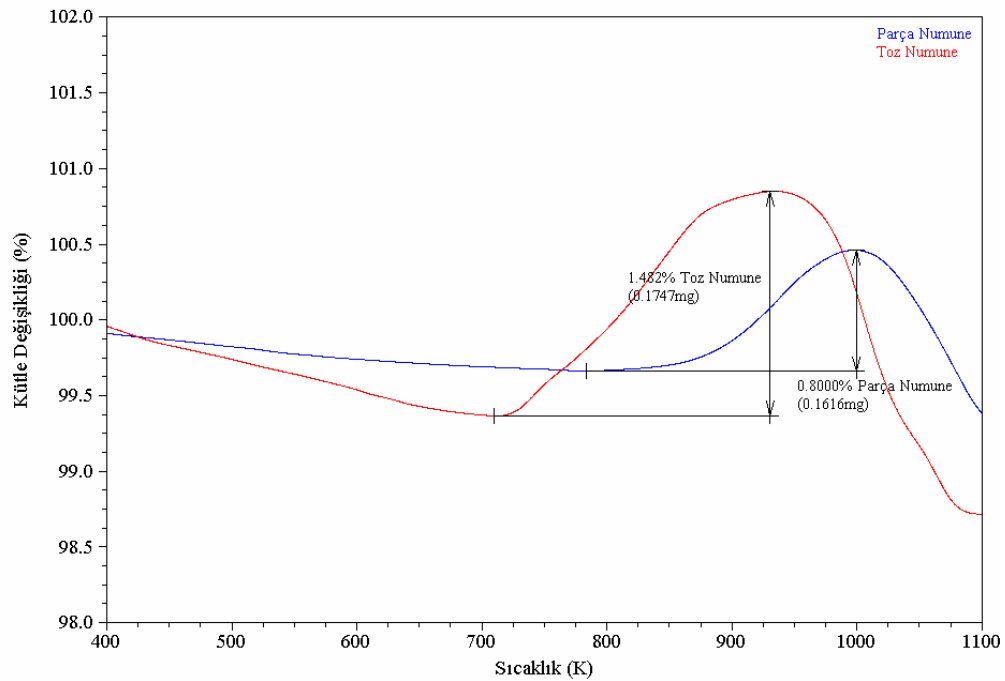
Şekil 6. 12.  $\text{Bi}_{1.7}\text{V}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  kompozisyonundaki parça numunelerden elde edilen a- Takhor modeline göre  $\ln(\beta)$  'nin  $1000/T_x$  'e karşı grafiği, b- Augis-Bennett modeline göre  $\ln(\beta/T_x - T_0)$  'ın  $1000/T_x$  'e karşı grafiği, c-Kissinger modeline göre  $\ln(\beta/T_x^2)$  'nin  $1000/T_x$  'e karşı grafiği

Çizelge 6. 6.  $\text{Bi}_{1,7}\text{V}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  kompozisyonundaki toz ve parça numunelerden elde edilen aktivasyon enerji değerleri

| Metot         | Toz Numune (kJ/mol) | Parça Numune (kJ/mol) |
|---------------|---------------------|-----------------------|
| Takhor        | 391,298             | 399,944               |
| Augis-Bennett | 381,396             | 390,018               |
| Kissenger     | 378,544             | 387,116               |



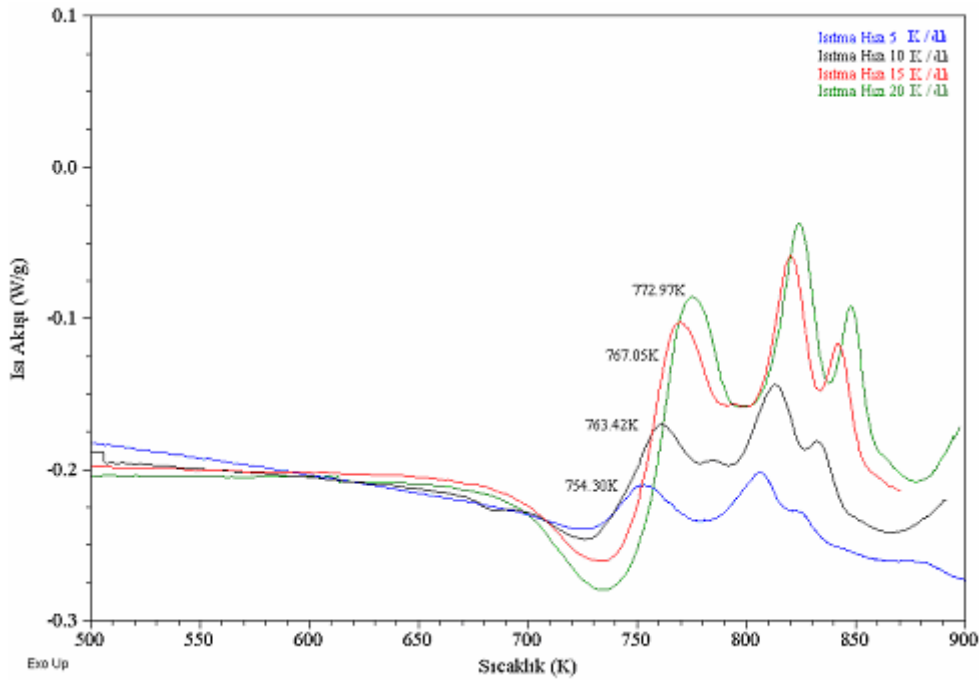
Şekil 6. 13. Parça numuneye ait  $\ln[-\ln(1-x)]$ 'nın  $\ln(\beta)$  'ya göre grafiği



Şekil 6. 14. 10 K/dk ısıtma hızıyla alınan  $\text{Bi}_{1,7}\text{V}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  kompozisyonuna ait parça ve toz numunelerin TGA eğrileri

### 6.1.3. $\text{Bi}_{1,5}\text{V}_{0,5}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ kompozisyonuna ait termal analiz sonuçları

Amorf durumdaki toz ve parça numunelerin termal özellikleri belirlenebilmesi için alüminyum kaba konularak azot gazı ortamında farklı ısıtma hızları takip edilerek termal analiz deneyleri yapıldı. Şekil 6.15’de  $\text{Bi}_{1,5}\text{V}_{0,5}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  kompozisyonundaki toz numuneye ait DSC eğrileri görülmektedir. Şekil 6.15’ten faydalananarak numuneye ait camsı geçiş sıcaklığı, kristalleşme sıcaklığı, kristalleşme entalpi değerleri Çizelge 6.7’de gösterilmiştir. Bu değerlerden kristalleşme sıcaklığının ısıtma hızına bağlı olarak arttığı görülmektedir. Camlarda kristalleşme ve geçiş sıcaklığı arasındaki fark, camların termal kararlılığını gösterir ki bu aynı zamanda üretim esnasındaki soğutma hızına da bağlıdır [77]. Bu fark ne kadar büyükse kararlılık o derece yüksektir. Buna göre kararlılık, deneyler süresince farklı ısıtma hızlarından elde edilen cam numunelere ait kristalleşme ve cam geçiş sıcaklığı arasındaki fark ısıtma hızı 20 K/dk olan numunede daha yüksektir.



Şekil 6. 15.  $\text{Bi}_{1,5}\text{V}_{0,5}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  kompozisyonundaki toz numunelere ait DSC eğrileri

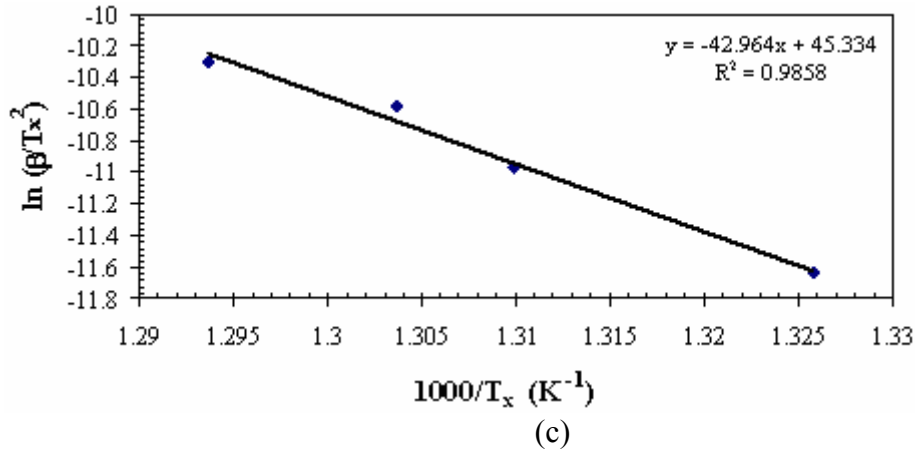
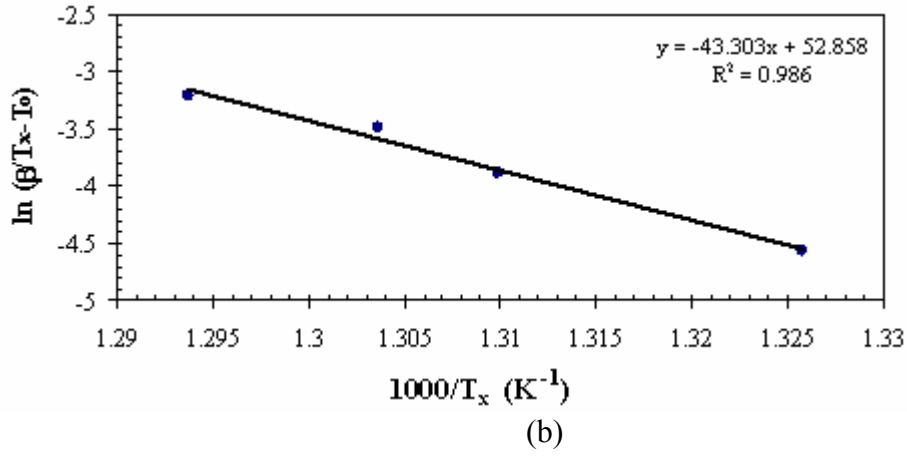
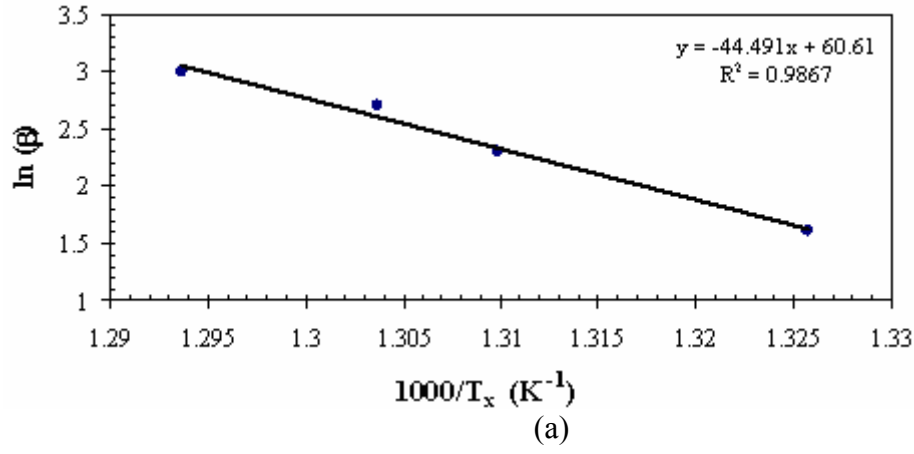
Isıtma hızı 5 K/dk olan numuneye ait ekzotermik pik 754,30 K'de ortaya çıkmıştır. Bu pik amorf numunenin kristalleşmeye başladığı sıcaklığa karşı gelmektedir. Yine bu eğride camsı geçiş sıcaklığının ( $T_g$ ), 668,79 K'de ortaya çıktığı görülmektedir. CaO ve  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$  safsızlık pikleri ısıtma hızına bağlı olarak, 806,6, 813,7, 820,3 ve 824,1 K' de ortaya çıkmıştır.

Bu numuneye ait aktivasyon enerji değerleri Çizelge 6.7'deki verilerden faydalanarak Eş. 5.5 - Eş. 5.7 kullanılarak hesaplandı. Şekil 6.16. a-c sırasıyla Takhor, Augis-Bennett ve Kissinger modeline göre elde edilen grafikleri göstermektedir. Bu grafiklerin eğiminden hesaplanan aktivasyon enerji değerleri Çizelge 6.9'da verilmiştir.

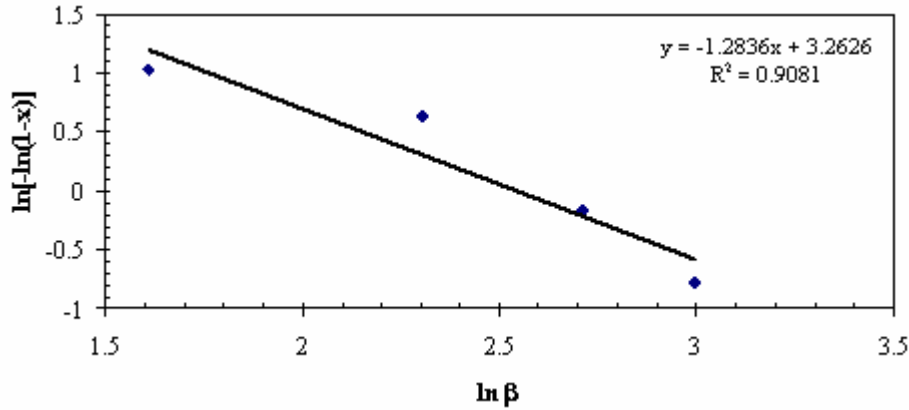
Çizelge 6.7'deki  $x$  değeri Eş. 5.8'te yerine yazıldığında  $\ln[-\ln(1-x)]$ 'in  $\ln(\beta)$  'ya karşı grafiği çizildiğinde doğrunun eğiminden Avrami Üstel değerinin  $n= 1,2836$  olduğu belirlendi (Şekil 6.17). Eğrinin Avrami üsteli  $n \approx 1$ 'dir. Burada  $n$  değerinden yüzeysel çekirdeklenme ve tek boyutta büyüme meydana geldiği söylenebilir.

Çizelge 6. 7.  $\text{Bi}_{1,5}\text{V}_{0,5}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  kompozisyonundaki toz numunelerden elde edilen DSC sonuçları

| Isıtma Hızı, $\beta$ (K/dk) | $T_g$ (K) | $T_{Baş}$ (K) | $T_{Bit}$ (K) | $T_y$ (K) | $T_x$ (K) | $x$   | Kristalleşme Entalpisi, $\Delta H$ (J/g) |
|-----------------------------|-----------|---------------|---------------|-----------|-----------|-------|------------------------------------------|
| 5                           | 668,79    | 729,30        | 777,80        | 766,72    | 754,30    | 0,938 | 7,287                                    |
| 10                          | 671,42    | 727,00        | 781,92        | 766,72    | 763,42    | 0,849 | 6,904                                    |
| 15                          | 673,90    | 735,05        | 788,59        | 766,72    | 767,05    | 0,570 | 9,094                                    |
| 20                          | 677,69    | 736,9         | 796,65        | 766,72    | 772,97    | 0,367 | 9,275                                    |



Şekil 6. 16. Bi<sub>1,7</sub>V<sub>0,3</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>10+δ</sub> kompozisyonundaki toz numunelerden elde edilen a- Takhor modeline göre  $\ln(\beta)$ 'nin  $1000/T_x$ 'e karşı grafiği, b- Augis-Bennett modeline göre  $\ln(\beta/T_x - T_0)$ 'in  $1000/T_x$ 'e karşı grafiği, c-Kissinger modeline göre  $\ln(\beta/T_x^2)$ 'nin  $1000/T_x$ 'e karşı grafiği

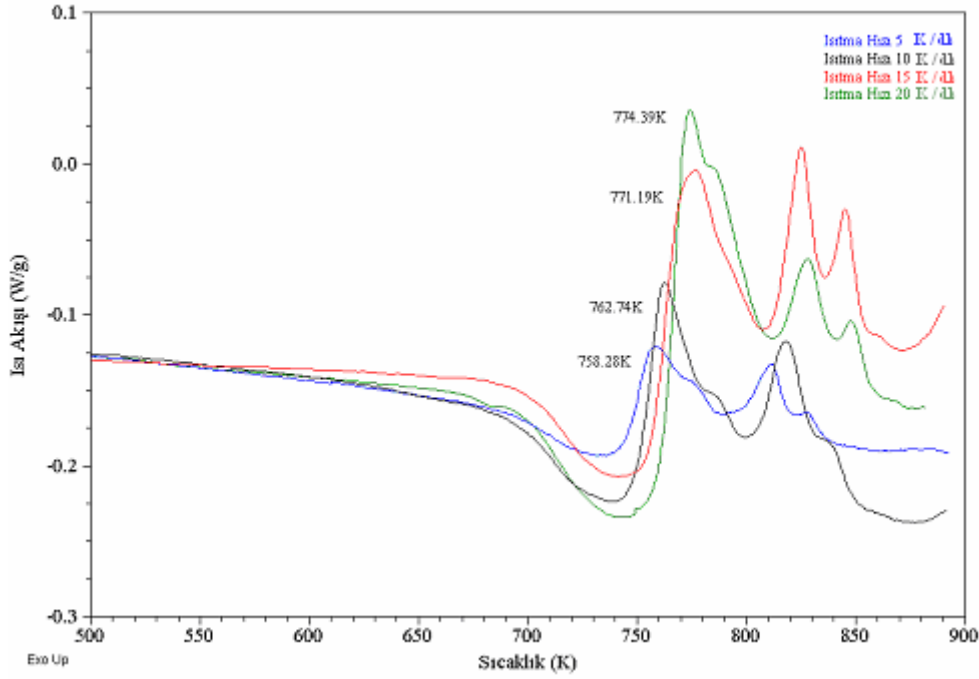


Şekil 6. 17. Toz numuneye ait  $\ln[-\ln(1-x)]$ 'in  $\ln(\beta)$  'ya göre grafiği

$\text{Bi}_{1,5}\text{V}_{0,5}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  kompozisyonundaki parça numuneye ait farklı ısıtma hızlarındaki DSC eğrileri Şekil 6.18'te verilmiştir. Burada, ısıtma hızı 5 K/dk olduğunda kristalleşme pik sıcaklığı 758,28 K'de ortaya çıkmıştır. Fakat 20 K/dk ısıtma hızı ile analiz yapıldığında kristalleşme pik sıcaklığı 774,39 K'de ortaya çıkmıştır. Aynı şekilde ısıtma hızının artmasıyla camsı geçiş sıcaklığının arttığı görülmektedir. Fakat ısıtma hızının artmasıyla dönüşüme uğrayan hacim oranının (x) azaldığı açıkça görülmektedir. CaO ve  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$  safsızlık pikleri ısıtma hızına bağlı olarak, 806,6, 813,7, 820,3 ve 824,1 K' de ortaya çıkmıştır. Diğer numunelerde olduğu gibi bu numunede de kristalleşme pik sıcaklık değerindeki gibi ısıtma hızıyla safsızlık piklerinin sıcaklık değerlerinde kaymalar mevcuttur.

Diğer numunelerde olduğu gibi bu numuneye ait aktivasyon enerji değerleri Çizelge 6.8'deki verilerden faydalanarak Eş. 5.5 - Eş. 5.7 kullanılarak hesaplandı. Şekil 6.19. a-c sırasıyla Takhor, Augis-Bennett ve Kissinger modeline göre elde edilen grafikleri göstermektedir. Bu grafiklerin eğiminden hesaplanan aktivasyon enerji değerleri Çizelge 6.9'da verilmiştir. Bu çizelgeden görüldüğü gibi parça numunelere ait aktivasyon enerji değerleri toz numunelere ait aktivasyon enerji değerlerinden daha büyüktür. Aktivasyon enerjisinin yüksek olması o numunede var olan fazın kararlılık derecesini gösterir [77]. Buna göre parça numunenin aktivasyon enerji değeri toz numunenin aktivasyon enerji değerinden daha yüksek olduğu için daha karardır. Bu sonuç numunede yüzey çekirdeklenmesinin daha baskın olduğunu

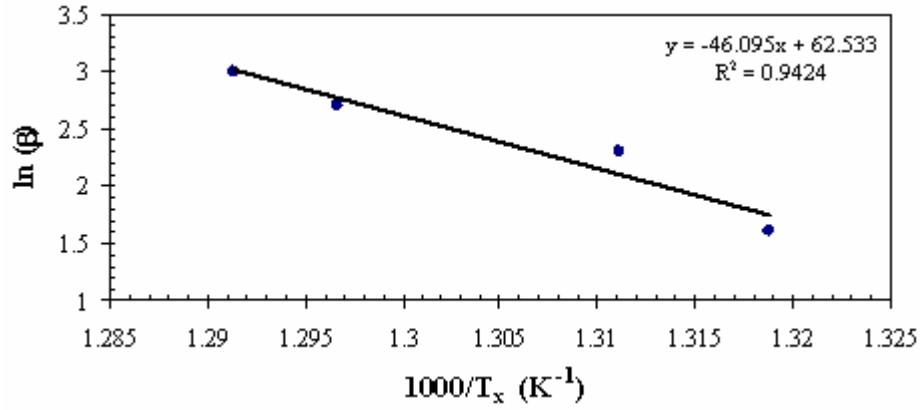
gösterir [78]. Bu numunenin aktivasyon enerjisi diğer katkı oranlarındaki aktivasyon enerji değerlerinden daha düşük çıkmıştır. Nedeni ise sistemde vanadyum oranının artması sistemin camlaşmasını daha olumlu etkileyerek kristalleşme sıcaklığını aşağıya çekmiş ve aktivasyon enerjisini düşürmüştür.



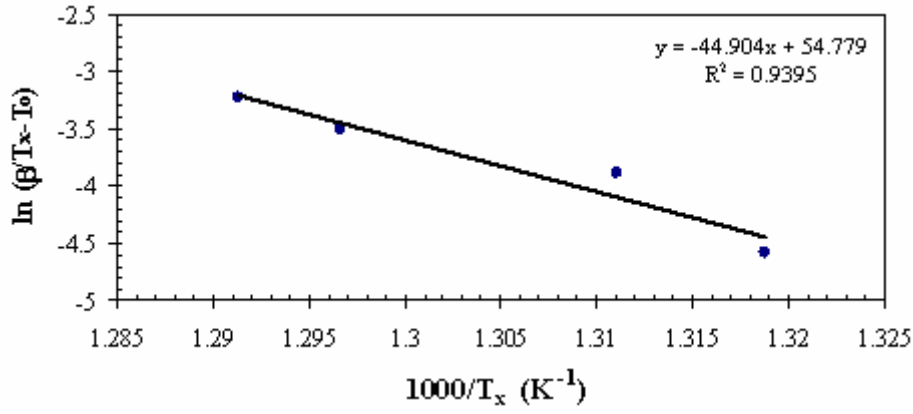
Şekil 6. 18.  $\text{Bi}_{1,5}\text{V}_{0,5}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  kompozisyonundaki parça numunelere ait DSC eğrileri

Çizelge 6. 8.  $\text{Bi}_{1,5}\text{V}_{0,5}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  kompozisyonundaki parça numunelerden elde edilen DSC sonuçları

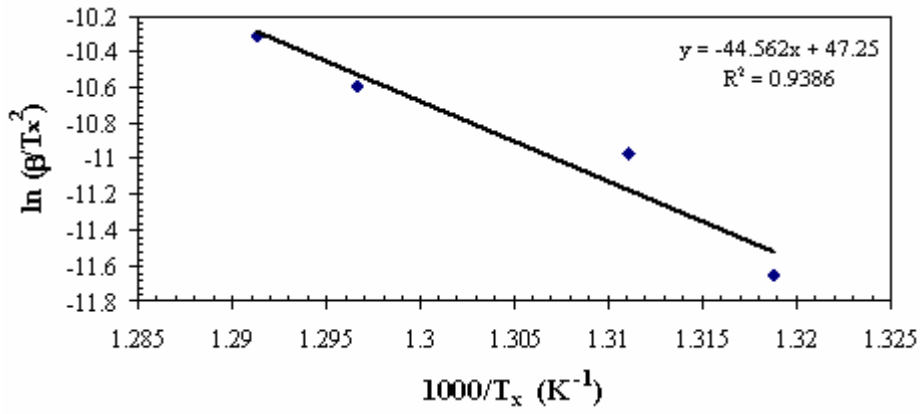
| Isıtma Hızı, $\beta$ (K/dk) | $T_g$ (K) | $T_{Baş}$ (K) | $T_{Bit}$ (K) | $T_y$ (K) | $T_x$ (K) | x     | Kristalleşme Entalpisi, $\Delta H$ (J/g) |
|-----------------------------|-----------|---------------|---------------|-----------|-----------|-------|------------------------------------------|
| 5                           | 683,21    | 741,71        | 785,01        | 770,24    | 758,28    | 0,819 | 14,81                                    |
| 10                          | 686,71    | 745,51        | 794,58        | 770,24    | 762,74    | 0,698 | 15,37                                    |
| 15                          | 690,16    | 750,20        | 806,50        | 770,24    | 771,19    | 0,482 | 16,25                                    |
| 20                          | 694,59    | 749,39        | 811,71        | 770,24    | 774,39    | 0,218 | 16,66                                    |



(a)



(b)



(c)

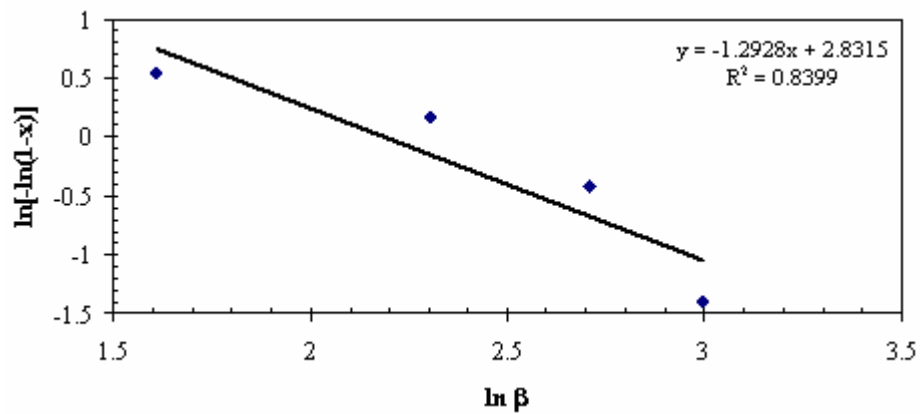
Şekil 6. 19.  $\text{Bi}_{1.5}\text{V}_{0.5}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  kompozisyonundaki parça numunelerden elde edilen a- Takhor modeline göre  $\ln(\beta)$  'nin  $1000/T_x$  'e karşı grafiği, b- Augis-Bennett modeline göre  $\ln(\beta/T_x - T_0)$  'ın  $1000/T_x$  'e karşı grafiği, c-Kissinger modeline göre  $\ln(\beta/T_x^2)$  'nin  $1000/T_x$  'e karşı grafiği

Çizelge 6.8'deki  $x$  değeri Eş. 5.8'te yerine yazıldığında  $\ln[-\ln(1-x)]$ 'in  $\ln(\beta)$  'ya karşı grafiği çizildiğinde doğrunun eğiminden Avrami Üstel değerinin  $n= 1,2928$  olduğu belirlendi (Şekil 6.20). Reaksiyon için Avrami üsteli  $n \approx 1$ 'dir. Burada  $n$  değerinden yüzeysel çekirdeklenme ve tek boyutta büyüme meydana geldiği söylenebilir.

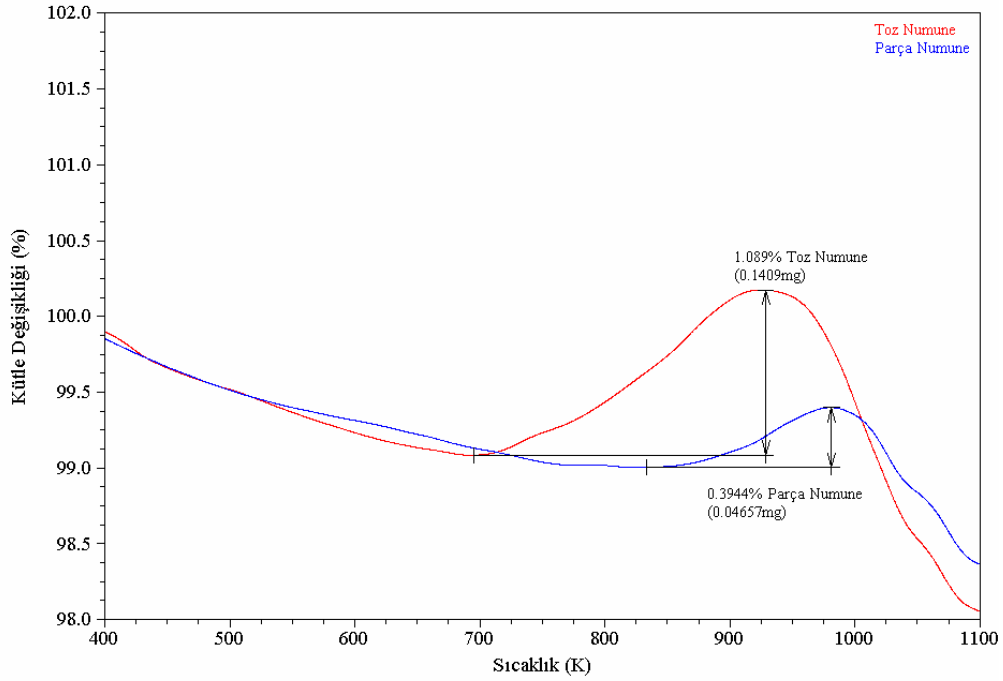
Şekil 6.21'de 0,5 oranında vanadyum katkısı yapılmış toz ve parça numunelerin TGA eğrileri görülmektedir. Her iki numunenin ağırlıkları 15 mg civarında alınmış ve ısıtma hızları 10 K/dk olarak takip edilmiştir. Ölçümler azot gazı ortamında yapılmıştır. Toz numuneye ait eğride görüldüğü gibi toplam kütle kazancı % 1,089 iken parça numuneye ait kütle kazancı % 0,3944'dür. Bu kütle kazancı oksitlenmeden dolayıdır. Toz numunenin yaklaşık 690 K civarında oksijen almaya başladığı ve 928 K civarında oksitlenmenin sona erdiği belirlendi. Fakat parça numunenin yaklaşık 825 K civarında oksijen almaya başladığı ve 980 K civarında oksitlenmenin sona erdiği belirlendi.

Çizelge 6. 9.  $\text{Bi}_{1,5}\text{V}_{0,5}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  kompozisyonundaki toz ve parça numunelerden elde edilen aktivasyon enerji değerleri

| Metot         | Toz Numune (kJ/mol) | Parça Numune (kJ/mol) |
|---------------|---------------------|-----------------------|
| Takhor        | 369,898             | 383,233               |
| Augis-Bennett | 360,021             | 373,331               |
| Kissenger     | 357,202             | 370,488               |



Şekil 6. 20. Parça numuneye ait  $\ln[-\ln(1-x)]$ 'in  $\ln(\beta)$  'ya göre grafiği



Şekil 6. 21. 10 K/dk ısıtma hızıyla alınan  $\text{Bi}_{1.5}\text{V}_{0.5}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  kompozisyonuna ait parça ve toz numunelerin TGA eğrileri

## 6.2. Elektriksel Ölçüm Sonuçları

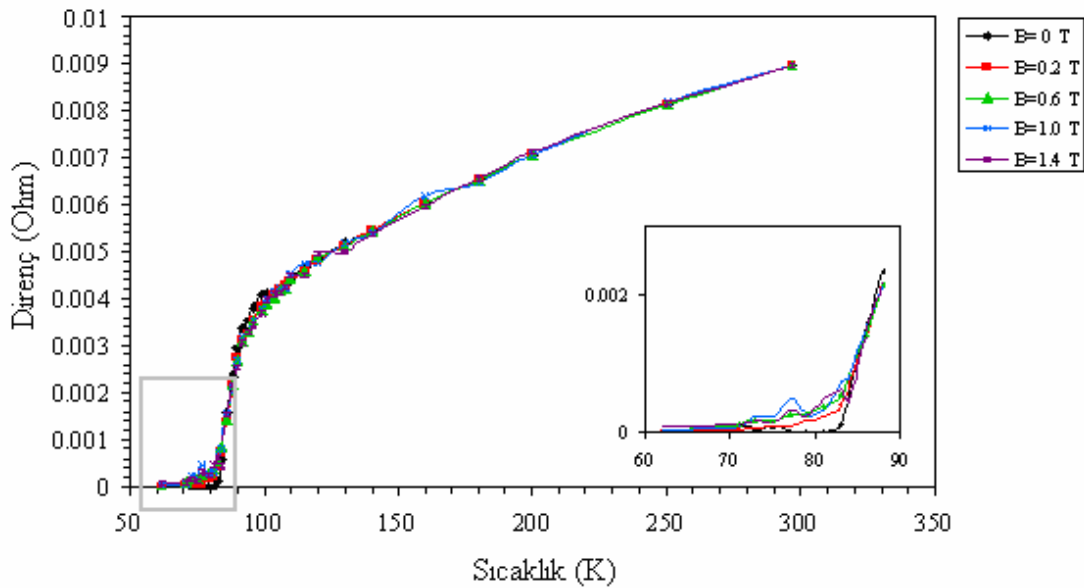
Isıl işleme tabi tutulmuş numunelerin süperiletken geçiş sıcaklıklarının belirlenmesi için elektriksel dirençleri incelendi. Her biri yaklaşık 3 mm X 5 mm alana sahip parça numunelerin yüzeylerine Van der Pauw tekniği kullanılarak kontaklar atıldı [72]. Kontaklar gümüş pasta ile 0,1 mm kalınlığındaki bakır teller ile atıldı. Ölçümler farklı manyetik alanlarda 300 K ile 65 K arasında yapıldı. Sistemin sıcaklığı ilgili değerde ısıl dengeye ulaştıktan sonra soğutma esnasında, numune üzerine 1 mA'lık akım uygulanarak ve gerilim değerleri okundu.

### 6.2.1. $\text{Bi}_{1.9}\text{V}_{0.1}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ kompozisyonuna ait elektriksel ölçüm sonuçları

840 °C'de ısıl işleminden geçen  $\text{Bi}_{1.9}\text{V}_{0.1}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  numunesinin sıcaklığa bağlı olarak direnç ölçümleri manyetik alan uygulanmadan ve 0,2, 0,6, 1,0 ve 1,4 T manyetik alanlarda alındı. Şekil 6.22'den görüldüğü gibi farklı beş manyetik alan ortamında alınan direnç-sıcaklık eğrilerinde 300 K ile yaklaşık 100 K arasında

numune metalik özellik göstermiştir. Bu sıcaklık aralığında numune üzerine farklı manyetik alanlar uygulanmış, fakat eğrilerin birbirine göre değişiklik göstermediği saptanmıştır. Manyetik alan yok iken 93 K ile 83 K arasındaki bölge numunenin kritik geçiş bölgesidir ve numune burada 93 K’de süperiletken olmaya başlamış ve 83 K’de tamamen süperiletken olmuştur. Bu bölgede manyetik alanın artmasıyla numunenin normal durumdan süperiletkenlik duruma geçişteki  $\Delta T_c$  ( $\Delta T_c = T_{c(baş)} - T_{c(bit)}$ ) sıcaklık aralığı genişlemektedir. Kritik sıcaklık başlangıç değeri hemen hemen bütün eğrilerde aynı olmasına rağmen uygulanan manyetik alanın artmasıyla kritik sıcaklık bitiş değerinde azalma vardır. Diğer taraftan manyetik alan yok iken süperiletkenlik geçiş sıcaklık aralığı yaklaşık 10 K civarında fakat bu değer 0,2 T’da, 30 K civarındadır. Uygulanan dış manyetik alan yok iken kritik sıcaklığın bitiş değeri 83 K civarında ve manyetik alanın artmasıyla bu değer kalıcı bir direnç gösterircesine geniş bir alana yayılmaktadır.

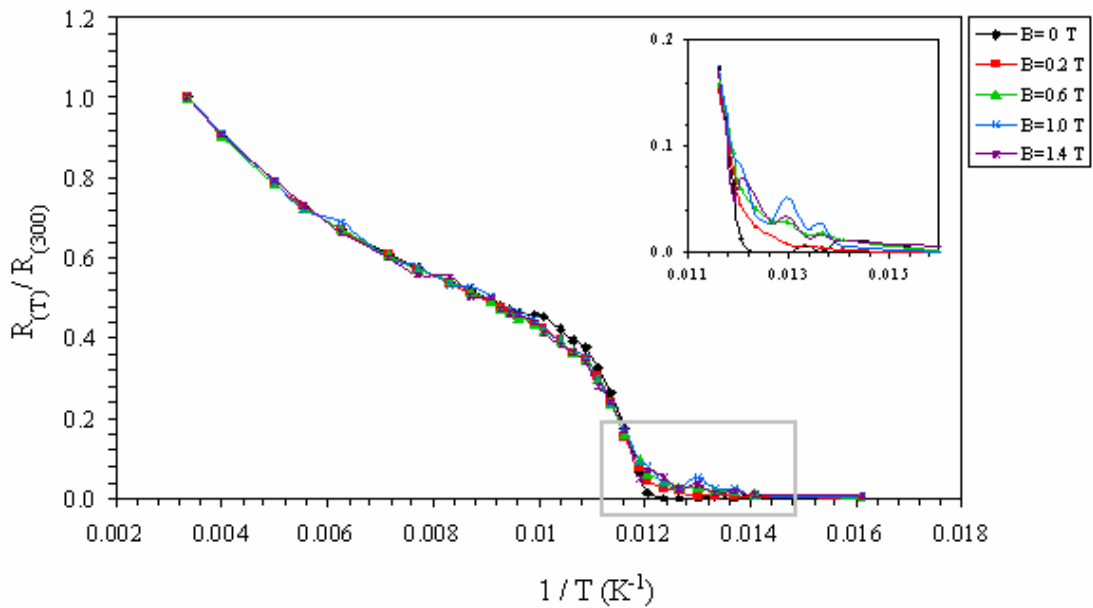
Numunenin sıcaklığa bağlı olarak direnç değerlerinin farklı manyetik alanlar altındaki değişimleri Şekil 6.23’te çizildi. Şekildeki direnç değerleri 300 K’deki direnç değerleriyle normalize edildi. Uygulanan manyetik alanın artmasıyla  $\Delta T_c$



Şekil 6. 22.  $Bi_{1.9}V_{0.1}Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$  numunesinin farklı manyetik alanlardaki direnç-sıcaklık eğrileri

bölgesindeki genişlemenin, tanelerin birbiri ile zayıf etkileşmeleri sonucunda oluşmuş olabileceği ve bunun da iki nedeni olabileceği kanaatine varıldı [79]. Bunlardan birincisi, süperiletime katkı sağlamayan akım taşıyıcıların sayısı, katkı sağlayan akım taşıyıcıların sayısına yaklaşmakta diğeri ise akı çivilemesinin bu sıcaklıklarda manyetik alandan etkilenmekte ve bunların sonucunda direncin ortaya çıkmasıdır. Ayrıca süperiletken olmayan fazların süperiletken yapıların arasında bulunarak taneler arası etkileşmeyi zayıflatmaktadır. Kritik sıcaklık bitiş değerine yakın yerlerde direncin artmasının nedeni ise termal olarak aktive edilmiş akı hareketlerinin (TAFF) olmasıdır [80]. Yani düşük sıcaklıklarda direnç manyetik alana bağlıdır.

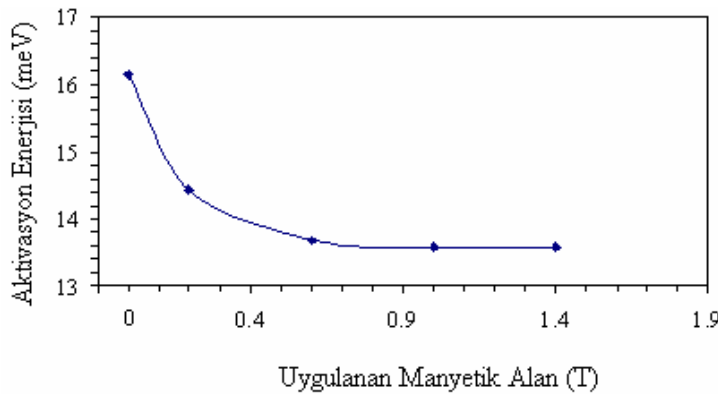
Aktivasyon enerji ( $U$ ) değerleri Şekil 6.23'teki lineer bölgenin eğiminden çıkan sonucun Boltzman sabiti ile çarpımından elde edildi. Aktivasyon enerji değerleri manyetik alan yok iken 16,141 meV, manyetik alan uygulandığında 0,2, 0,6, 1,0 ve 1,4 T için sırasıyla enerji değerleri 14,426, 13,676, 13,571 ve 13,573 meV olarak bulundu. Buradaki aktivasyon enerjisi, numuneye manyetik alan uygulandığında numunedeki akı çizgilerinin hareket edebilmesi için gerekli olan enerji miktarıdır.



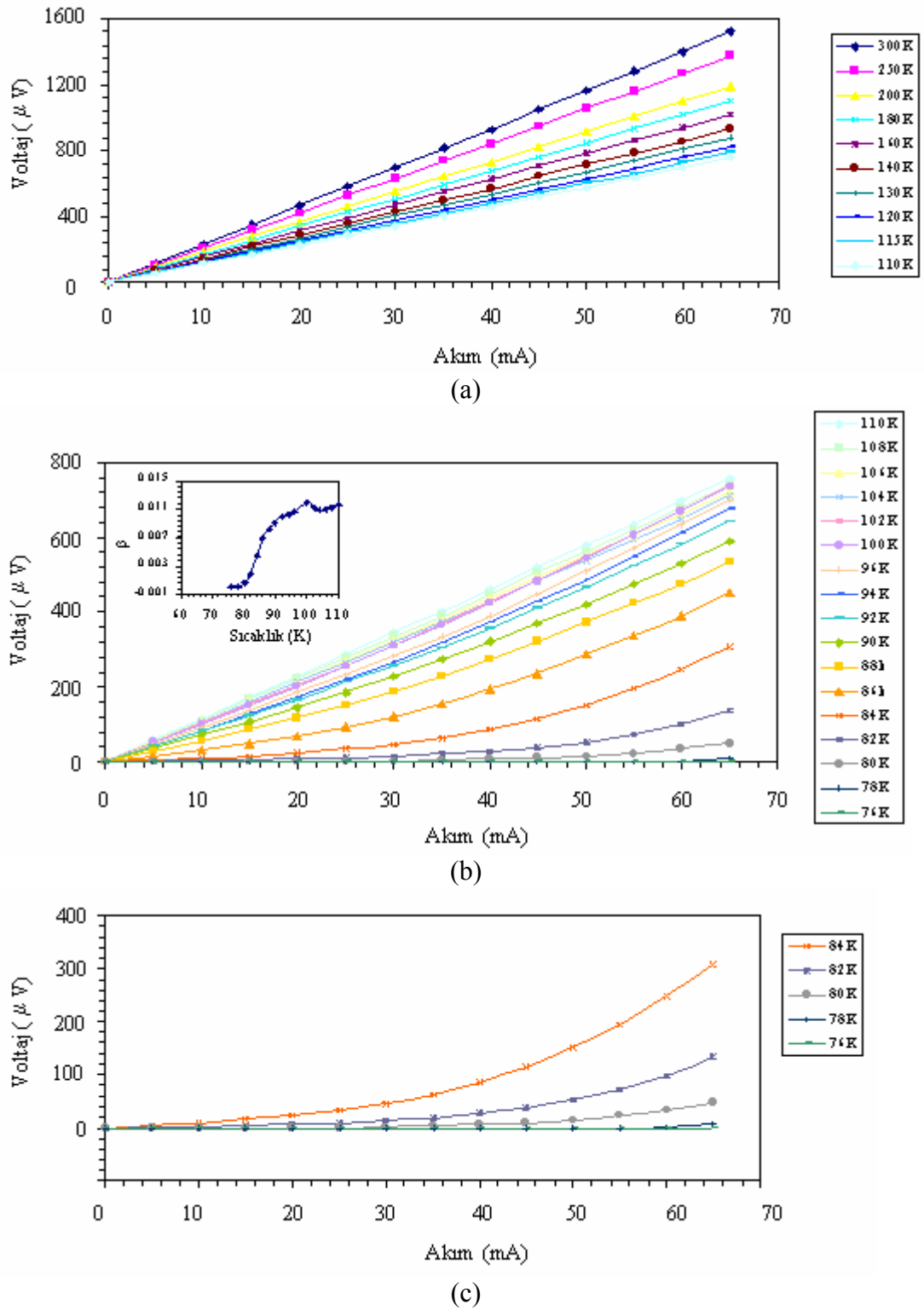
Şekil 6. 23.  $\text{Bi}_{1,9}\text{V}_{0,1}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  numunesinin farklı manyetik alanlardaki direnç- $1/\text{sıcaklık}$  eğrileri

Aktivasyon enerjisinin, manyetik alanın fonksiyonu olarak değişimi Şekil 6.24'te gösterilmiştir. Manyetik alanın artmasıyla aktivasyon enerjideki düşüş en fazla 0,2 T manyetik alanında olmuş ve manyetik alanın artmasıyla bu düşüş azalmaya başlamıştır. Uygulanan manyetik alan ile aktivasyon enerjisinin değişimi, uygulanan manyetik alan ile kritik akım yoğunluğunun değişimi ile benzerdir [81].

Bu numuneye ait voltaj değerlerinin akımın fonksiyonu olarak 300 K ile 76 K aralığında manyetik alanın olmadığı ortamdaki değişimi Şekil 6.25'te gösterilmektedir. 300 K ile 110 K arasında numunenin akım voltaj değerlerinin hepsinde doğrusallık söz konusudur (Şekil 6.25.a). Numunenin bu bölgede ohm yasasına ( $V=IR$ ) uygunluğu söz konusudur. Akım ve voltaj değerleri orantılı olarak artmaktadır. Kritik sıcaklık başlangıç değeri olan 93 K'in altındaki değerlerde doğrusallık bozulmaktadır (Şekil 6.25.b). Bu bölgede ölçülen akım voltaj değerleri ohm yasasına uymamaktadır. Bu bölgede akım voltaj değerleri  $V \propto I^{\beta(T)}$  şeklinde bir  $\beta$  üstel parametresine bağlı olarak değişim gösterdiği gözlenmiştir [82, 83]. Kritik sıcaklık bitiş değerinde doğrusallık tamamen bozulmuş ve voltaj değerlerinde negatif değerler olmuştur (Şekil 6.25.c). Kritik sıcaklık değerinden sonra gözlenen negatif gerilim, akım voltaj eğrilerini bozan parazit gerilimdir. Bu negatif gerilim numunenin homojen olmaması nedeniyle akım değerinin değişmesinden kaynaklanabilmektedir [84]. Şekil 6.25.b'deki küçük grafikte 110 K ile 76 K arasındaki akım gerilim eğrilerinin eğiminden hesaplanan  $\beta$  değerinin sıcaklıkla değişimi gösterilmektedir.



Şekil 6. 24.  $\text{Bi}_{1,9}\text{V}_{0,1}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  numunesinin aktivasyon enerji değerlerinin farklı manyetik alanlar ile değişimi

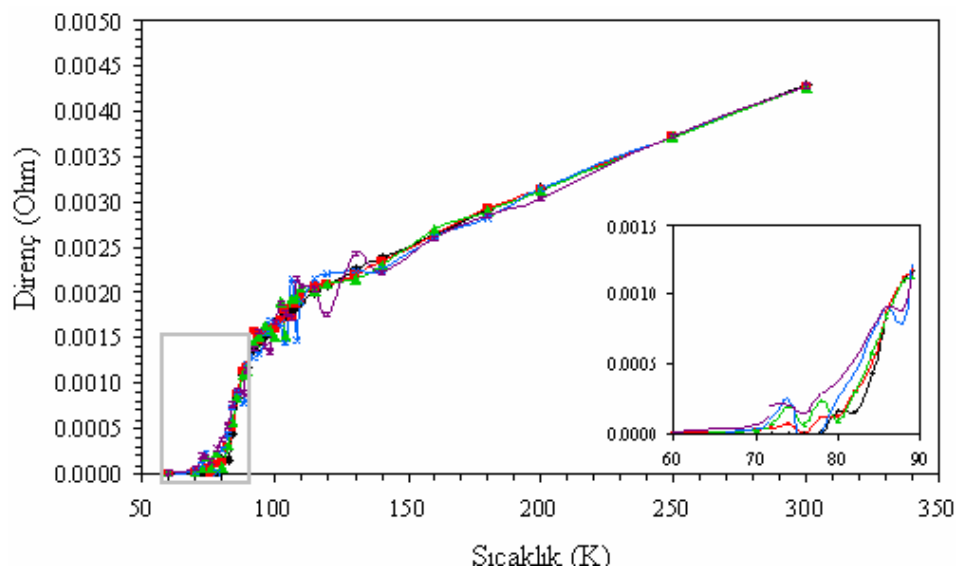


Şekil 6. 25.  $\text{Bi}_{1.9}\text{V}_{0.1}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  numunesinin a) 300-110 K, b) 110-76 K, c) 84-76 K sıcaklık aralığında uygulanan akım ile voltaj değerlerinin değişimi

### 6.2.2. $\text{Bi}_{1,7}\text{V}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ kompozisyonuna ait elektriksel ölçüm sonuçları

$\text{Bi}_{1,7}\text{V}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  numunesinin sıcaklığa bağlı olarak direnç ölçümleri manyetik alan uygulanmadan ve 0,2, 0,6, 1,0 ve 1,4 T manyetik alanlarda alındı. Şekil 6.26'dan 300 K ile yaklaşık 100 K arasındaki bölgedeki eğrilerde numune metalik özellik göstermiştir. Manyetik alan yok iken numunenin kritik geçiş bölgesi 100 K ile 80 K arasındaki bölgedir. Kritik sıcaklık başlangıç değeri hemen hemen bütün manyetik alan değerlerinde aynı olmasına rağmen kritik sıcaklık bitiş değerinde (80K) yani numunenin süperiletken olduğu değerde farklılıklar vardır. Ayrıca  $\Delta T_c$  değeri uygulanan manyetik alanın artmasıyla artmaktadır.

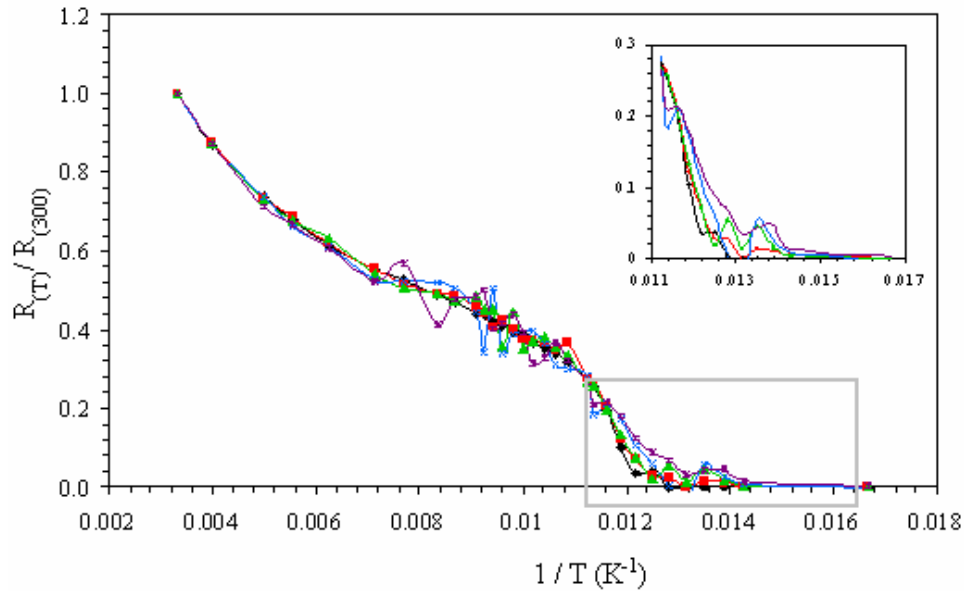
Numunenin sıcaklığa bağlı olarak direnç değerlerinin farklı manyetik alanlar altındaki değişimleri Şekil 6.27'te çizildi. Şekildeki direnç değerleri 300 K'deki direnç değerleriyle normalize edildi. Uygulanan manyetik alanın artmasıyla tanelerin birbiri ile zayıf etkileşimleri sonucunda  $\Delta T_c$  bölgesinde genişlemeler olmuştur. Aktivasyon enerji (U) değerleri Şekil 6.27'deki lineer bölgenin eğiminden çıkan sonucun Boltzman sabiti ile çarpımından elde edildi. Aktivasyon enerji değerleri manyetik alan yok iken 14,165 meV, manyetik alan uygulandığında 0,2, 0,6, 1,0 ve



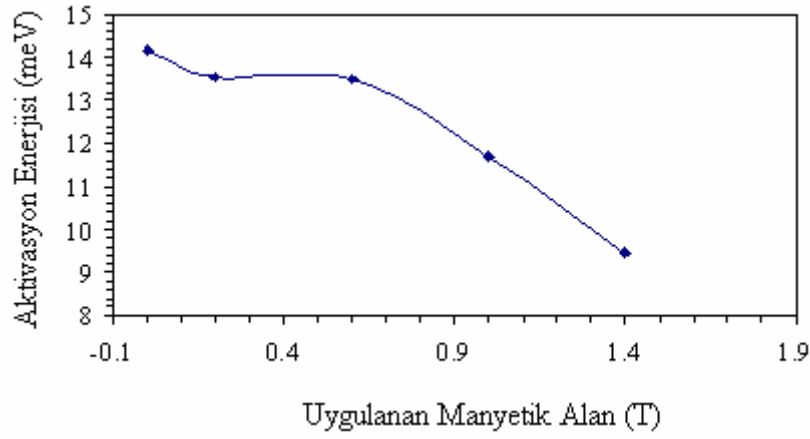
Şekil 6. 26.  $\text{Bi}_{1,7}\text{V}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  numunesinin farklı manyetik alanlardaki direnç-sıcaklık eğrileri

1,4 T için sırasıyla enerji değerleri 13,541, 13,487, 11,697 ve 9,455 meV olarak bulundu. Aktivasyon enerjinin, manyetik alanın fonksiyonu olarak değişim Şekil 6.28'te gösterilmiştir. Manyetik alanın artmasıyla aktivasyon enerji değerinde bir düşüş gözlenmiştir.

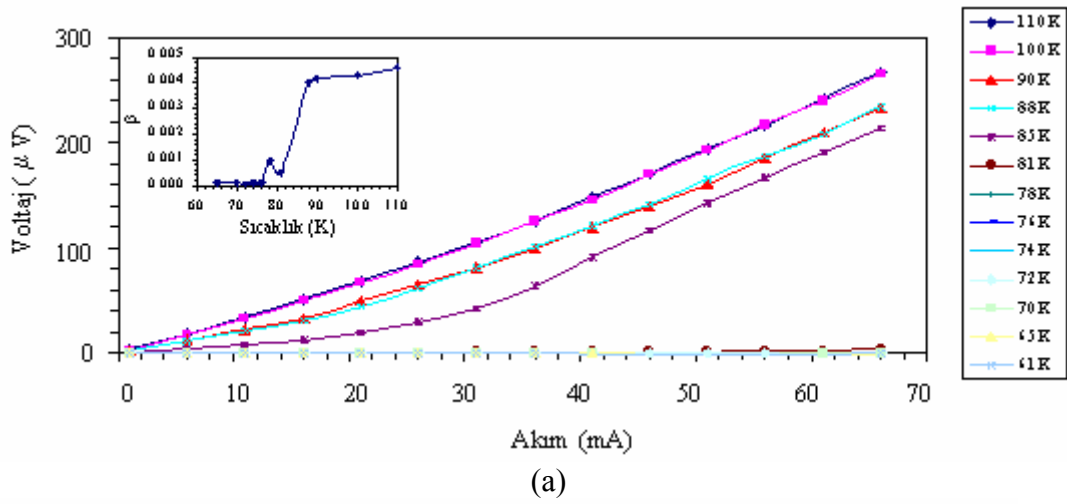
Önceki numunede olduğu gibi 300 K ile 110 K arasında numunenin akım voltaj değerlerinin hepsinde doğrusallık söz konusudur (Şekil 6.25.a). Bu numuneye ait voltaj değerlerinin akımın fonksiyonu olarak 310 K ile 61 K aralığında manyetik alanın olmadığı ortamdaki değişimi Şekil 6.29'ta gösterilmektedir. Kritik sıcaklık başlangıç değeri olan 100 K altındaki değerlerde doğrusallık bozulmaktadır (Şekil 6.29.a). Kritik sıcaklık bitiş değerindeki 80 K'den sonra doğrusallık tamamen bozulmuştur ve voltaj değerleri negatif değerler almaktadır (Şekil 6.29.b). Şekil 6.29.a' daki küçük grafikte 110 K ile 61 K arasındaki akım gerilim eğrilerinin eğiminden hesaplanan  $\beta$  değerinin sıcaklıkla değişimi gösterilmektedir.



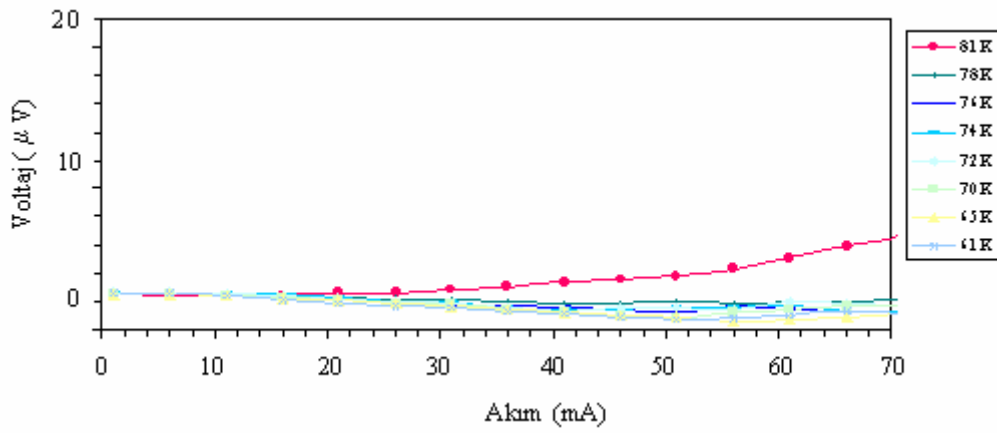
Şekil 6. 27.  $\text{Bi}_{1,7}\text{V}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  numunesinin farklı manyetik alanlardaki direnç- $1/\text{sıcaklık}$  eğrileri



Şekil 6. 28.  $\text{Bi}_{1.7}\text{V}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  numunesinin aktivasyon enerji değerlerinin farklı manyetik alanlarda değişimi



(a)



(b)

Şekil 6. 29.  $\text{Bi}_{1.7}\text{V}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  numunesinin a) 110 - 61 K, b) 81-61 K sıcaklık aralığında uygulanan akım ile voltaj değerlerinin değişimi

### 6.2.3. $\text{Bi}_{1,5}\text{V}_{0,5}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ kompozisyonuna ait elektriksel ölçüm sonuçları

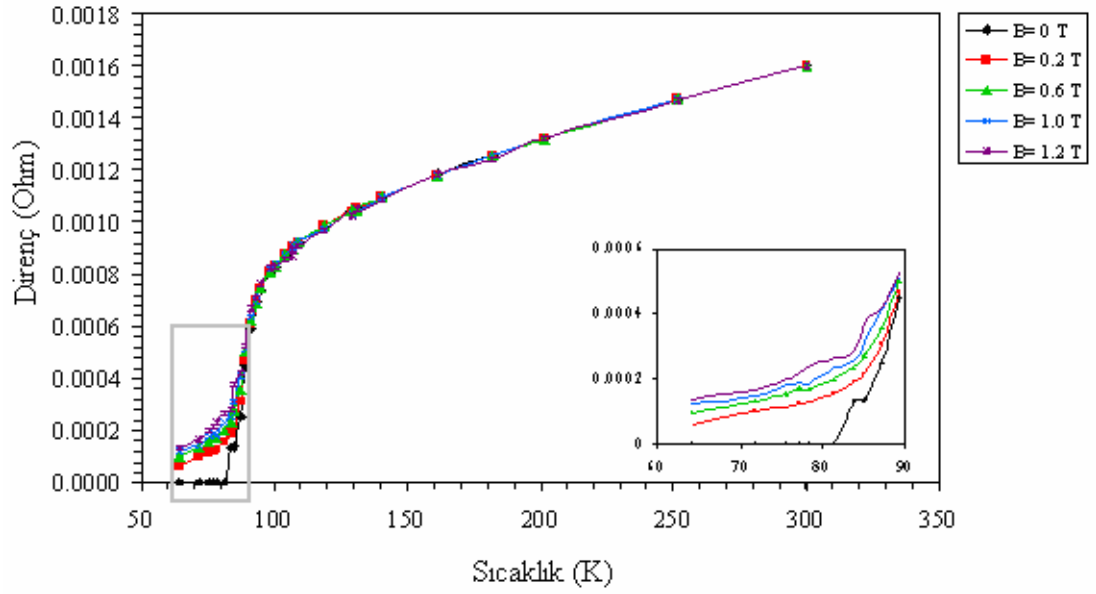
$\text{Bi}_{1,5}\text{V}_{0,5}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  numunesinin sıcaklığa bağlı olarak direnç ölçümleri manyetik alan uygulanmadan ve 0,2, 0,6, 1,0 ve 1,4 T manyetik alanlarda alındı. Şekil 6.30'da bu numunenin direnç-sıcaklık eğrilerinde de 300 K ile yaklaşık 99 K arasında numune metalik özellik göstermiştir. Bu bölgede numune üzerine farklı manyetik alanlar uygulanmasına rağmen eğrilerde birbirine göre herhangi bir değişiklik göstermemiştir. Manyetik alan yok iken 99 K ile 80,5 K arasındaki bölge numunenin kritik geçiş bölgesidir ve numune burada 99 K'de süperiletken olmaya başlamış ve 80,5 K'de tamamen süperiletken olmuştur. Diğer taraftan manyetik alan yok iken süperiletkenlik geçiş sıcaklık aralığı yaklaşık 18,5 K civarında fakat bu değer 0,2 T'da, 30 K civarındadır.

Numunenin sıcaklığa bağlı olarak direnç değerlerinin farklı manyetik alanlar altındaki değişimleri Şekil 6.31'de çizildi. Şekildeki direnç değerleri 300 K'deki direnç değerleriyle normalize edilerek çizildi. Diğer numunelerde olduğu gibi düşük sıcaklıklarda direnç manyetik alana bağlı olduğu için bu numunede de manyetik alanın artmasıyla kritik sıcaklık bölgesinde değerinde bir artma söz konusudur.

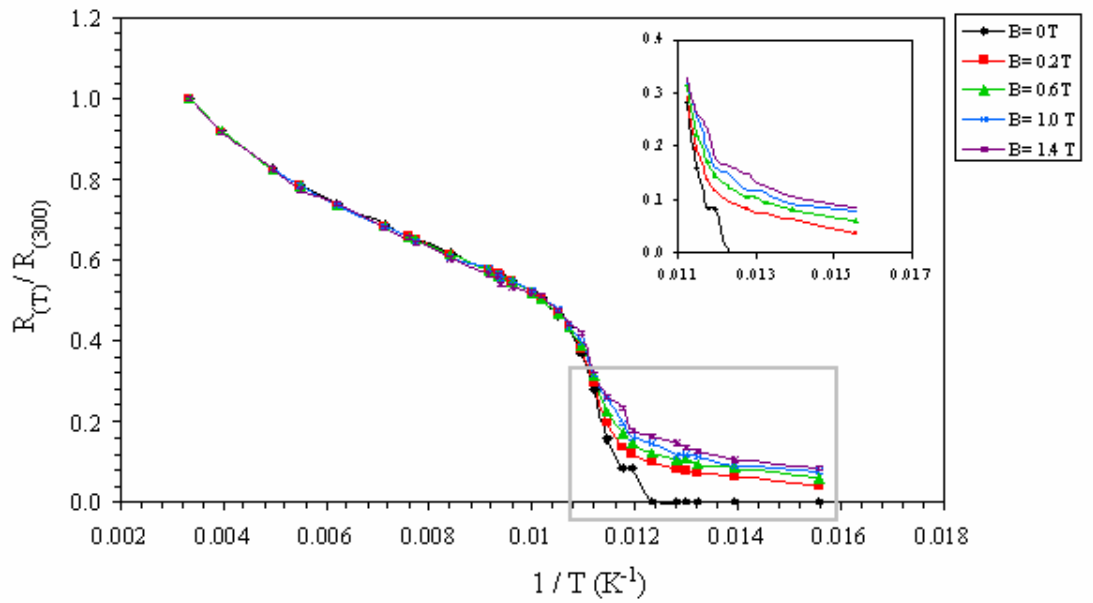
Aktivasyon enerji (U) değerleri Şekil 6.31'deki lineer bölgenin eğiminden çıkan sonucun Boltzman sabiti ile çarpımından elde edildi. Aktivasyon enerji değerleri manyetik alan yok iken 21,669 meV, manyetik alan uygulandığında 0,2, 0,6, 1,0 ve 1,4 T için sırasıyla enerji değerleri 19,525, 17,805, 17,010 ve 15,763 meV olarak bulundu. Aktivasyon enerjinin, manyetik alanın fonksiyonu olarak değişimi Şekil 6.32'de gösterilmiştir. Manyetik alanın artmasıyla bu düşüş azalmaya başlamıştır.

Bu numuneye herhangi bir manyetik alan uygulanmazken 300- 110 K sıcaklık aralığında, uygulanan akımın fonksiyonu olarak voltaj değerlerindeki değişim diğer iki numunede olduğu gibi bu numunede de doğrusal olduğu için Şekil 6.25.a'da gösterilmektedir. Kritik sıcaklık başlangıç değeri olan 99 K'in altındaki değerlerde doğrusallık bozulmaktadır (Şekil 6.33.a). Kritik sıcaklık bitiş değerinde doğrusallık

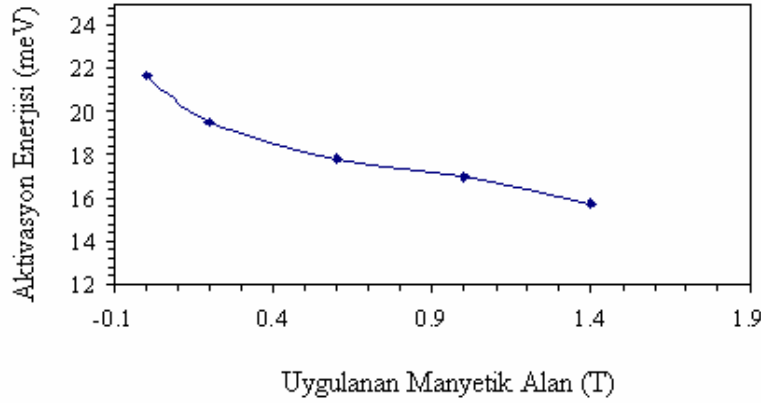
tamamen bozulmuş ve voltaj değerlerinde negatif değerler olmuştur (Şekil 6.33.b). Şekil 6.33.a' daki küçük grafikte 110 K ile 65 K arasındaki akım gerilim eğrilerinin eğiminden hesaplanan  $\beta$  değerinin sıcaklıkla değişimi gösterilmektedir.



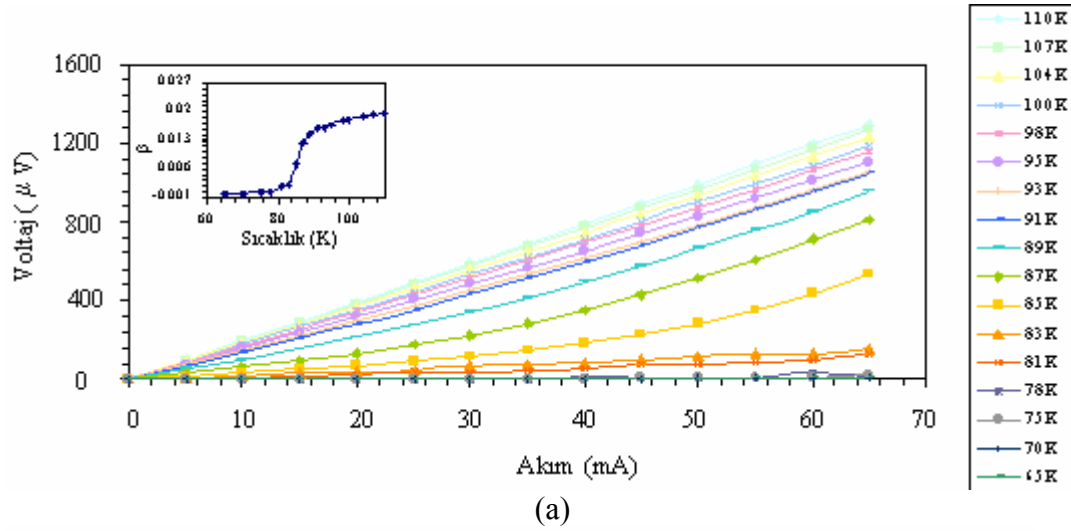
Şekil 6. 30.  $\text{Bi}_{1.5}\text{V}_{0.5}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  numunesinin farklı manyetik alanlardaki direnç-sıcaklık eğrileri



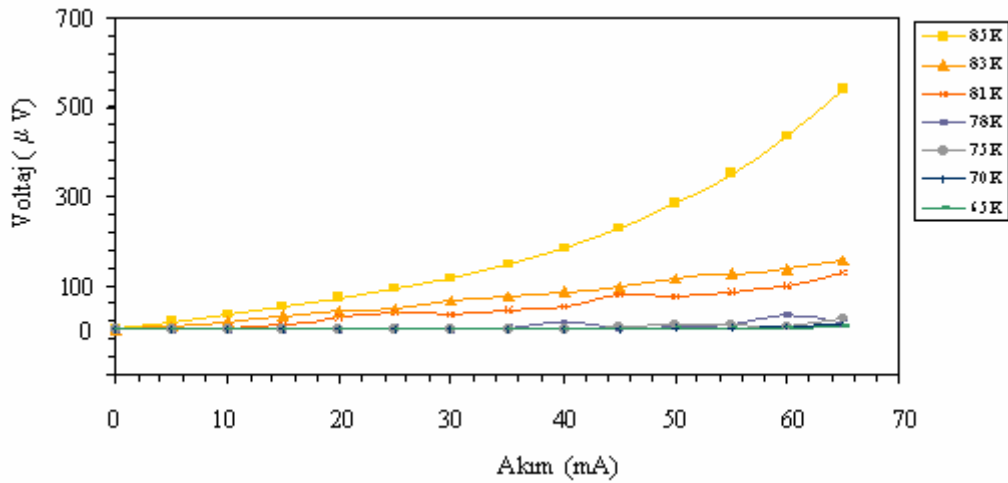
Şekil 6. 31.  $\text{Bi}_{1.5}\text{V}_{0.5}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  numunesinin farklı manyetik alanlardaki direnç- $1/\text{sıcaklık}$  eğrileri



Şekil 6. 32.  $\text{Bi}_{1.5}\text{V}_{0.5}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  numunesinin aktivasyon enerji değerlerinin farklı manyetik alanlarda değişimi



(a)



(b)

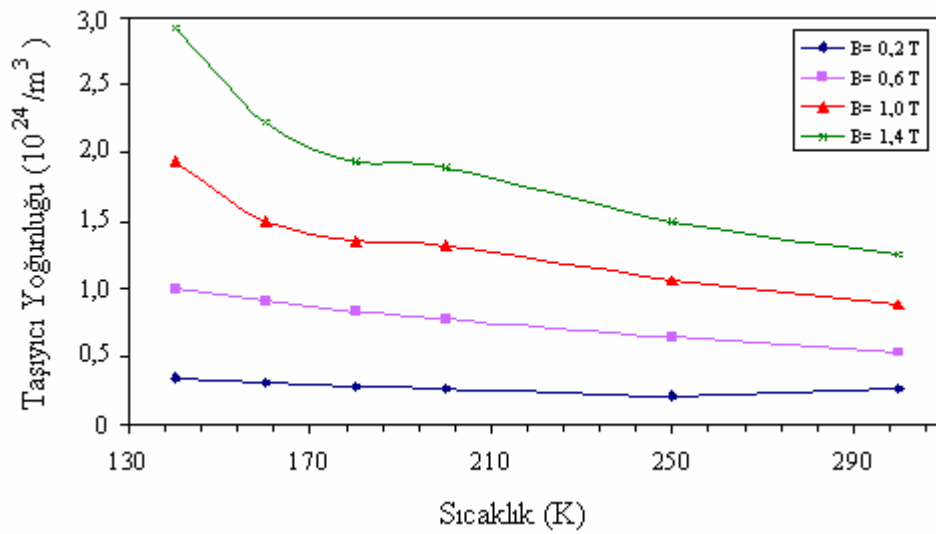
Şekil 6. 33.  $\text{Bi}_{1.5}\text{V}_{0.5}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  numunesinin a) 110 - 65 K, b) 85-65 K sıcaklık aralığında uygulanan akım ile voltaj değerlerinin değişimi

#### 6.2.4. Hall etkisi ölçüm sonuçları

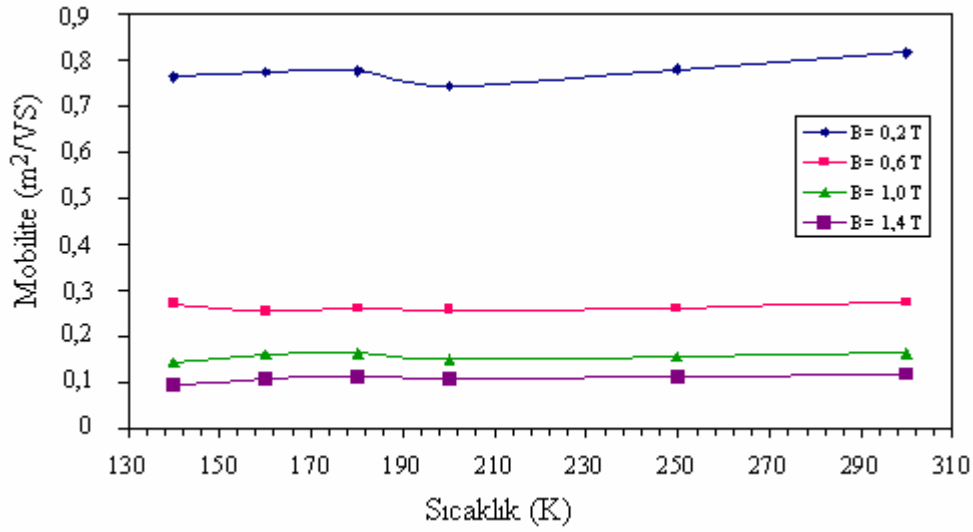
Hall etkisi ölçümlerinde malzemenin karakteristik özellikleri olan taşıyıcı yoğunluğu, mobilite ve hall katsayısı değerlerinin sıcaklıkla değişimi belirlenmiştir. Bu değerler süperiletkenliğin temel özellikleri olmadığı için bu özellikler sadece  $\text{Bi}_{1,7}\text{V}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  numunesinde belirlenmiştir.

Şekil 6.34'te  $\text{Bi}_{1,7}\text{V}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  numunesinin farklı manyetik alanlarda 300 K ile 40 K arasındaki sıcaklıklarda taşıyıcı yoğunluğunun sıcaklıkla değişimi verilmektedir. Burada taşıyıcı yoğunluğunun sıcaklığın azalmasıyla ve manyetik alanın artmasıyla arttığı gözlenmektedir. Şekil 6.35'te ise  $\text{Bi}_{1,7}\text{V}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  numunesinin farklı manyetik alanlarda sıcaklığın fonksiyonu olarak mobilitenin değişimi görülmektedir. Mobilitenin sıcaklığa bağlı olduğunu ancak manyetik alan değerinin artması ile azaldığı görülmektedir.

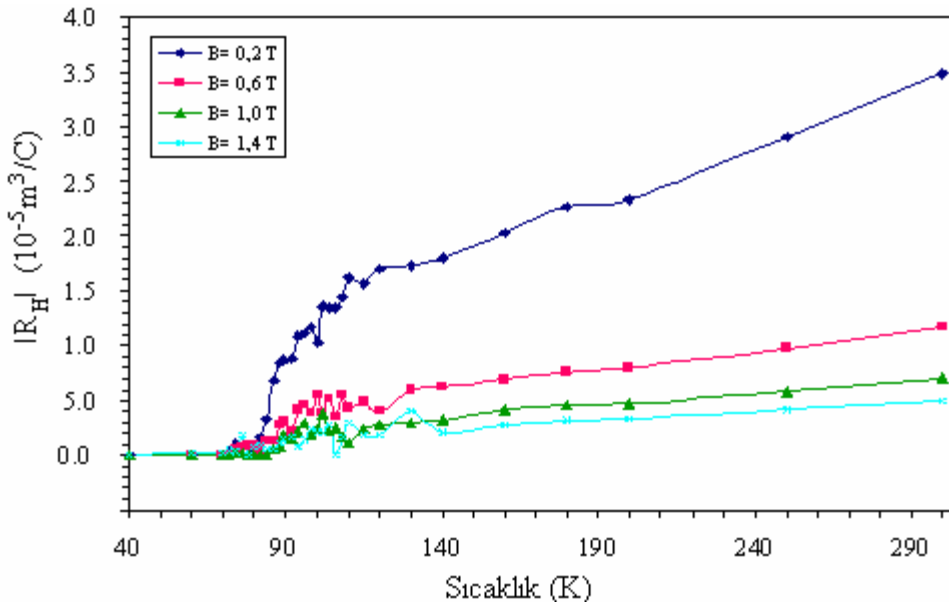
$\text{Bi}_{1,7}\text{V}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  numunesinin farklı manyetik alanlarda Hall katsayısının ( $R_H$ ) sıcaklığa bağlı olarak değişimi Şekil 6.36' da verilmiştir. Bu ölçümler 300 K ile 40 K aralığında yapılmıştır. Ölçümler sonucunda Hall katsayısının manyetik alana



Şekil 6. 34.  $\text{Bi}_{1,7}\text{V}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  numunesinin farklı manyetik alanlarda taşıyıcı yoğunluğunun sıcaklıkla değişimi



Şekil 6. 35.  $\text{Bi}_{1.7}\text{V}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  numunesinin farklı manyetik alanlarda sıcaklığa bağlı olarak mobilitenin değişimi



Şekil 6. 36.  $\text{Bi}_{1.7}\text{V}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  numunesinin farklı manyetik alanlarda Hall katsayısının sıcaklığa bağlı olarak değişimi

bağlı olduğunu manyetik alanın artması ile azaldığı gözlenmektedir.  $R_H$  değerinin sıcaklığa bağlı olarak 90 K'e kadar hemen hemen bütün manyetik alanlarda sabit azaldığını bu sıcaklıktan sonra ise aniden azaldığını ve sıfır değerini aldığı gözlenmiştir. Burada  $R_H$  değeri negatiftir ve numunede iletimi sağlayan hollerin

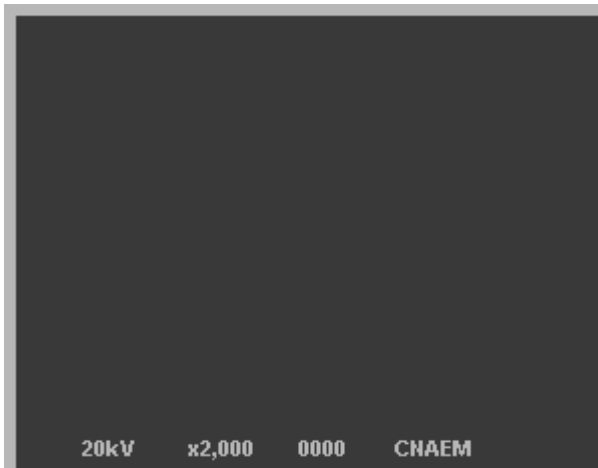
değil elektronların olduğu anlaşılmaktadır. Yüksek sıcaklık süperiletkenlerinde  $1/R_H$  katsayısının doğrusal olarak sıcaklığa bağımlılığı vardır [85, 86]

### 6.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Sonuçları

Bu çalışmada ısıtıl işlem görmemiş amorf ve ısıtıl işlem görmüş kristal numunelerin mikroskopik analizleri yapılarak numunelerin çekirdeklenmesi ve kristal yapılarında meydana gelen değişiklikler hakkında bilgi edinildi. Numuneler iletken oldukları için numunelerin yüzeyine herhangi bir kaplama yapılmadı.

#### 6.3.1. Cam numuneye ait SEM sonuçları

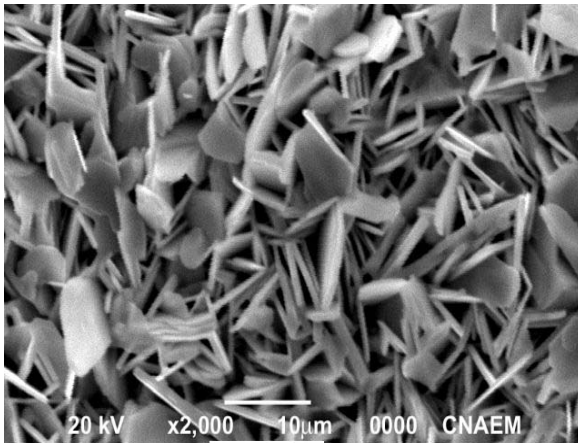
Bu çalışma süresince hazırlanan tüm numunelerin ısıtıl işlem görmemiş durumları amorf haldedir. Hızlı soğutulmuş  $\text{Bi}_{1,9}\text{V}_{0,1}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  kompozisyonundaki cam numunenin Resim 6.1’de görülen SEM fotoğrafında siyah bölgenin olması yapıda herhangi bir kristalleşmenin olmadığına karşılık gelir. Bu durum diğer ısıtıl işlem görmemiş parça numunelerde de aynı şekildedir.



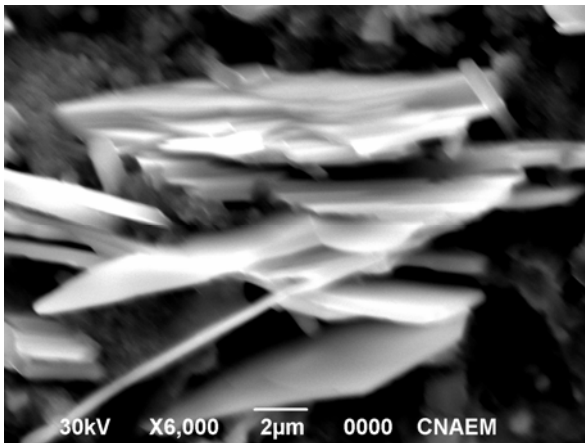
Resim 6. 1. Hızlı soğutulmuş  $\text{Bi}_{1,9}\text{V}_{0,1}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  kompozisyonundaki cam numunenin SEM fotoğrafı

### 6.3.2. $\text{Bi}_{1,9}\text{V}_{0,1}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ numunesine ait SEM sonuçları

Oksijen ortamında 840 °C’de ısıtılma işleminden geçtikten sonra seramik halde olan  $\text{Bi}_{1,9}\text{V}_{0,1}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  numunesine ait 2000 ve 6000 büyütme ile alınan SEM fotoğrafları Resim 6.2’de görülmektedir. Resimden görüleceği gibi ısıtılma işleminden geçmiş numune amorf yapıdan çok kristalli yapıya dönüşmüştür. Bu durum 6000 büyütmede detaylı olarak görülmektedir. Burada süperiletken kristallerin birbiri ile daha yakın olduğu görülmektedir. Numune hemen hemen kristalleşmiş ve amorf matriks ortadan kalkmış bunun sonucu olarakta plaka ve iğne şeklinde kristaller oluşmuştur. Numunede tanelerin yaprağa benzer bir yapıda istiflenmiş bir şekilde



(a)



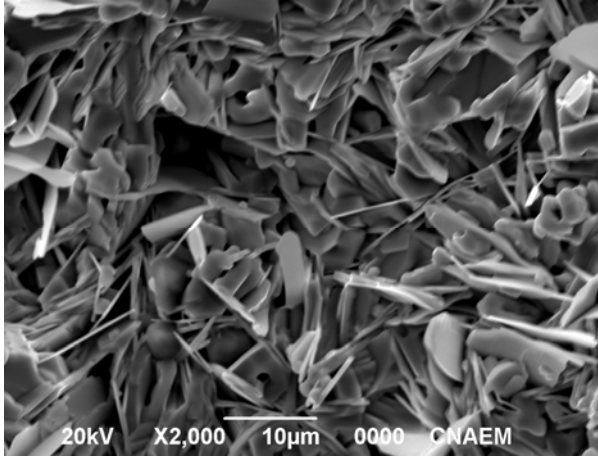
(b)

Resim 6. 2.  $\text{Bi}_{1,9}\text{V}_{0,1}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  kompozisyonundaki numunenin SEM fotoğrafları ( a- 2 000 büyütme, b- 6 000 büyütme)

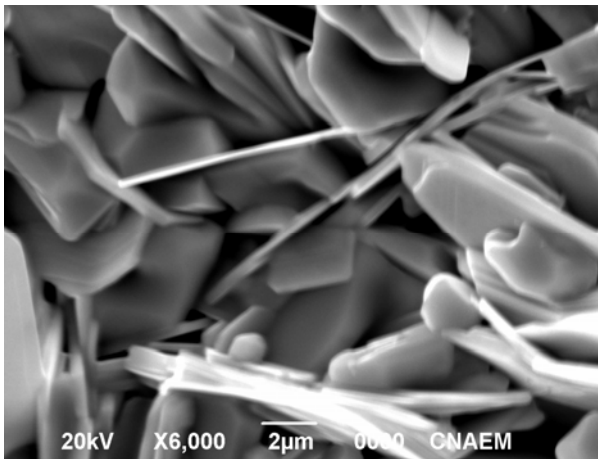
oldukları ve bu istiflenme x-ışını kırınım desenlerinde c-örgü parametresinin artmasıyla da doğrulanmaktadır.

### 6.3.3. $\text{Bi}_{1,7}\text{V}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ numunesine ait SEM sonuçları

840 °C’de ısıtılma işleminden geçtikten sonra seramik halde olan  $\text{Bi}_{1,7}\text{V}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  numunesine ait 2000 ve 6000 büyütme ile alınan SEM fotoğrafları Resim 6.3’de görülmektedir. Resimden görüleceği gibi numune kristalleşmiş fakat yapıda boşluklar artmaya başlamıştır.



(a)

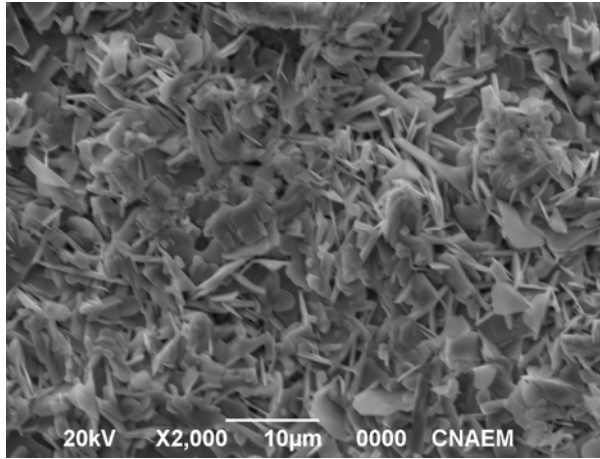


(b)

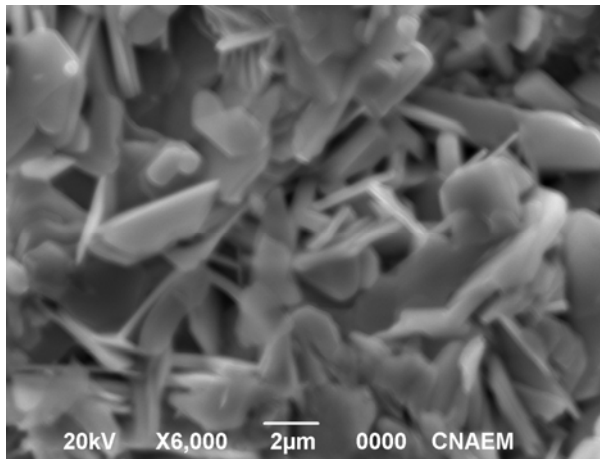
Resim 6. 3.  $\text{Bi}_{1,7}\text{V}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  kompozisyonundaki numunenin SEM fotoğrafları ( a- 2 000 büyütme, b- 6 000 büyütme)

#### 6.3.4. $\text{Bi}_{1,5}\text{V}_{0,5}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ numunesine ait SEM sonuçları

Isıl işleminden geçmiş  $\text{Bi}_{1,5}\text{V}_{0,5}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  numunesine ait 2000 ve 6000 büyütmelerde alınan SEM fotoğrafları Resim 6.4’de görülmektedir. Burada diğer iki numuneden farklı olarak numuneye vanadyum katkısının artmasıyla numunenin amorf yapıdan, kristalli yapıya tam olarak dönüşemediği görülmektedir. Vanadyum katkısı arttıkça kristaller c eksenindeki yönelimleri azalmaktadır. Resim 6.4’den görüleceği gibi numunede siyah boşluklar oluşmuştur. Siyah boşlukların artmış olması tanecikler arası bağlantıların zayıflamasının belirtisidir.



(a)



(b)

Resim 6. 4.  $\text{Bi}_{1,5}\text{V}_{0,5}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  kompozisyonundaki numunenin SEM fotoğrafları ( a- 2 000 büyütme, b- 6 000 büyütme)

#### 6.4. X-Işını Toz Difraksiyonu (XRD) Sonuçları

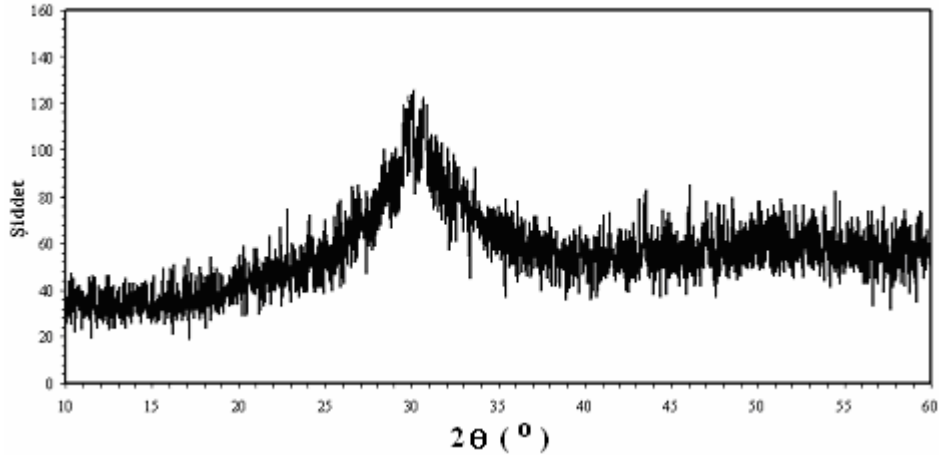
Bu çalışma süresince hazırlanan tüm numunelerin ısıtılma işlemi görmemiş durumları amorf haldedir. Farklı oranlarda vanadyum katkısı yapılmış bizmut tabanlı cam seramik numune ısıtılma işleminden geçtikten sonra çok kristalli yapıya dönüştü. Numunelerin yapısında bulunan farklı fazların miktarları hakkında yaklaşık bir fikir alınmasının yanında piklerin genişlikleri kullanılarak kristal boyutları ölçüldü. Elde edilen piklerden örgü parametreleri belirlendi. Ölçümler yapılmadan önce önceden hazırlanan parça numuneler öğütülerek toz haline getirildi. Ölçümler 2°/dk hızıyla 0,02 adımlarla  $2\theta=4-60^\circ$  arasında Cu-K $\alpha$  ışınması kullanılarak yapıldı. Elde edilen XRD deseninde numunenin içerdiği faz yapıları ve kristal örgüleri Bruker-EVA 10.0.1.0 versiyonu analiz programı ve bilgisayarda bulunan ICDD PDF2-2002 kütüphanesi ile belirlendi. Watfor-77 versiyon 1.4 programı ile kristal örgü parametreleri hesaplandı.

##### 6.4.1. Cam numuneye ait XRD sonuçları

Cam-seramik metodu ile hazırlanan Bi<sub>2-x</sub>V<sub>x</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>10+δ</sub> (x= 0,1, 0,3 ve 0,5) kompozisyonlu numunelerin sahip olduğu fazları belirlemek için, oda sıcaklığında Cu-K $\alpha$  ışınımı kullanılarak x-ışını toz difraksiyon analizi yapıldı. Şekil 6.37’de görüldüğü gibi ısıtılma işlemi görmemiş numunenin  $2\theta = 30^\circ$  civarında geniş alana yayılmış tepenin çıkması ve yanında hiçbir pikin gözlenmemesi numunenin amorf yapıda olduğunu gösterir [28].

##### 6.4.2. Bi<sub>1,9</sub>V<sub>0,1</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>10+δ</sub> numunesine ait XRD sonuçları

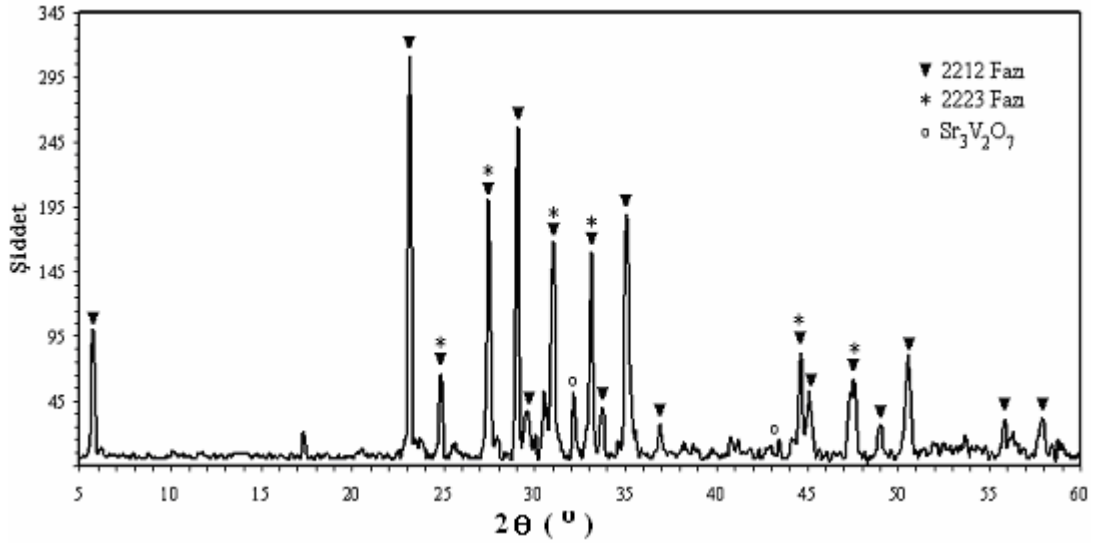
840 °C de 50 saat oksijen ortamında ısıtılma işlemi görmüş Bi<sub>1,9</sub>V<sub>0,1</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>10+δ</sub> numunesinin XRD deseni Şekil 6.38’de görülmektedir. XRD cihazında bulunan EVA programı yardımıyla mevcut olan pikler analiz edildi ve mevcut olan fazlar belirlendi. Desende görüldüğü gibi yapıda baskın olan faz düşük sıcaklık fazı olan



Şekil 6. 37. Isıl işlem görmemiş numunenin XRD deseni

2212 fazı olmakla birlikte az miktarda yüksek sıcaklık fazı olan 2223 fazı da mevcuttur. XRD deseninde  $2\theta = 5,75^\circ$ 'de ilk pikin çıkması o numunede 2212 fazının varlığı ile ilişkilidir. Düşük sıcaklık fazının en şiddetli piki  $2\theta = 27,485^\circ$ 'de ortaya çıkmıştır. Desende görüldüğü gibi yüksek sıcaklık fazının en şiddetli piki aynı şekilde  $2\theta = 27,485^\circ$ 'de ortaya çıkmıştır. Bununla birlikte yapıda safsızlık fazı olarak da  $2\theta = 32,201^\circ$ ,  $42,939^\circ$ 'de  $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_7$  piklerinin olması yanı sıra belirlenemeyen safsızlık pikleri de görülmektedir.

Mevcut fazlar ICDD/PDF-2 kartları ile karşılaştırma yapılarak tespit edilmiştir (2212 Fazı; 041-0317, 2223 Fazı; 047-0294,  $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_7$ ; 050-0844) [87-89]. Çizelge 6.10'da XRD desenindeki piklerin literatürdeki 2212 ve 2223 fazlarına ait değerlerle karşılaştırılması verilmiştir. Watfor bilgisayar programı ile yapılan analiz sonucunda yapıyı oluşturan fazlara ait birim hücre parametreleri, 2212 fazı için;  $a = 5,4060 \text{ Å}$ ,  $b = 5,4036 \text{ Å}$ ,  $c = 30,6800 \text{ Å}$  ve 2223 fazı için;  $a = 5,4100 \text{ Å}$ ,  $b = 5,4785 \text{ Å}$ ,  $c = 30,5439 \text{ Å}$  olarak bulunmuştur. Aynı program ile yapılan analiz sonucunda da birim hücre hacminin düşük sıcaklık fazı için  $896,2462 \text{ Å}^3$  ve yüksek sıcaklık fazı için  $905,3074 \text{ Å}^3$  olduğu bulundu. Eş. 5.21'deki Scherrer eşitliği kullanılarak, numuneye ait  $2\theta = 23,157^\circ$ 'deki pikin yarı yükseklik pik genişliğinden kristal büyüklüğü  $0,7047 \text{ nm}$  olarak bulundu. Safsızlık pikleri göz ardı edildiğinde Eş. 5.22 ve Eş. 5.23 kullanılarak numune içerisinde oluşan fazların hacimsel oranı düşük sıcaklık fazı için (2212); % 71,1 ve yüksek sıcaklık fazı için (2223); % 28,9 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 6. 38.  $\text{Bi}_{1,9}\text{V}_{0,1}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  numunesine ait XRD deseni

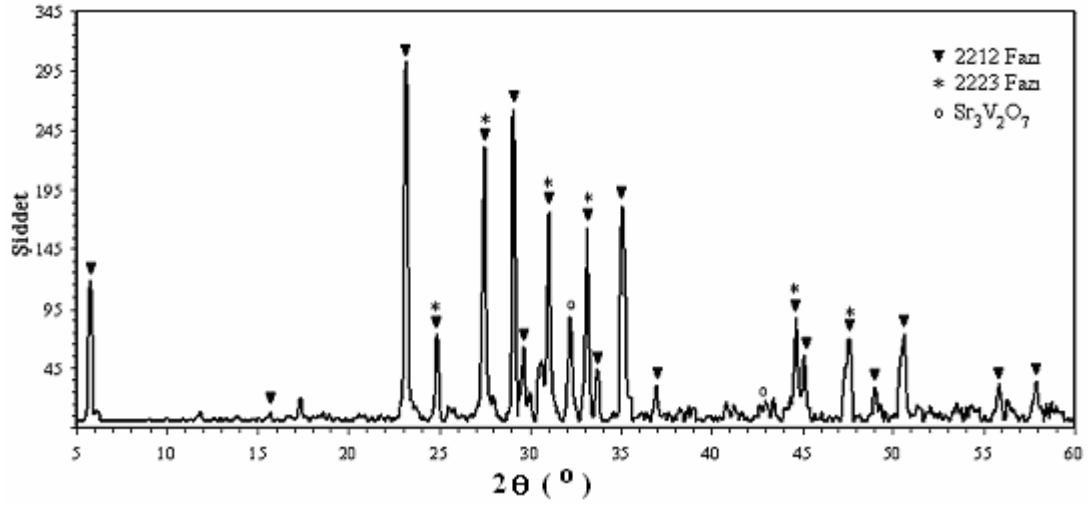
Çizelge 6. 10.  $\text{Bi}_{1,9}\text{V}_{0,1}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  numunesine ait XRD deseninden elde edilen piklerin literatürdeki 2212 ve 2223 yapıları ile karşılaştırılması

| Deneyisel Veriler    |                 |      | Literatürdeki Veriler |               |     |                 |               |     |
|----------------------|-----------------|------|-----------------------|---------------|-----|-----------------|---------------|-----|
|                      |                 |      | 2212                  |               |     | 2223            |               |     |
| $2\theta (^{\circ})$ | $d(\text{\AA})$ | % I  | $d(\text{\AA})$       | h k l         | % I | $d(\text{\AA})$ | h k l         | % I |
| 5,75                 | 15,356          | 32,3 | 15,50                 | 0 0 2         | 14  |                 |               |     |
| 17,330               | 5,1128          | 6,90 |                       |               |     |                 |               |     |
| 23,157               | 3,8378          | 100  | 3,861                 | 0 0 8         | 26  |                 |               |     |
| 24,859               | 3,5788          | 21,0 | 3,591                 | 1 1 3         | 35  | 3,586           | 1 1 3         | 41  |
| 27,485               | 3,2425          | 64,6 | 3,253                 | 1 1 5         | 100 | 3,243           | 1 1 5         | 100 |
| 29,079               | 3,0683          | 82,6 | 3,085                 | 0 0 <u>10</u> | 25  |                 |               |     |
| 30,550               | 2,9239          | 16,9 |                       |               |     |                 |               |     |
| 31,025               | 2,8802          | 53,8 | 2,891                 | 1 1 7         | 77  | 2,889           | 1 1 7         | 73  |
| 32,201               | 2,7776          | 16,5 |                       |               |     |                 |               |     |
| 33,156               | 2,6997          | 51,3 | 2,706                 | 020           | 74  | 2,706           | 2 0 0         | 76  |
| 33,727               | 2,6553          | 12,6 | 2,665                 | 0 2 2         | 8   |                 |               |     |
| 35,085               | 2,5556          | 60,6 | 2,570                 | 0 0 <u>12</u> | 25  |                 |               |     |
| 38,230               | 2,3523          | 4,30 |                       |               |     |                 |               |     |
| 42,939               | 2,1046          | 3,20 |                       |               |     |                 |               |     |
| 44,664               | 2,0272          | 26,1 | 2,032                 | 2 0 <u>10</u> | 28  | 2,029           | 2 0 <u>10</u> | 26  |
| 45,120               | 2,0078          | 16,9 |                       |               |     |                 |               |     |
| 47,525               | 1,9116          | 18,8 | 1,912                 | 2 2 0         | 26  | 1,910           | 2 2 2         | 29  |
| 49,039               | 1,8561          | 8,40 | 1,862                 | 2 0 <u>12</u> | 7   |                 |               |     |
| 50,561               | 1,8037          | 25,9 | 1,811                 | 1 1 15        | 20  |                 |               |     |
| 55,845               | 1,6449          | 10,0 | 1,649                 | 3 1 5         | 15  |                 |               |     |

#### 6.4.3. $\text{Bi}_{1,7}\text{V}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ numunesine ait XRD sonuçları

840 °C de 50 saat oksijen ortamında ısıtıl işlem görmüş  $\text{Bi}_{1,7}\text{V}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  numunesinin XRD deseni Şekil 6.39'de görülmektedir. Desende görüldüğü gibi yapıda baskın olan faz önceki numunede olduğu gibi düşük sıcaklık fazı olan 2212 fazı olmakla birlikte az miktarda yüksek sıcaklık fazı olan 2223 fazı da mevcuttur. XRD deseninde  $2\theta = 5,754^\circ$  de ilk pikin çıkması o numunede 2212 fazının varlığı ile ilişkilidir. Düşük sıcaklık fazının en şiddetli piki  $2\theta = 27,490^\circ$  de ortaya çıkmıştır. Yüksek sıcaklık fazının en şiddetli piki aynı şekilde  $2\theta = 27,490^\circ$  de ortaya çıkmıştır. Yapıda safsızlık fazı olarak da  $2\theta = 32,202^\circ$ ,  $42,969^\circ$  de  $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_7$  pikleri çıkmıştır. Bununla birlikte mevcut fazlardan hariç belirlenemeyen safsızlık pikleri de görülmektedir.

Mevcut fazlar ICDD/PDF-2 kartları ile karşılaştırma yapılarak tespit edilmiştir (2212 Fazı; 041-0317, 2223 Fazı; 047-0294,  $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_7$ ; 050-0844) [87-89]. Çizelge 6.11'de XRD deseninden elde edilen piklerin literatürdeki 2212 ve 2223 fazlarına ait değerlerle karşılaştırılması verilmiştir. Watfor bilgisayar programı ile yapılan analiz sonucunda yapıyı oluşturan fazlara ait birim hücre parametreleri, 2212 fazı için;  $a = 5,4031 \text{ Å}$ ,  $b = 5,4041 \text{ Å}$ ,  $c = 30,6757 \text{ Å}$  ve 2223 fazı için;  $a = 5,4106 \text{ Å}$ ,  $b = 5,4743 \text{ Å}$ ,  $c = 30,5315 \text{ Å}$  olarak bulundu. Aynı program ile yapılan analiz sonucunda da birim hücre hacim parametresinin düşük sıcaklık fazı için  $895,7084 \text{ Å}^3$  ve yüksek sıcaklık fazı için  $904,3554 \text{ Å}^3$  olduğu bulundu. Eş. 5.21'deki Scherrer eşitliği kullanılarak, numuneye ait  $2\theta = 23,160^\circ$  deki pikin yarı yükseklik pik genişliğinden kristal büyüklüğü  $0,6909 \text{ nm}$  olarak bulundu. Safsızlık pikleri göz ardı edildiğinde Eş. 5.22 ve Eş. 5.23 kullanılarak numune içerisinde oluşan fazların hacimsel oranı düşük sıcaklık fazı için (2212); % 71,1 ve yüksek sıcaklık fazı için (2223); % 28,9 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 6. 39.  $\text{Bi}_{1,7}\text{V}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  numunesine ait XRD deseni

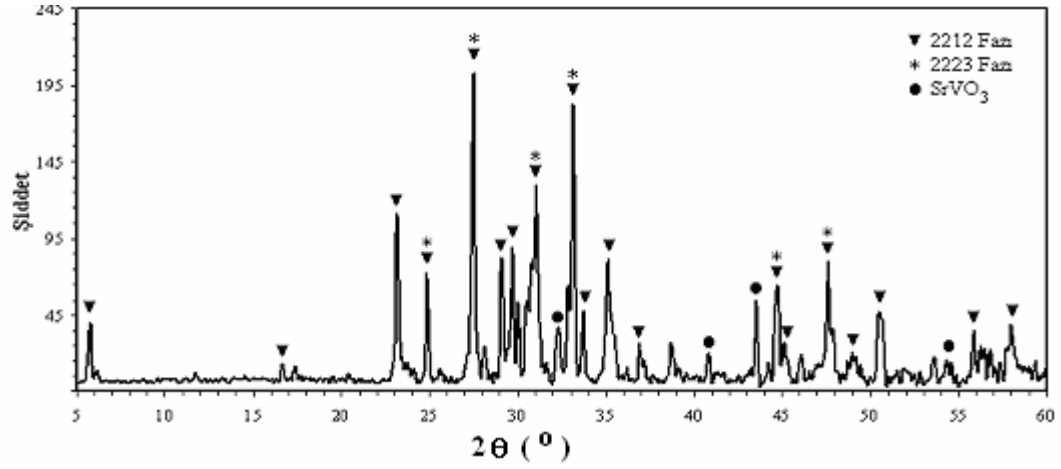
Çizelge 6. 11.  $\text{Bi}_{1,7}\text{V}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  numunesine ait XRD deseninden elde edilen piklerin literatürdeki 2212 ve 2223 yapıları ile karşılaştırılması

| Deneyisel Veriler    |                 |      | Literatürdeki Veriler |               |     |                 |               |     |
|----------------------|-----------------|------|-----------------------|---------------|-----|-----------------|---------------|-----|
|                      |                 |      | 2212                  |               |     | 2223            |               |     |
| $2\theta (^{\circ})$ | $d(\text{\AA})$ | % I  | $d(\text{\AA})$       | h k l         | % I | $d(\text{\AA})$ | h k l         | % I |
| 5,7540               | 15,348          | 38,9 | 15,50                 | 0 0 2         | 14  |                 |               |     |
| 17,322               | 5,1152          | 6,60 | 5,340                 | 0 1 1         | 3   |                 |               |     |
| 23,160               | 3,8374          | 100  | 3,861                 | 0 0 8         | 26  |                 |               |     |
| 24,854               | 3,5795          | 24,2 | 3,591                 | 1 1 3         | 35  | 3,586           | 1 1 3         | 41  |
| 27,490               | 3,2420          | 76,2 | 3,253                 | 1 1 5         | 100 | 3,243           | 1 1 5         | 100 |
| 29,082               | 3,0681          | 86,5 | 3,085                 | 0 0 <u>10</u> | 25  |                 |               |     |
| 29,605               | 3,0150          | 20,7 |                       |               |     |                 |               |     |
| 30,560               | 2,9229          | 16,4 |                       |               |     |                 |               |     |
| 31,025               | 2,8802          | 58,3 | 2,891                 | 1 1 7         | 77  | 2,889           | 1 1 7         | 73  |
| 32,202               | 2,7776          | 28,9 |                       |               |     |                 |               |     |
| 33,145               | 2,7006          | 53,7 | 2,706                 | 0 2 0         | 74  | 2,706           | 2 0 0         | 76  |
| 33,737               | 2,6546          | 14,4 | 2,665                 | 0 2 2         | 8   |                 |               |     |
| 35,100               | 2,5545          | 59,5 | 2,570                 | 0 0 <u>12</u> | 25  |                 |               |     |
| 36,938               | 2,4315          | 10,0 |                       |               |     |                 |               |     |
| 42,969               | 2,1032          | 5,60 |                       |               |     |                 |               |     |
| 44,674               | 2,0268          | 28,8 | 2,032                 | 2 0 <u>10</u> | 28  | 2,029           | 2 0 <u>10</u> | 26  |
| 45,12                | 2,0078          | 18,4 | 2,012                 | 1 1 <u>13</u> | 9   |                 |               |     |
| 47,546               | 1,9109          | 22,7 | 1,912                 | 2 2 0         | 26  | 1,910           | 2 2 2         | 29  |
| 49,038               | 1,8562          | 9,20 | 1,862                 | 2 0 <u>12</u> | 7   |                 |               |     |
| 50,571               | 1,8034          | 24,1 | 1,811                 | 1 1 <u>15</u> | 20  |                 |               |     |
| 53,582               | 1,7090          | 5,10 | 1,714                 | 2 2 8         | 3   |                 |               |     |
| 55,86                | 1,6446          | 10,7 | 1,649                 | 3 1 5         | 15  |                 |               |     |
| 57,911               | 1,5911          | 11,1 | 1,595                 | 3 1 7         | 17  |                 |               |     |

#### 6.4.4. $\text{Bi}_{1,5}\text{V}_{0,5}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ numunesine ait XRD sonuçları

840 °C de 50 saat oksijen ortamında ısıtılmış  $\text{Bi}_{1,5}\text{V}_{0,5}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  numunesinin XRD deseni Şekil 6.40'de görülmektedir. Vanadyum katkı oranının artması ile birlikte düşük sıcaklık fazı olan 2212 fazına ait piklerde diğer katkı oranlarındaki piklerin sayısı bakımından artış vardır. Sistemde az miktarda da olsa yüksek sıcaklık fazı olan 2223 fazı da mevcuttur. Aynı zamanda katkı oranının artmasıyla piklerin şiddetlerinde de azalma ve pik genişlikleri artmıştır. Dolayısıyla numunenin kalitesinde de yapı bakımından azalmalar olmaktadır. Numuneye ait ilk düşük sıcaklık fazı piki  $2\theta = 5,743^\circ$ 'de görülmektedir. Düşük sıcaklık fazının en şiddetli piki  $2\theta = 27,506^\circ$ 'de ortaya çıkmıştır. Yüksek sıcaklık fazının en şiddetli piki aynı şekilde  $2\theta = 27,506^\circ$ 'de ortaya çıkmıştır. Yapıda safsızlık fazı olarak da  $2\theta = 32,304^\circ$ ,  $33,740^\circ$ ,  $40,856^\circ$  ve  $43,555^\circ$ 'de  $\text{SrVO}_3$  pikleri çıkmıştır. Bununla birlikte mevcut fazlardan hariç belirlenemeyen safsızlık pikleri de görülmektedir.

Mevcut fazlar ICDD/PDF-2 kartları ile karşılaştırma yapılarak tespit edilmiştir (2212 Fazı; 041-0317, 2223 Fazı; 047-0294,  $\text{SrVO}_3$ ; 032-1267) [87,88,90]. Çizelge 6.12'de XRD deseninden elde edilen piklerin literatürdeki 2212 ve 2223 fazlarına ait değerlerle karşılaştırılması verilmiştir. Watfor bilgisayar programı ile yapılan analiz sonucunda yapıyı oluşturan fazlara ait birim hücre parametreleri, 2212 fazı için;  $a = 5,3953 \text{ Å}$ ,  $b = 5,3983 \text{ Å}$ ,  $c = 30,6574 \text{ Å}$  ve 2223 fazı için;  $a = 5,4042 \text{ Å}$ ,  $b = 5,4662 \text{ Å}$ ,  $c = 30,5100 \text{ Å}$  olarak bulundu. Aynı program ile yapılan analiz sonucunda da birim hücre hacim parametresinin düşük sıcaklık fazı için  $892,9357 \text{ Å}^3$  ve yüksek sıcaklık fazı için  $901,2894 \text{ Å}^3$  olduğu bulundu. Eş. 5.21'deki Scherrer eşitliği kullanılarak, numuneye ait  $2\theta = 27,506^\circ$ 'deki pikin yarı yükseklik pik genişliğinden kristal büyüklüğü  $0,6238 \text{ nm}$  olarak bulundu. Safsızlık pikleri göz ardı edildiğinde Eş. 5.22 ve Eş. 5.23 kullanılarak numune içerisinde oluşan fazların hacimsel oranı düşük sıcaklık fazı için (2212); % 63,4 ve yüksek sıcaklık fazı için (2223); % 36,6 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 6. 40.  $\text{Bi}_{1,5}\text{V}_{0,5}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  numunesine ait XRD deseni

Çizelge 6. 12.  $\text{Bi}_{1,5}\text{V}_{0,5}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  numunesine ait XRD deseninden elde edilen piklerin literatürdeki 2212 ve 2223 yapıları ile karşılaştırılması

| Deneyisel Veriler    |                 |      | Literatürdeki Veriler |               |     |                 |               |     |
|----------------------|-----------------|------|-----------------------|---------------|-----|-----------------|---------------|-----|
|                      |                 |      | 2212                  |               |     | 2223            |               |     |
| $2\theta (^{\circ})$ | $d(\text{\AA})$ | % I  | $d(\text{\AA})$       | h k l         | % I | $d(\text{\AA})$ | h k l         | % I |
| 5,743                | 15,377          | 19,6 | 15,50                 | 0 0 2         | 14  |                 |               |     |
| 16,681               | 5,3105          | 6,20 | 5,340                 | 0 1 1         | 3   |                 |               |     |
| 23,192               | 3,8322          | 54,3 | 3,861                 | 0 0 8         | 26  |                 |               |     |
| 24,889               | 3,5746          | 35,6 | 3,591                 | 1 1 3         | 35  | 3,586           | 1 1 3         | 41  |
| 27,506               | 3,2401          | 100  | 3,253                 | 1 1 5         | 100 | 3,243           | 1 1 5         | 100 |
| 29,104               | 3,0658          | 40,7 | 3,085                 | 0 0 <u>10</u> | 25  |                 |               |     |
| 29,696               | 3,0060          | 43,6 |                       |               |     |                 |               |     |
| 30,040               | 2,9723          | 26,2 |                       |               |     |                 |               |     |
| 30,580               | 2,9211          | 26,5 |                       |               |     |                 |               |     |
| 31,053               | 2,8777          | 63,9 | 2,891                 | 1 1 7         | 77  | 2,889           | 1 1 7         | 73  |
| 32,304               | 2,7689          | 18,0 |                       |               |     |                 |               |     |
| 33,180               | 2,6979          | 89,6 | 2,706                 | 0 2 0         | 74  | 2,706           | 2 0 0         | 76  |
| 33,740               | 2,6544          | 22,9 | 2,665                 | 0 2 2         | 8   |                 |               |     |
| 35,152               | 2,5509          | 39,9 | 2,570                 | 0 0 <u>12</u> | 25  |                 |               |     |
| 38,757               | 2,3215          | 13,0 |                       |               |     |                 |               |     |
| 40,856               | 2,2070          | 9,70 |                       |               |     |                 |               |     |
| 43,555               | 2,0763          | 26,8 |                       |               |     |                 |               |     |
| 44,725               | 2,0246          | 31,2 | 2,032                 | 2 0 <u>10</u> | 28  | 2,029           | 2 0 <u>10</u> | 26  |
| 45,141               | 2,0069          | 13,3 | 2,012                 | 1 1 <u>13</u> | 9   |                 |               |     |
| 47,616               | 1,9082          | 39,3 | 1,912                 | 2 2 0         | 26  | 1,910           | 2 2 2         | 29  |
| 49,050               | 1,8557          | 9,30 | 1,862                 | 2 0 <u>12</u> | 7   |                 |               |     |
| 50,592               | 1,8027          | 22,3 | 1,811                 | 1 1 <u>15</u> | 20  |                 |               |     |
| 55,888               | 1,6438          | 17,2 | 1,649                 | 3 1 5         | 15  |                 |               |     |
| 58,018               | 1,5911          | 11,1 | 1,595                 | 3 1 7         | 17  |                 |               |     |

## 7. SONUÇLAR

Farklı oranlarda vanadyum katkısı yapılmış bizmut tabanlı toz ve parça numunelerin farklı ısıtma oranları takip edilerek DSC eğrileri elde edildi. Hemen hemen bütün DSC eğrilerinde, düşük ısıtma hızından yüksek ısıtma hızına doğru arttırıldığında yapının cam geçiş ve kristalleşme sıcaklıkları yüksek sıcaklık bölgelerine doğru kaydığı görülmektedir. Bu olay sistemin çekirdeklenme oranı ile ilgilidir ve cam seramik malzemelerde beklenen bir olaydır [91]. Çünkü ısıtma hızının yavaş olduğu durumlarda çekirdeklenme tesir kesitinin sayısı artar. Dolayısı ile kristalleşme için gerekli olan enerji daha düşük sıcaklıklarda meydana gelir. Buna karşılık hızlı ısıtma oranlarında (20 K/dk) çekirdeklenme için gerekli enerji aralığı çok hızlı geçileceğinden kristalleşme sıcaklığı da buna paralel olarak artma eğiliminde olmuştur.

Parça numuneye ait kristalleşme pik sıcaklıkları, toz numuneye ait kristalleşme pik sıcaklıklarından daha büyüktür. Bu durum Şekil 6.1 ve Şekil 6.4 karşılaştırıldığında açıkça görülmektedir. Buradan parça numunelerin daha yüksek sıcaklıklarda kristalleşmeye başladığı söylenebilir. Bununla birlikte parça numuneye ait kristalleşme pikinin şiddeti ve keskin olması, buna rağmen toz numuneye ait kristalleşme pikinin buna oranla daha az şiddetli ve geniş olması, parça numunelerde kristalleşme kesrinin daha yüksek olduğunu göstermektedir.

İzotermal olmayan DSC sonuçları ile farklı üç yöntem kullanarak kristalleşme için gerekli aktivasyon enerji değerleri Çizelge 6.3, Çizelge 6.6 ve Çizelge 6.9'da verilmiştir. Bu çizelgeler incelendiğinde vanadyum oranının artması, camlaşmasını kolaylaştırmış, kristalleşme sıcaklığını daha da aşağıya çekmiş ve aktivasyon enerjisini azaltmıştır. Aktivasyon enerjisindeki bu azalmanın nedeni daha kararsız numunelerin oluşması olarak düşünülmektedir. Cam seramik numunelerde aktivasyon enerjisinin azalması termodinamik olarak daha kararsız bir hale gelmesine neden olur [91]. Ayrıca her üç katkı oranındaki toz ve parça numunelere ait aktivasyon enerji değerlerine bakıldığında, parça numuneler için bu değerlerin toz numunelere ait değerlerden daha büyük olduğu görülmektedir. Bu sonuç parça

numunelerde yüzey çekirdeklenmesinin daha baskın olduğunu ve katkı oranının artmasıyla kristalleşme sıcaklığının azalması, numunenin yüzeysel çekirdeklenmeye doğru gittiğini göstermektedir.

Kararlı durumdaki camlar belli sınırlar dahilinde katkıyı bünyesine kabul ettiklerinden sisteme vanadyum katkı miktarı arttırıldıkça vanadyum elementi yapı içinde iyonların termal aktivitesini düşürdüğü düşünülmektedir. Bu nedenden dolayı katkı miktarının artmasıyla numunenin kalitesi (termal özellikleri bakımından) azalmıştır.

Numunelerin katkı oranı arttıkça hem toz hem de parça numunelerin DSC eğrilerinde ortaya çıkan kristalleşme piklerinin alanından hesaplanan Avrami parametrelerinde azalmalar olmuştur. (Çizelge 7.1). Elde edilen Avrami parametresine göre katkılama miktarı arttığında yüzeysel çekirdeklenme olmuştur. Buna karşın daha düşük katkılama yapıldığında ise hacimsel çekirdeklenme meydana gelmiştir.

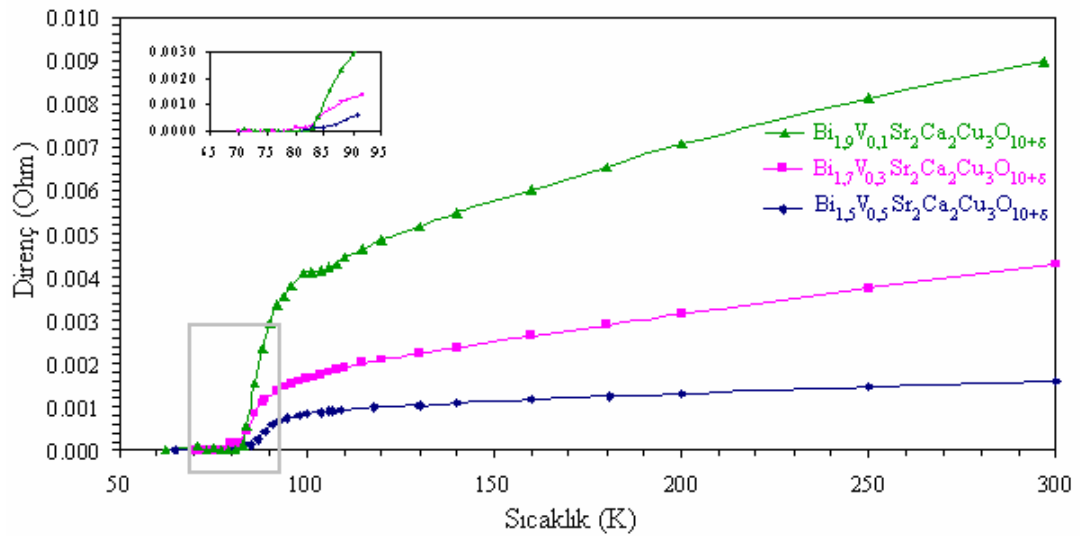
TGA sonuçlarına göre toz veya parça numunelerde kütle artışı meydana gelmiştir. Bu kütle artışının nedeni genellikle, numunede oksijen almaya meyilli elementlerin bulunmasındandır. Her üç toz numunede, parça numunelerden daha çok kütle artışı olmuştur. Bunun nedeni ise parça ve toz numunelerin yüzey alanının farklılığından kaynaklanmaktadır. Bu analiz normal atmosfer ortamında yapılmış olsaydı kütle artışı azot ortamına göre daha fazla olacaktı. Çünkü normal atmosferde oksijen, azot ortamına göre daha kolay numune içine girecektir [78].

Çizelge 7. 1. Toz ve parça numuneler için Avrami parametresi değerleri

| Numune Adı                                                                           | Avrami Parametresi (n) |              |
|--------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|--------------|
|                                                                                      | Toz Numune             | Parça Numune |
| $\text{Bi}_{1,9}\text{V}_{0,1}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ | 2,7932                 | 3,5916       |
| $\text{Bi}_{1,7}\text{V}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ | 2,1992                 | 2,5109       |
| $\text{Bi}_{1,5}\text{V}_{0,5}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ | 1,2836                 | 1,2928       |

Isıl işleme tutulmuş numunelerin süperiletkenlik geçiş sıcaklıklarının belirlenebilmesi için elektriksel dirençleri incelendi. Şekil 7.1’den görüldüğü gibi her üç numunenin direnç-sıcaklık eğrileri 300 K ile yaklaşık 100 K’e kadar numuneler metalik özellik göstermiştir. Vanadyum katkı oranı arttıkça normal durumdan süperiletkenlik duruma geçişteki  $\Delta T_c$  ( $\Delta T_c = T_{c(baş)} - T_{c(bit)}$ ) sıcaklık aralığı genişlemektedir. Bu genişlemenin nedeni safsızlık atomlarından kaynaklanmaktadır. Kritik sıcaklık bitiş değerleri  $Bi_{1,9}V_{0,1}Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$  numunesinde 83 K,  $Bi_{1,7}V_{0,3}Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$  numunesinde 80 K ve  $Bi_{1,5}V_{0,5}Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$  numunesinde 80,5 K olarak bulunmuştur. Katkı oranının artması ile safsızlık atomlarının sayısı artmış ve bu değerde azalma olmuştur.

Şekil 6.22, Şekil 6.26 ve Şekil 6.30’dan görüleceği gibi uygulanan manyetik alanın artmasıyla her üç numunenin  $\Delta T_c$  değerlerinde artmalar ve kritik sıcaklık bitiş değerlerinde azalmalar olmuştur. Uygulanan manyetik alanın artmasıyla  $\Delta T_c$  bölgesindeki genişlemenin, tanelerin birbiri ile zayıf etkileşimleri sonucunda oluşmuş olabileceği ve bununla iki nedeni olabileceği kanaatine varıldı [79]. Birincisi, süperilettime katkı sağlamayan akım taşıyıcıların sayısı, katkı sağlayan akım taşıyıcıların sayısına yaklaşmakta diğeri ise akı çivilemesinin bu sıcaklıklarda manyetik alandan etkilenmekte ve bunların sonucunda direncin ortaya çıkmasıdır.



Şekil 7. 1. Vanadyum katkı oranına göre direnç sıcaklık grafiğinin değişimi

Ayrıca süperiletken olmayan fazların süperiletken yapıların arasında bulunarak taneler arası etkileşmeyi zayıflatmaktadır. Bu durum SEM görüntüleri ile de desteklenmiştir. Kritik sıcaklık bitiş değerine yakın yerlerde direncin artmasının nedeni ise termal olarak aktive edilmiş akı hareketlerinin (TAFF) olmasıdır [80, 92]. Yani düşük sıcaklıklarda direnç manyetik alana bağlıdır.

Aktivasyon enerji (U) değerleri Şekil 6.23, Şekil 6.27 ve Şekil 6.31'deki lineer bölgenin eğiminden çıkan sonucun Boltzman sabiti ile çarpımından manyetik alan yok iken  $\text{Bi}_{1,9}\text{V}_{0,1}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  numunesinde 16,141 meV,  $\text{Bi}_{1,7}\text{V}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  numunesinde 14,165 meV ve  $\text{Bi}_{1,5}\text{V}_{0,5}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  numunesinde de 21,669 meV olarak bulunmuştur. Ayrıca numuneler üzerine manyetik alanın uygulanmasıyla manyetik alan bağlı olarak artmıştır.

Numunelerin hepsinde 300 K ile yaklaşık 100 K aralığındaki bölgede normal iletken özellik göstererek ohm yasasına ( $V=IR$ ) uygunluğu söz konusudur. Akım ve voltaj değerleri doğrusal olarak artmaktadır. Kritik sıcaklık başlangıç değerlerinden sonraki değerlerde doğrusallık bozulmaktadır. Bu bölgede ölçülen akım voltaj değerleri ohm yasasına uymamaktadır. Bu bölgede akım voltaj değerleri  $V \propto I^{\beta(T)}$  şeklinde bir  $\beta$  üstel parametresine bağlı olarak değişim gösterdiği gözlenmiştir [82, 83]. Kritik sıcaklık bitiş değerinde doğrusallık tamamen bozulmuş ve voltaj değerlerinde negatif değerler olmuştur. Bu negatif gerilim numunenin homojen olmaması nedeniyle akım değerinin değişmesinden kaynaklanabilmektedir [84].

Hall etkisi ölçümleri ile  $\text{Bi}_{1,7}\text{V}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  numunesinde taşıyıcı yoğunluğunun sıcaklığın azalmasıyla ve manyetik alanın artmasıyla arttığı ayrıca mobilitenin sıcaklığa bağlı olduğunu ancak manyetik alan değerinin artması ile azaldığı tespit edilmiştir. Hall katsayısının ( $R_H$ ) manyetik alana bağlı olduğunu ve manyetik alanın artması ile azaldığı gözlenmiştir.  $R_H$  değerinin sıcaklığa bağlı olarak 90 K'e kadar hemen hemen bütün manyetik alanlarda sabit azaldığını bu sıcaklıktan sonra ise aniden azaldığını ve sıfır değerini aldığı gözlenmiştir. Numunede iletimi sağlayan hollerin değil elektronların olduğu anlaşılmaktadır.

Isıl işlem görmemiş numunenin SEM fotoğrafında herhangi bir kristalin olmaması ve koyu renkli olması numunenin amorf yapıda olduğunun belirtisidir. Bu durum XRD analizinde  $2\theta=30^\circ$  civarında bir tepenin oluşması numunenin kristalleşmediği anlamına gelmektedir. Oksijen ortamında  $840^\circ\text{C}$ 'de 50 saat ısıtılardan geçtikten sonra seramik hale gelen numunelerin kristal yapılarında meydana gelen değişiklikler SEM yardımı ile belirlendi.

Katkı oranının az olan  $\text{Bi}_{1,9}\text{V}_{0,1}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  numunesinde kristallerin plaka şekline benzer bir yapıda ve istiflenmiş bir şekilde oldukları görülmektedir. Bu istiflenme x-ışını kırınım desenlerinde c-örgü parametresinin artması ile doğrulanmaktadır. Ayrıca kristallerin birbiri arasındaki mesafenin azlığı (boşluğun azlığı) ve kristallerin büyüklüğü x-ışını kırınım desenlerinde daha şiddetli piklerin oluşmasına neden olmuştur. Bu mesafenin azlığı kristallerin birbiri ile daha iyi temas etmesine ve bunun sonucu olarak ta süperiletkenlik parametrelerinden kritik sıcaklık değerine olumlu etki ettiği düşünülmektedir.

Vanadyum katkı miktarının artması ile yapıda camı yapının artma eğiliminde olduğu görülmektedir. Bunun sonucunda da homojenlikte azalma ve iğne şeklindeki kristallerin boyutunda azalma olduğu gözlenmektedir.  $\text{Bi}_{1,5}\text{V}_{0,5}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  numunesinin SEM fotoğraflarında görüldüğü yapıda gibi siyah boşluklar (Porozite) oluşmuştur. Katkı oranı arttıkça siyah boşlukların artmış olması tanecikler arası bağlantıların azalmasına ve bunun sonucunda da numunelerin kritik geçiş sıcaklık bölgesinin ( $\Delta T_c$ ) daha geniş olduğunun belirtisidir. Başka bir deyişle katkı oranının artması ile numune daha geniş sıcaklık aralığında süperiletken duruma geçmektedir.

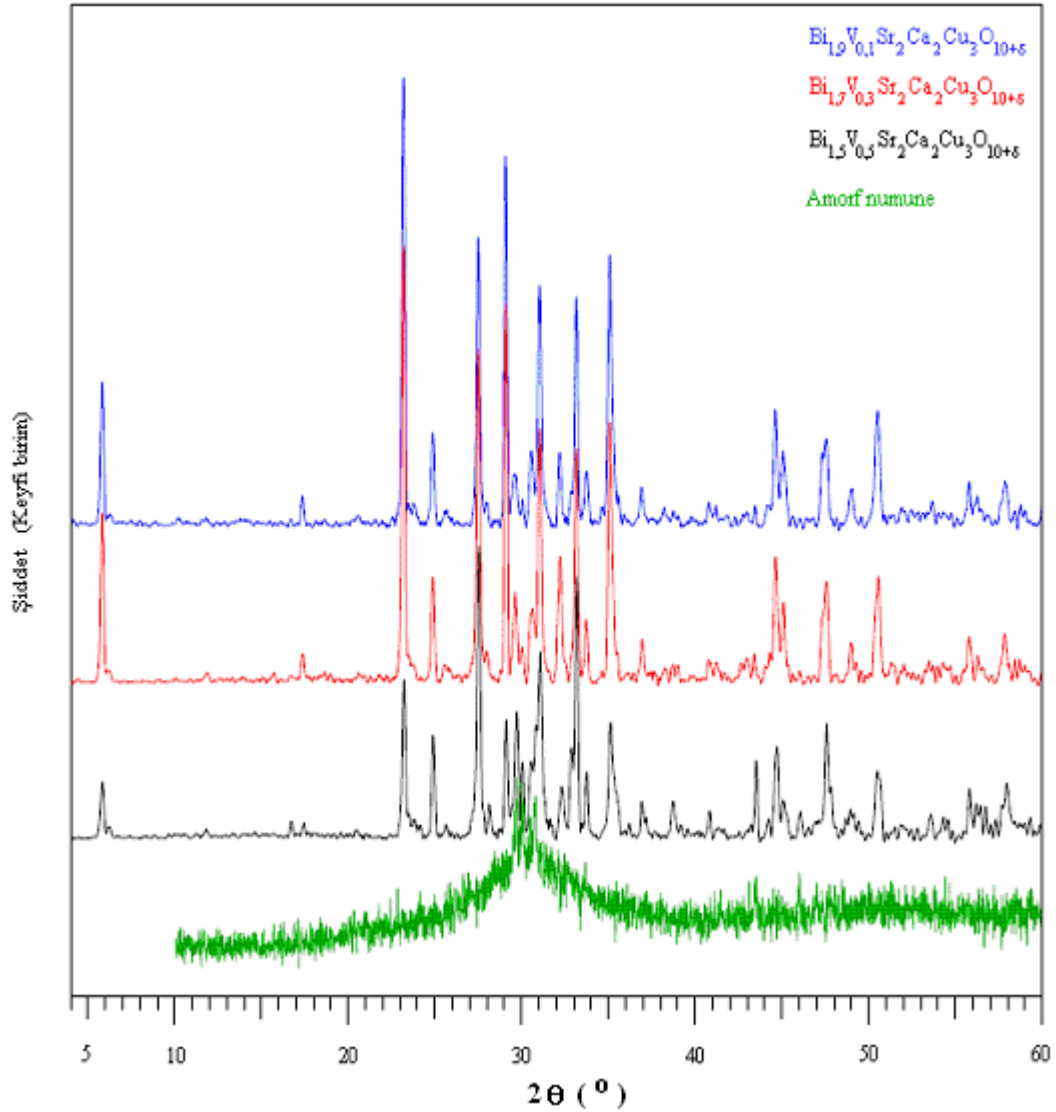
SEM sonuçlarından, en az vanadyum katkı oranı olan  $\text{Bi}_{1,9}\text{V}_{0,1}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  sisteminde yapıya olumsuz yönde etkileyecek bir görünüm oluşmamışken,  $\text{Bi}_{1,5}\text{V}_{0,5}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  sisteminde olduğu gibi katkı miktarının artmasıyla yapıya olumsuz etkileyecek şekilde bir sürecin başladığını söylemek mümkündür. Katkı oranı arttıkça numunelerdeki kristal sınırları genişlemiş ve birbirlerinden

ayrılmışlardır. Bu durum katkı oranı arttıkça tanecikler arası bağlantıların zayıflaması (weak links) olarak açıklanabilir.

Atomların düzensiz dizilişinden dolayı XRD deseninde  $2\theta = 30^\circ$  civarında geniş alana yayılmış tepenin çıkması ve yanında hiçbir pikin gözlenmemesi numunenin amorf yapıda (cam) olduğunu gösterir. Hızlı soğutma sonucu elde edilen numunelerin amorf yapıda oldukları x-ışını toz difraktometresi ile belirlendi. Amorf yapı termodinamik bakımından yarı kararlı olduğu için yüksek sıcaklıkta ( $840^\circ\text{C}$ ) ısıtılma tutulduğunda kristalleşme meydana geldi.

Kristal yapıya sahip numunelerin XRD desenlerinde benzerlikler göze çarpmaktadır (Şekil 7.2). Numunelere ait düşük sıcaklık fazının piki ilk olarak  $2\theta = 5,743^\circ$  civarında görülmektedir. Isıl işlemde geçen numunelerin yapılarında baskın olan faz, düşük sıcaklık fazı olan 2212 fazı olmakla birlikte az miktarda yüksek sıcaklık fazı olan 2223 fazı da mevcuttur.  $\text{Bi}_{1,5}\text{V}_{0,5}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  numunesinde  $\text{SrVO}_3$  safsızlık pikleri yer almaktadır. Bu numune içerisinde safsızlık piklerin dışında kalan pik şiddetleri Eş. 5.22 kullanılarak, yapıda 2212 fazı % 63,4 oranında, 2223 fazı ise % 36,6 oranında içerdiği tespit edilmiştir. Diğer numunelerde ise, 2212 fazı % 71,1 oranında, 2223 fazı ise % 28,9 oranında hesaplanmıştır. Bu numunelerde ise safsızlık pikleri  $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_7$  e ait olduğu bulunmuştur.

Isıl işlem sonucunda numunelerin hepsinde temel yapının 2212 olduğu belirlenmiş olmasına rağmen katkı miktarının artması ile bu temel faza ait pik değerlerinin şiddetin azaldığı ve pik sayısının arttığı gözlenmiştir. Bununla birlikte katkı oranının artmasıyla  $2\theta = 16,681^\circ$  de 2212 fazına ait olan literatürdeki düşük şiddetli (%3) pik ortaya çıkmıştır.  $2\theta = 5,743^\circ$ ,  $2\theta = 23,192^\circ$ ,  $2\theta = 29,104^\circ$ ,  $2\theta = 31,053^\circ$ ,  $2\theta = 35,152^\circ$  pik şiddetlerinde artış olmasına rağmen  $2\theta = 29,696^\circ$ ,  $2\theta = 30,040^\circ$ ,  $2\theta = 30,852^\circ$ ,  $2\theta = 32,904^\circ$ ,  $2\theta = 43,565^\circ$  pik şiddetlerinde ise azalma meydana gelmiştir. Katkı miktarı arttırılmasıyla yapı içerisindeki 2212 fazı, 2223 ve safsızlık fazlarından daha belirgin



Şekil 7. 2. Elde edilen amorf ve kristalli yapılara ait x-ışını kırınım desenleri

olarak yapı içerisinde bulunduğu görülmektedir. Bunun yanında Çizelge 7.2’de görüldüğü gibi katkı oranının artması sonucunda örgüdeki yapısal değişimden dolayı, birim hücre parametrelerinde ve hacminde bir azalma olduğu tespit edilmektedir. Çizelge 7.2’den görüldüğü gibi katkı miktarının artması ile birlikte süperiletken bir yapının kritik sıcaklığına etki eden c yönündeki örgü parametresinde azalma mevcuttur. Vanadyum katkısının en fazla olduğu  $\text{Bi}_{1,5}\text{V}_{0,5}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  numunesinde kristalleşme tam gerçekleşmemiş ya da katkı oranı arttıkça düşük sıcaklık fazı olan 2212 fazı yapıda baskın olmuştur. Yapılan analizler sonucunda numunelerin ortorombik yapıda olduğu belirlenmiştir.

Numunelerin kristal büyüklükler Eş. 5.21'deki Scherrer eşitliği kullanılarak  $\text{Bi}_{1,9}\text{V}_{0,1}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  için; 0,7047 nm,  $\text{Bi}_{1,7}\text{V}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  için; 0,6909 nm ve  $\text{Bi}_{1,5}\text{V}_{0,5}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  numunesi için; 0,6238 nm olarak bulundu.

Çizelge 7. 2. Watfor programıyla hesaplanan 2212 ve 2223 fazlarına ait örgü parametreleri

|                                                                                      | 2212 fazı |       |        |                     | 2223 fazı |       |        |                     |
|--------------------------------------------------------------------------------------|-----------|-------|--------|---------------------|-----------|-------|--------|---------------------|
| Numune Adı                                                                           | a (Å)     | b (Å) | c (Å)  | V (Å <sup>3</sup> ) | a (Å)     | b (Å) | c (Å)  | V (Å <sup>3</sup> ) |
| $\text{Bi}_{1,9}\text{V}_{0,1}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ | 5,406     | 5,404 | 30,68  | 896,25              | 5,41      | 5,479 | 30,544 | 905,31              |
| $\text{Bi}_{1,7}\text{V}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ | 5,403     | 5,404 | 30,676 | 895,71              | 5,411     | 5,474 | 30,532 | 904,36              |
| $\text{Bi}_{1,5}\text{V}_{0,5}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ | 5,395     | 5,398 | 30,657 | 892,94              | 5,404     | 5,466 | 30,51  | 901,29              |

## KAYNAKLAR

1. Onnes, H.K., "Investigations into the properties of substances at low temperatures, which have led, amongst other things, to the preparation of liquid helium", *Nobel Lecture*, 1-31 (1913).
2. Bardeen, J., Cooper, L., N., and Schrieffer, J.,R., *Phys. Rev.* 106: 162 (1957).
3. Bednorz, J.G. and Müller, K.A., "Possible High- $T_c$  Superconductivity the Ba-La-Cu-O System", *Z. Phys. B*, 64: 89 (1986).
4. Wu, M.K., Asheburn, J.R., Torng, C.J., Hor, P.H., Meng, R.L., Gao, L., Huang, J., Wang, Y.Q. and Chu, C.W., "Superconductivity at 95 K in a New Mixed Phase YBaCuO Compound and Ambient Pressure", *Phys. Rev. Lett.*, 58: 908-1002 (1987).
5. Maeda, H., Tanaka, Y., Fukutomi, Y. and Asano, T., "High- $T_c$  Oxide Superconductor Without a Rare Eart Element", *Jpn. J. of Appl. Phys.*, 27: 209-211 (1988).
6. Hazen, R.M., Prenitt, C.T, Angel, R.J., Ross, N.L., Fýnger, L.W., Nadiacos, C.G., Veblen, D.R., Heaneg, P.J., Hor, P.H., Meng, K.L., Sun, Y.Y., Wang, Y.Q., Xue, Y.Y., Huang, Z.L., Gao, L., Bechtold, J. and Chu, C.W., "Superconductivity in the Very High BiSrCaCuO System and Phase Identification., *Phys. Rev. Letters*, 60: 1174-1177 (1988).
7. Gao, L., Xue, Y. Y. , Chen, F., Xiong, Q., Meng, R.L., Ramisen, D. and Chu, C.W., "Superconductivity up to 164 K in  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{M-1}\text{Cu}_M\text{O}_{2M+2+\delta}$  ( $M=1,2$  and 3) under Quasihydrostatic Pressure", *Phys. Rev. B*. 50: 4240-4263 (1994).
8. Nagamatsu, J, Nakagawa, N, Muranaka, T, Zenitani, Y and Akimitsu, J, "Superconductivity at 39 K In Magnesium Diboride", *Nature*, 410: 63-64 (2001).
9. Rose-Innes, A.G., Rhoderick, E.H. "Introduction to superconductivity(2)", *Oxford: Pergamon Pres.*, 1-238 (1978).
10. Kittel, C., "Introduction to Solid State Physics", *John Wiley and Sons, United States*, 200-250 (1976).
11. Poole, C.P., Datta, D. and Farach, H.A., "Copper Oxide Superconductors, A" *Willey-Interscience Publication*, 1-289 (1989).
12. Bardeen, J., Cooper, L., N., and Schrieffer, J.,R., *Phys. Rev.*, 108: 1175 (1957).
13. Deaver, B.S. and Fairbank, W.M., "Experimental Evidence for Quantized Flux in Superconducting Cyclinders", *Phys. Rev. Letters*, 7: 43 (1961).

14. M. Thinkham, Introduction to Superconductivity (second ed.), **McGraw-Hill, New York**, 1-245 (1996).
15. London, F., and H. London, **Proc. R. Soc. London**, Ser. A 149: 71 (1935).
16. Stollman, G. M., Dam, B., Emmen, J. H. P. M. and Pankert, J. "Thermally activated flux motion in high- $T_c$  superconductors" **Physica C Superconductivity**, 162-164: 1191-1192 (1989).
17. Kes, P. H., Aarts J., van den Berg J, van der Beek C.J. and Mydosh J.A. "Thermally assisted flux flow at small driving forces" **Sup. Sci. and Tech.**, 242-248 (1989).
18. Omar, A. A., EL-Shennawi, A.W.A. and EL-Gannam, A.R., "Thermal Expansion of Glasses and Corresponding Glass-Ceramics", **Journal of Mat. Sci.**, 26: 6049-60 (1991).
19. Beall, G.H. and Rittler, H.L., "Basalt Glass-Ceramics", **Amer. Ceram. Soc.Bull.**, 55: 579-582 (1976).
20. Agarwal, G., Hong, K.S., Fletcher M.R. and Speyer, R. F., "Crystallization Behaviour of Cupola Slaf Glass-Ceramics", **Journal of Non-Cryst. Solids**, 130: 187-197 (1991).
21. Davies, M.W., Kerrison, B., Gross, W.E., Robson, M.J. and Wichall, D.F., "Slagceram: a Glass-Ceramic From Blast Furnace Slag", **Journal of the Iron and Steel Institute**, 208: 348-370 (1970).
22. Cioffi, R., Pernice, P., Aronne, A., Catauro, M. and Quattroni, G., "Glass-Ceramics From Fly Ash with Added  $Li_2O$ ", **Journal of European Cer. Soc.**, 13: 143-148 (1994).
23. Mc Millan, P.W., "Glass-Ceramics", **Academic Press, New York**, 1-229 (1979).
24. Rawson, H., "Inorganic glass forming systems", **Academic Pres, London**, 1-317 (1967).
25. Pfaender, H.G., "Schott Guide to Glass", **Van Nostrand Reinbold. Company**, 1-207 (1983).
26. Xu, R., Zheng, H. and Mackenze, D., "Prefientally Oriented Crystallites  $Bi_2Sr_2CaCuO_x$  Ceramics formed during phase transformation", **Amer. Ceramic. Trans.**, 13: 652-659 (1991).
27. Partridge, G., "An Overview of Glass-Ceramics. Part 1. Development and Principal Bulk Applications", **Glass Techonology**, 35 (3): 116-127 (1994).

28. Komatsu, T., Sato, R., Imai, K., Matsusita, K. and Yamashita, T., “High- $T_c$  Superconducting Glass-Ceramics Based on the BiSrCaCuO System”, *Jpn. J. of Appl. Phys.*, 27: 550-552 (1988).
29. Tilley, D., R. and Tilley, J., “Superfluidity and Superconductivity”, *Adam Hilger, Bristol*, 1-240 (1990).
30. Rojek, A., Wasilewska, G, Bohdziewicz, A., Cendlewska. B. and Trojnar E., “115 K Superconductivity of Bi(Pb/Sb)-Sr-Ca-Cu-O Thick Films”, *Physica C*, 183: 130-134 (1991).
31. Khan, M. N., and Ul Haq, A., “Amorphous Superconducting Transformation in Bismuth-base High- $T_c$  Superconducting Rods”, *J. of Mater. Eng. and Performance*, 5: 446-451 (1996).
32. Park, J.H., Hahn, T. S. and Choi, S.S., “Superconducting Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O Fibres Drawn from Melt-Quenched glasses”, *J. of Mater. Sci. Let.*, 12: 640-642 (1993).
33. Lu Zhang, Liu, J.Z., Lan, M.D., Klavins, P. and Shelton, R. N., *J. of Crystal Growth.*, 128: 734-737 (1993).
34. Masahiro, T., Shinzo, T., Noboru, T., and Tsutomv, M., *Appl. Phys. Lett.*, 57: 195-197 (1990).
35. Dimesso, L., Matsubara, I., Ogura T., Funahashi, R., Yamashita H., and Tampieri A., “Preparation and characterization of the Ga doped Bi-Sr-Ca-Cu-O system”, *Physica C*, 227: 291-299 (1994).
36. Nkum R. K., “Effect of Inhomogeneity on the Transition to Zero Resistivity of Sn-Doped Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O” *Tr. J. of Physics*, 20: 484-489 (1996).
37. Kocabaş, K. ve Kazancı, N. “Superconductivity in Ag-added Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O System”, *Tr. J. of Physics*, 20: 490-492 (1996).
38. Matsubara I., Kageyama H., Tanigawa H., Yamashita H., and Kawai T., “Preparation of Fibrous Bi-Sr-Ca-Cu-O Crystals and Their Superconducting Properties in a Bending State”, *Jpn. J. of Appl. Phys.*, 28: 1121-1124 (1989).
39. Aoki, A., “Preparation of High-Quality Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O Oxide Precursor by The Citrate Gel Process”, *Jpn. J. of Appl. Physics*, 29: L270-L272 (1990).
40. Maqsood A., Maqsood M., Rwan. M.S. and Anin N., “Appropriate Thermal Procedure for the Preparation of High- $T_c$  Phase of  $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  Superconductor”, *J. of Mater. Sci.*, 26: 4893-4896 (1991).

41. Ramesh R., Bagley B.G., Teracon J.M., Green. S.M., Rudee M.L and Luo H.L., “Grain Boundaries and Defects in Superconducting BiSrCaCuO system”, *J. of Appl. Phys.*, 67: 379-386 (1990).
42. Kim, C.J., Rhee C.K., Cee C.T., Kang J.J. and Won D.Y., “The Formation of the High- $T_c$  Phase in Pb-Doped BiSrCaCuO System”, *Jpn. J. of Appl. Phys.*, 28: 2385-2388 (1989).
43. Kyodoi, K., Yasuyama, S., Sonoda, A. and Ohyoshi, A., “ Doping effect of metallic elements on the superconductivity in the Bi(Pb)SrCaCuO system”, *Jpn. J. Of Appl. Phys.*, 30: 2481-2842 (1991).
44. Stewart, E., Bhuiyan, M.S., Sathyamurthy, S. and Paranthaman, M., “Studies of solution deposited cerium oxide thin films on textured Ni-alloy substrates for YBCO superconductor” *Materials Research Bulletin*, 41(6): 1063-1068 (2006).
45. Sotelo, M. Mora, M.A. Madre, J.C. Diez, L.A. Angurel and G.F. De la Fuente, “Ag distribution in thick Bi-2212 floating zone textured rods”, *Journal of the European Ceramic Society*, 25 (12): 2947-2950A (2005).
46. Koralay, H., Yakuphanoglu, F., Cavdar, S., Gunen, A. and Aksu, E., “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: 64–71 (2005).
47. Gazda, M. and Winiarski, A. “XPS and XRD studies of early stages of crystallisation process in  $(\text{Bi-Pb})_4\text{Sr}_3\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_x$  glass–ceramics”, *Physica C: Superconductivity*, 432 (1-2): 35-42 (2005).
48. Charles, P.P., “Handbook of Superconductivity” **Academic Press, New York** 5-15 (1999).
49. Wong-Ng, W., McMurdie, H., Paretzkin, B., Hubbard, C., Dragoo, A., *Grant-in-Aid, ICDD*, 38-1433 (1987).
50. Ono, A., Tsutsumi, M., “ICDD 40-199” *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 60: 3035 (1987).
51. Wong-Ng, W., McMurdie, H., Paretzkin, B., Hubbard, C., Dragoo, A., *Grant-in-Aid, ICDD*, 39-1434 (1988).
52. Nevrliva, M., Pollert, E., Sestak, J., Matejkova, L., Triska, A., *Thermoc. Acta, ICDD*, 48-891 (1988).
53. Hermann, A.M., and Yakhmi, J.V., “Thallium-Based High-Temperature Superconductors”, *Marcel Dekker, New York*, 7-150 (1994).
54. Sheng, Z.Z., Hermann A.M., “New 120K  $\text{TlBaCaCuO}$  Superconductors” *Nature* 332: 138-140 (1988).

55. Liu, R.S. and Edwards P.P. "Synthesis of monophasic  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$  ( $T_c=120$  K) superconductor" *Physica C: Superconductivity*, 179: 353-357 (1991).
56. Torardi C. C., Subramanian M. A., Calabrese J. C., Gopalakrishnan J., McCarron E. M., Morrissey K. J., Askew T. R., Flippen R. B., Chowdhry U., and Sleight A. W. "Structures of the superconducting oxides  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_6$  and  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ " *Phys. Rev. B* 38: 225-231 (1988).
57. Parkin S. S. P., Lee V. Y., Engler E. M., Nazzari A. I., Huang T. C., Gorman G., Savoy R., and Beyers R. "Bulk Superconductivity at 125 K in  $\text{Tl}_2\text{Ca}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ " *Phys. Rev. Lett.* 60: 2539-2542 (1988).
58. Aselage, T.L., Venturini E.L., and Van Deusen S. B. "Two-zone equilibria of Tl-Ca-Ba-Cu-O superconductors", *Journal of Applied Physics*, 75: 1023-1031 (1994).
59. Schilling, A., Cantoni M., Gao D., Ott H. R., "Superconductivity above 130 K in the Hg-Ba-Ca-Cu-O system" *Nature* 363: 56- 58 (1993).
60. Charles, P.P., "Handbook of Superconductivity" *Academic Press, New York*, 5-15 (1999).
61. Horiuchi, S., Shoda, K., Wu, X.J., Nozaki, H. and Tasutsumi, M., "Phase Transition in Bi-based Superconductivity Oxides Examined by HRTM", *Physica C*, 168: 205-215 (1989).
62. Subramanian M.A., Torardi C.C, Calabrese J.C, Gopalakrishnan J., Morrissey K.J., Askew J.R., Flippen R.B., Chowdhry U. and Sceight A.W., *Science*, 239: 1015 (1988).
63. Tomoji, K., Takeshi, H., Katsutoki, M., Kiyoshi, O., Sadao, T. and Shichio, K., "Effect of alkaline metal substitutions to Bi-Sr-Ca-Cu-O superconductor", *Physica C: Superconductivity*, 161 (5-6): 561-566 (1989).
64. Sarkar, A.K. and Maartense, I., "Effect of post-sintering quenching parameters on  $T_c$  and crystal structure of the  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  (2212) phase", *Physica C: Superconductivity*, 168 (5-6): 591-598 (1990).
65. Wendlandt, W. M. W., "Thermal Methods Of Analysis", 2nd ed., *John Wiley and Sons, New York*, 1-524 (1974).
66. Illekova E., " On the various activation energies crystallisation of amorphous metallic materials" *J. Non-Cryst. Solids* 68: 153 (1984).
67. Avrami, M., "Kinetics of Phase Changes, 1. General Theory", *J. Chem. Phys.*, 7 (12): 1103-1112 (1939).

68. Kissinger, H.E., "Variation of Peak Temperature With Heating Rate in Differential Thermal Analysis", *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 57 (4): 217-221 (1956).
69. Takhor, R.L., "Advances in Nucleation and Crystallization of Glasses". *The American Ceramics Society, Ohio*, 166-172 (1972).
70. Augis, J.A. and Bennett, J.D., "Calculation of the Avrami Parameters for Heterogeneous Solid State Reactions Using a Modification of the Kissinger Method", *J. Thermal Anal.*, 13 (2): 283-292 (1978).
71. Xie, X., Gao, H., "Calorimetric studies on the crystallization of  $\text{Li}_2\text{S-B}_2\text{O}_3$  glasses", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 240: 166-176, (1998).
72. L. J. van der Pauw: *Philips Res. Rep.* 13: 1 (1958).
73. Cullity B. D., "X - Işımları Difraksiyonu" Çeviri, Prof. Dr. Ali Sümer, *İTÜ Matbaası*, 1-250 (1966).
74. Chu, C.W., Hor, P.H., Meng, R.L., Gao, L., Huang, Z.J. and Wang, Y.Q., "Evidence for superconductivity above 40 K in the La-Ba-Cu-O compound system", *Phys. Rev. Lett.* 58: 405 – 407 (1987).
75. Suzuki T., Yumoto K.I., Hasegawa M., Takei H., "Kinetic Analysis On Crystallization Of  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  From Its Glassy State", *Japanese Journal Of Applied Physics*, 38: 2072-2076 (1999).
76. Balcı, Y., "Cam-Seramik Süperiletkenlerin Kristalleşme Kinetikleri ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi", Doktora Tezi, *F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü*, Elazığ 1-129 (1997).
77. Mahedevan, S., Giridhar, A. and Singh, A.K., "Calorimetric Measurements on As-Sb-Se Glasses", *J. of Non-Crystalline Solids*, 88: 11-34 (1986).
78. Balci Y., Ceylan M., and Yakinci M.E. "An investigation on the activation energy and the enthalpy of the primary crystallization of glass-ceramic Bi-rich BSCCO HTc superconductors", *Materials Science and Engineering B*, 86: 83–91 (2001).
79. Awada R., Alyb N.S., Ibrahima I.H., Abou-Alya A.I., Saadb A.I., "Effect of magnetic field on the electrical resistance of Tl-1223 doped by Zn and Ni" *Physica B* 307: 72–77 (2001).
80. Wang, Z.H., Zhang H., "Effective activation energy  $U_eT$ , J/H/in textured  $\text{Bi}_{1.84}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  silver-clamped thick films" *Physica C*, 320: 218–224 (1999).

81. Sun, J.Z., Eom C.B., Lairson B., Bravman J.C., Geballe T.H., A. Kapitulnik, *Physica C*, 162: 687 (1989).
82. Paracchini C., Romano L. and Violanti A., "Non-ohmic response under low magnetic fields in BSCCO", *Physica C* 223: 46-50 (1994).
83. Masashi B., Tsuneo I., and Tochiyuki O., "Power laws in the resistive state in high- $T_c$  superconductors" *Phys. Rev. B* 40: 4419-4422 (1989).
84. Aukkaravittayapun, S., King, P. J., Benedict, K. A., Latyshev, Yu. I., Gorlova, I. G., Zybtev, S., Campbell, A., Doyle, R. A., Johnson, J. and Seow W. S., "Four contact electrical measurements on the anisotropic high- $T_c$  superconductors: voltage reversals" *Physica C: Superconductivity*, 270: 231-241 (1996).
85. Chien T.R., Brawner D.A., Wang Z.Z. and Ong, N.P. "Unusual  $1/T^3$  temperature dependence of the Hall conductivity in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ " *Phys. Rev. B* 43: 6242-6245 (1991).
86. Rice J. P., Giapintzakis J., Ginsberg D. M. and Mochel J. M., "Hall effect above  $T_c$  in untwinned single-crystal  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ : Normal-state behavior and superconducting fluctuations" *Phys. Rev. B* 44: 10158, (1991).
87. West, A., "ICDD no 41-0317" University of Aberdeen, *Old Aberdeen, Scotland.*, ICDD Grant-in-Aid (1990).
88. Vaidhyanathan, L., Niraimathi, A., Majumdar, P., Rangarajan, G., Muralidhar, M., Mangapathi Rao, D., Nagabhushanam, M., Hari Babu, V., "ICDD no 47-0294" *Bull. Mater. Sci.*, 14: 913 (1991).
89. Lee, J.-G., Ramanujachary, K., Greenblatt, M., J. "ICDD no 50-0844" *Solid State Chem.*, 118: 292 (1995).
90. Palanisamy, T. et al., "ICDD no 32-1267" *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 415: 3 (1975).
91. Matheis, D.P., Mixture. S.T. and Snyder, R.L., "Phase Formation and Growth Mechanism in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  Glass Ceramic", *Physica C*, 207: 134-142, (1993).
92. Ozturk, O, Akdogan, M., Aydin, H., Yilmazlar, M., Terzioglu C. and Belenli, I., "Substitution of Sm at Ca site in  $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2-x}\text{Sm}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$  superconductors" *Physica B* Basımda (2007).

## ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : KORALAY, Haluk  
 Uyruğu : T.C.  
 Doğum tarihi ve yeri : 27.09.1971, Giresun  
 Medeni hali : Evli  
 Telefon : 0 (312) 815 43 00/ 2281  
 Faks : 0 (312) 815 43 07  
 e-mail : [hkoralay@gmail.com](mailto:hkoralay@gmail.com)

### Eğitim

| Derece        | Eğitim Birimi                    | Mezuniyet tarihi |
|---------------|----------------------------------|------------------|
| Yüksek lisans | Fırat Üniversitesi /Fizik Bölümü | 1997             |
| Lisans        | Fırat Üniversitesi/ Fizik Bölümü | 1994             |
| Lise          | Ankara Aydınlikevler Lisesi      | 1988             |

### İş Deneyimi

| Yıl        | Yer                | Görev               |
|------------|--------------------|---------------------|
| 2000- .... | TAEK               | Araştırmacı         |
| 1996-2000  | Fırat Üniversitesi | Araştırma Görevlisi |

### Yabancı Dil

İngilizce

### YAYINLAR

- 1- Koralay H., Ceylan M. and Yavuz H., “The crystal growth kinetics of  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_3\text{O}_x$  glass-ceramics” *Journal of Materials Processing Technology*, 141: 243-250 (2003).
- 2- Cavdar S., Aksu E., Koralay H., Özkan H., Gasanly N. M., and Ercan I., “Effect of  $\text{B}_2\text{O}_3$  Addition On The Formation of High  $T_c$  Phase In The Bulk TI-Based Superconductor” *Physica Status Solidi*, 199: 272-276 (2003).

- 3- Kayed T. S., Calınlı N., Aksu E., Koralay H., Günen A., Ercan İ., Aktürk S. and Çavdar Ş., “Microstructural, thermal, and “electrical properties of  $\text{Bi}_{1.7}\text{V}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  glass-ceramic superconductor” *Crystal Research and Technology*, 12: 39 (2004).
- 4- Koralay H., Yakuphanoglu F., Çavdar S., Günen A., Aksu E. “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 superconductor” *Physica B*, 355: 64-71 (2005).
- 5- Çavdar S., Koralay H., Tuğluoğlu N. and Günen A., “Frequency-dependent dielectric characteristics of  $\text{Tl-Ba-Ca-Cu-O}$  bulk superconductor” *Supercon. Sci. and Tech.*, 18: 1204 (2005).
- 6- Aksu E., Gencer A., Calınlı N., Koralay H. and Çavdar S., “Investigation of odd-order harmonic susceptibilities of a bulk  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$  superconductors using critical state approach” *Physica B*, 363: 158-165 (2005).
- 7- Çavdar S., Yakuphanoglu F., Koralay H. and Günen A., “The electrical transport properties and Hall effect measurements on a (TBCCO) superconductor” *Physica C*, 434: 85-89 (2006).
- 8- Koralay H., Yakuphanoglu F., Çavdar S., Günen A., “The effect of gamma irradiation on 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”, başlıklı çalışma “*Radiation Physics and Chemistry*” dergisine gönderilmiştir.

#### Ulusal ve Uluslar arası Toplantılarda Sunulan Tebliğler

- 1- Koralay H., Ceylan M., ve Balcı Y., “ Cam-seramik metodu kullanarak hazırlanmış süperiletken  $\text{BiSrCaCuO}$  bileşiğinin elektron mikroskopu ile incelenmesi” *13. Ulusal Elektron Mikroskopi Kongresi*, Ankara, (1997).
- 2- Ceylan M., Koralay H., Balcı Y., “ $\text{BiSrCaCuO}$  Cam-Seramik Süperiletkenlerinin Hazırlanması ve Mikroyapısının İncelenmesi” *I. Uluslar arası Kızılırmak Fen Bilimleri Kongresi*, Kırıkkale, (1997)
- 3- Koralay H., Ceylan M., Balcı Y., “ $\text{BiSrCaCuO}$  Cam-Seramik Süperiletkeninde Faz Dönüşümü” *II. Uluslar arası Kızılırmak Fen Bilimleri Kongresi*, Kırıkkale, (1998)
- 4- Koralay H., Atıcı Y. and Adıgüzel O., “Pre-Martensitic Transitions in Copper-Based Shape Memory Alloys” *6. İstatistik Fizik Günleri*, İstanbul, (1999).

- 5- Kayed T. S., Özkan H., Turan R., Gasanly N., Ercan İ., Çavdar Ş., Aksu E., Koralay H. "Tl-Tabanlı Süperiletkenlere Bor Katkılama ve İşinlama Etkisi", **Türk Fizik Derneği 19. Fizik Kongresi**, Elazığ, (2000).
- 6- Çavdar S., Aksu E., Koralay H., Özkan H., Ercan İ., Gasanly N., "TlBaCaCuO(2223) Süperiletkenine B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katkılama Etkileri", **Ulusal Yüksek Sıcaklık Süperiletkenler Sempozyumu**, Malatya, (2001).
- 7- Koralay H., Çavdar Ş., Aksu E., Ercan İ. ve Akduran N., "Bi<sub>1,7</sub>V<sub>0,3</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>10+x</sub> Cam-Seramik Süperiletkeninin Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu", **21. Fizik Kongresi (TFD21)**, Isparta, (2002).
- 8- Çavdar Ş., Aksu E., Koralay H., Özkan H., Ercan I. ve Gasanly N., "Tl<sub>2</sub>Ba<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> Süperiletkenine  $\gamma$  Radyasyon Etkisi", **21. Fizik Kongresi (TFD21)** Isparta (2002).
- 9- Özkan H., Gasanly N., Çavdar S., Koralay H., Aksu E., Ercan İ., "Effect of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Doping on the Properties of Tl-Based Superconductors", **Applied Superconductivity Conference, ASC-2002**, Houston USA, (2002).
- 10- Zengin R., Ceylan M., Koralay H., "Hızlı Soğutulmuş Cu-%24.8 Sn Alaşımında Şekil Hatırlama Olayının Belirlenmesi ve Martensite→Austenite Dönüşüm Esnasındaki Aktivasyon Enerjisinin Hesabı", **Türk Fizik Derneği 19. Fizik Kongresi**, Elazığ, (2000).
- 11- Çavdar Ş., Koralay H., Aksu E., Günen A., Özkan H., Gasanly N., Acar S., "Tl-2223 Süperiletkeninin Yapısal, Elektriksel ve Mağnetik Özelliklerine B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katkılama Etkisi", **Türk Fizik Derneği 22. Fizik Kongresi**, Bodrum, (2004).
- 12- Koralay H., Çavdar Ş., Aksu E., Günen A., Özkan H., Gasanly N., "Tl-2223 Süperiletken Yapının Sıcaklıkla Değişimi", **Türk Fizik Derneği 22. Fizik Kongresi**, Bodrum, (2004).
- 13- Çavdar E., Gökdemir N., Akgün I., Koralay H., Çavdar S., "Thermal Transitions And Structure Properties Of Cu-11 % Al-3,82 % Ni Shape Memory Alloys" **Türk Fizik Derneği 23. Fizik Kongresi**, Muğla, (2005).
- 14- Koralay H., Çavdar S., Günen A., "Thermal And Phase Characterization Of Bi<sub>2-x</sub>V<sub>x</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> Superconductor" **Türk Fizik Derneği 23. Fizik Kongresi**, Muğla, (2005).
- 15- Gökdemir N., Çavdar E., Akgün I., Çavdar S., Koralay H., "The Effect Of The Annealing And Cooling Temperature For Phase Transformation TiNi Shape Memory Alloys" **Türk Fizik Derneği 23. Fizik Kongresi**, Muğla, (2005).

- 16-Çavdar S., Koralay H., Aydogdu Y., Günen A., “Frequency-Dependent Dielectrical Characteristics Of  $\text{Bi}_{1.7}\text{V}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  Glass-Ceramic Superconductor” *Türk Fizik Derneği 23. Fizik Kongresi*, Muğla, (2005).