

DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> KATKILANMIŞ Bi – 2223 SÜPERİLETKEN  
SERAMİKLERİN YAPISAL KARAKTERLERİNİN  
SAPTANMASI

Yelda KADIOĞLU

Ağustos, 2010  
İZMİR

**Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> KATKILANMIŞ Bi – 2223 SÜPERİLETKEN  
SERAMİKLERİN YAPISAL KARAKTERLERİNİN  
SAPTANMASI**

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

**Yelda KADIOĞLU**

**Ağustos, 2010  
İZMİR**

## YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

**YELDA KADIOĞLU** tarafından **PROF. DR. KEMAL KOCABAŞ** yönetiminde hazırlanan **“Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> KATKILANMIŞ Bi – 2223 SÜPERİLETKEN SERAMİKLERİN YAPISAL KARAKTERLERİNİN SAPTANMASI”** başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

---

Prof. Dr. Kemal KOCABAŞ  
Danışman

---

....  
Jüri Üyesi

---

....  
Jüri Üyesi

---

Prof. Dr. Mustafa SABUNCU  
Müdür  
Fen Bilimleri Enstitüsü

## TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans çalışmam boyunca çalışmalarımı yönlendiren, bilgi ve desteğini esirgemeyen, her türlü anlayışı gösteren ve her zaman yanımda olan değerli danışman hocam Prof. Dr. Kemal KOCABAŞ' a en içten saygı ve teőekkürlerimi sunarım.

XRD ölçümleri için Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Malzeme ve Metalurji Mühendisliği Bölümü'ne ve SEM görüntüleri için İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Malzeme Araştırma Mühendisliği Bölümü'ne teşekkür ederim.

Ayrıca yardımları ve dostlukları için bölüm arkadaşlarım Özlem Bilgili ve Hasan Durmuő'a ve bugüne kadar maddi ve manevi desteklerini hiç esirgemeyen ve hep yanımda olan aileme sonsuz teşekkür ederim.

Yelda KADIOğLU

# Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> KATKILANMIŞ Bi – 2223 SÜPERİLETKEN SERAMİKLERİN YAPISAL KARAKTERLERİNİN SAPTANMASI

## ÖZ

Bu çalışmada Gd katkısının  $Bi_{1.7-x}Pb_{0.3}Gd_xSr_2Ca_2Cu_3O_y$  ( $x= 0,00, 0,05, 0,10, 0,15, 0,20$ ) süperiletken sisteminin yapısal özellikleri üzerine etkileri; X ışını kırınım ölçümleri, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüleri ve yoğunluk ölçümü verileri ile araştırılmıştır.

XRD ölçümleri örneklerin faz kimliğini saptamada rol oynadı. X-ışını analizi ile yapıların iki ana fazı (Bi-2212 ve Bi-2223) olduğu belirlendi ve bu yapılara ait örgü parametreleri hesaplandı. Bu sonuçlara göre Bi-2223 sistemine Gd katkısının Bi-2212 fazının oluşumunu desteklediği görülmüştür.

SEM ölçümleri ile örneklerin yüzey mikroyapıları araştırılmıştır. Gd katkılı örneklerin, katkısız örneğe kıyasla daha zayıf bağlı tanecikler içerdiği ve kristallenmelerinin bozulduğu belirlenmiştir.

Bi-2223 sistemine Gd katkılanması, yapısal koordinasyonunu bozarak, yapının daha kompleks bir yapıya dönüşmesine sebep olmuştur.

**Anahtar sözcükler:** Yüksek sıcaklık süperiletkenleri, Bi-2223, Gd katkısı

# DETERMINATION OF THE CHARACTERISTICS OF Bi-2223 SUPERCONDUCTOR CERAMICS WITH Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ADDITION

## ABSTRACT

The effects of Gd substitution in Bi-2223 superconductor system has been investigated for the  $Bi_{1.7-x}Pb_{0.3}Gd_xSr_2Ca_2Cu_3O_y$  nominal composition with  $x= 0,00, 0,05, 0,10, 0,15, 0,20$  substitution ratios by x ray diffraction (XRD) scanning electron microscopy (SEM) and density measurements.

XRD measurements was employed to determine phase identity. Two main phases (Bi-2212 and Bi-2223) were observed in the X-ray analyses and the values of the lattice parameters were calculated. We can say that Gd substitution in Bi-2223 system leaded to formation of Bi-2212 phase from these results.

Surface microstructure of these samples was studied by SEM measurements. It was detected that Gd substituted samples have weak connected grains and the crystallization was degenerated.

Gd substitution in Bi-2223 system made the system much complex by disrupting the structural coordination.

**Key Words:** High temperature superconductors, Bi-2223, Gd substitution

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU .....	ii
TEŞEKKÜR .....	iii
ÖZ .....	iv
ABSTRACT .....	v

**BÖLÜM BİR – SÜPERİLETKENLERİN GENEL ÖZELLİKLERİ .....1**

1.1 Giriş .....	1
1.2 Süperiletkenliğin keşfi ve tarihsel gelişim .....	2
1.3 Kritik Sıcaklık .....	7
1.4 Kritik Manyetik Alan .....	7
1.5 Meissner Etkisi .....	9
1.6 I. ve II. Tip Süperiletkenler .....	12
1.7 London Teorisi ve Nüfuz Derinliği .....	13
1.8 Ginzburg Landau Teorisi .....	16
1.9 BCS Teorisi .....	19

**BÖLÜM İKİ – YÜKSEK SICAKLIK SÜPERİLETKENLERİ .....22**

2.1 Yüksek Sıcaklık Süperiletkenleri .....	22
2.2 Yüksek Sıcaklık Süperiletkenlerinin Genel Özellikleri .....	23
2.3 BiSrCaCuO (BSCCO) Bileşikleri .....	26
2.4 Bi <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> Ca <sub>n-1</sub> Cu <sub>n</sub> O <sub>2n+4</sub> (n=1, 2 ve 3) Bileşiklerinin Kristal Yapıları .....	27
2.4.1 Bi <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> CuO <sub>6</sub> Bileşiğinin Kristal Yapısı (n=1) .....	27
2.4.2 Bi <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> Ca <sub>1</sub> Cu <sub>2</sub> O <sub>8</sub> Bileşiğinin Kristal Yapısı (n=2) .....	28
2.4.3 Bi <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>10</sub> Bileşiğinin Kristal Yapısı (n=3) .....	28
2.4 Bi-Sr-Ca-Cu-O Bileşiklerine Yapılan Katkılamaya Çalışmaları .....	29

**BÖLÜM ÜÇ – DENEYSEL YÖNTEMLER .....32**

3.1 Süperiletken Malzeme Hazırlama Teknikleri .....	32
---	----

3.1.1 Katıhal Tepkime Yöntemi .....	32
3.2 $\text{Bi}_{1.7-x}\text{Pb}_{0.3}\text{Gd}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ Örneklerinin Hazırlanması .....	33
3.3 Deneysel Ölçümler .....	35
3.3.1 X Işını Kırınım Ölçümleri (XRD) .....	35
3.3.2 Taramalı Elektron Mikroskobu Ölçümleri (SEM) .....	36
<b>BÖLÜM DÖRT – SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....</b>	<b>37</b>
4.1 XRD Ölçüm Sonuçları .....	37
4.2 SEM Sonuçları .....	46
4.3 Yoğunluk Ölçümü Sonuçları .....	49
4.4 Sonuç .....	51
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>52</b>



# BÖLÜM BİR

## SÜPERİLETKENLERİN GENEL ÖZELLİKLERİ

### 1.1 Giriş

Normal iletkenlerdeki direnç, taşıyıcıların safsızlıklarla ya da örgü titreşimleri ile yaptığı saçılmalardan kaynaklanmaktadır. Elektronlar, kusursuz bir örgüye kıyasla, kristalde bulunan yapısal kusur veya kirlilik değişimlerinden dolayı saçılırlar. Örgü titreşimleri (fononlar) sıcaklık azaldıkça azalmaktadır. Böylece bir metal veya alaşım soğutulduğunda elektrik direnci azalır. Ancak mutlak sıfırda bile kristal kusurlarından dolayı bir miktar "artık direnç" beklenir.

Mutlak sıfıra yaklaşan sıcaklıklarda bazı metal alaşımların elektrik dirençlerinin alışılmadık bir şekilde sıfır olduğu görülmüştür. Sıfır direnç değerine sahip olabilen malzeme (veya sonsuz iletkenlik) "süperiletken" olarak adlandırılır. Bu maddeler, karakteristik geçiş sıcaklığının üzerinde normal iletken, altında ise süperiletken hale gelir. Bunun uygulamadaki anlamı süperiletken bir devrede elektrik akımının ilke olarak kayıpsız akacağıdır. Diğer bir deyişle bir süperiletken kritik sıcaklığın altında direncini kaybedecek ve bu nedenden dolayı güç ve ısı kaybetmeksizin uzun süre doğru akım taşıyabilecektir.

Bununla birlikte elektrik direncinin sıfır olması süperiletkenliği tanımlamada tek başına yeterli değildir. Bir süperiletken madde, süperiletken durumda sıfır direnç özelliği göstermesinin yanında mükemmel diyamanyetik özellik de göstermelidir. Basit olarak süperiletkenlerin özellikleri, sıfır direnç, sonsuz iletim ve mükemmel diyamanyetizma olarak özetlenebilir.

**Süperiletken Elementler**

Normal basınçta	Yüksek basınçta	Özel formda
H, Li, Be, Na, Mg, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Kr, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, I, Xe, Cs, Ba, La, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Po, At, Rn, Fr, Ra, Ac, Rf, Ha, Sg, Bh, Hs, Mt, Ds, Rg, Uub	B, C, N, O, F, Ne, Al, Si, P, S, Cl, Ar, Ga, Ge, As, Se, Br, Kr, In, Sn, Sb, Te, I, Xe, Bi, Po, At, Rn	C, N, O, F, Ne, Al, Si, P, S, Cl, Ar, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Kr, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, I, Xe, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Po, At, Rn

Şekil 1.1 Süperiletken Elementler Tablosu

## 1.2 Süperiletkenliğin Keşfi ve Tarihsel Gelişim

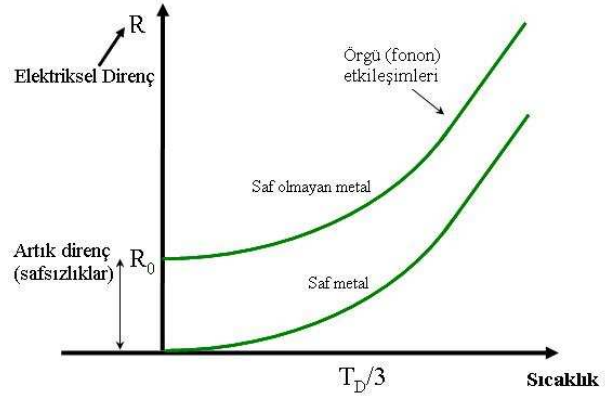
Süperiletkenlikle ilgili ilk çalışmalar 1908 yılında Hollandalı fizikçi Heike Kamerling Onnes'in kaynama sıcaklığı  $4,2\text{ K}$  olan helyumu sıvılaştırmasıyla başlamıştır. Böylece Onnes ve yardımcıları metallerin alçak sıcaklıklardaki elektriksel dirençlerini araştırma imkanı buldular. 1911'de, civa metalinin direncinin  $4,15\text{ K}$  de çok keskin bir şekilde düşerek ölçülemeyecek kadar küçük değerlere ulaştığını gözlemlediler. Kritik sıcaklık ( $T_c$ ) adı verdikleri bu sıcaklık ve altındaki sıcaklıklarda civanın hep sıfır direnç gösterdiğini fark ettiler. Bu olay süperiletkenliğin keşfi olarak bilinir ve bu başarı onlara 1913 yılında Nobel ödülü kazandırmıştır.

Civanın süperiletkenliğinden hemen sonra kalay (Sn), kurşun (Pb), indiyum (In), alüminyum (Al) ve neobyum (Nb) gibi birçok metalde de süperiletkenlik bulundu. Periyodik cetvelde süperiletkenlik özelliği gösteren elementlerden niyobyum (Nb)  $9,3\text{ K}$  ile en yüksek geçiş sıcaklığına ( $T_c$ ) sahiptir. Bütün maddeler

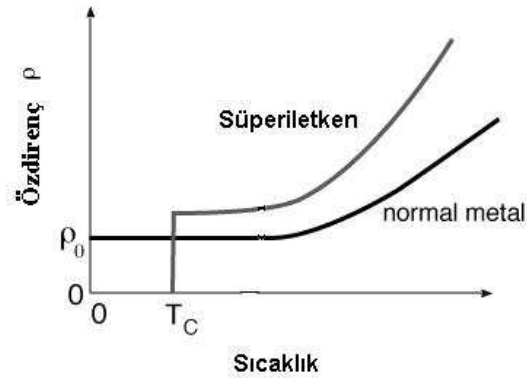
süperiletken olmamakla birlikte, günümüzde birçok element, bileşik ve alaşım süperiletken olarak bilinmektedir.

Normal durumdan süperiletken duruma geçiş sıcaklığı, "kritik sıcaklık ( $T_c$ )" ya da "geçiş sıcaklığı" olarak adlandırılır.

Şekil 1.3'de süperiletken ve normal metal için düşük sıcaklıklarda öz direncin sıcaklıkla değişimi gösterilmiştir.



Şekil 1.2 Saf ve saf olmayan metal için direncin sıcaklıkla değişimi



Şekil 1.3 Normal metal ve bir süperiletkenin sıcaklıkla öz direnç değişim grafiği

1933 yılında W. Meissner ve R. Oschenfeld süperiletkenlerin manyetik özelliklerini incelediler ve manyetik alan içindeki bir süperiletkenin geçiş sıcaklığı altına soğutulduğunda, manyetik alan çizgilerinin iletkenin dışına atıldığını gözlediler. Yani bir süperiletken tam bir diamagnet gibi davranıyordu. Bu olay "Meissner Etkisi" olarak bilinir. O zamana kadar, süperiletken maddelerin belli bir sıcaklığın altında sıfır direnç göstermelerinin haricinde, normal metallere aynı fiziksel özellikleri taşıdıkları düşünülüyordu.

1935 yılında Fritz ve Heinz London kardeşler süperiletkenliğin elektrodinamik özelliklerini açıklayan ilk makroskopik teoriyi ortaya atmışlardır. Temeli Maxwell denklemlerine dayanan ve *London modeli* adı verilen teorilerinde, durgun manyetik alanın süperiletken içerisine ne kadar sızabileceğini hesaplamışlar ve süperiletkenliğin ilk karakteristik uzunluğu olan London nüfuz derinliği ( $\lambda_L$ ) kavramını ileri sürmüşlerdir.

1950 yılında Ginzburg ve Landau süperiletkenliğin ikinci makroskopik teorisini ortaya koymuştur. Bu teoride süperiletkenlik bir düzen parametresi vasıtasıyla tanımlanır. London Modeli ile türetilen nüfuz derinliği Ginzburg Landau teorisi ile yeniden türetilmiş ve süperiletkenlik için ikinci karakteristik uzunluk parametresi olan eşyuum uzunluğu ( $\xi$ ) tanımlanmıştır. London Modeli ve Ginzburg Landau teorisi, süperiletkenliğin makroskopik özelliklerini tanımlayan fakat mikroskopik özelliklerini açıklamayan teorilerdir.

Süperiletkenliği anlamaya yönelik geniş çapta kabul edilmiş ilk teori 1957 yılında John Bardeen, Leon Cooper ve John Schrieffer adındaki Amerikalı fizikçilerden geldi ve onlara 1972'de Nobel ödülünü kazandı. BCS teorisi adı verilen bu teori süperiletkenliğin hala geçerli olan mikroskopik teorisidir. Bu teoriye göre; adına "cooper çifti" denilen ve aralarında bir tür çekici etkileşme olan iki elektronun çiftlenerek oluşturduğu sistemler süperiletken akımları meydana getirir.

Süperiletkenliğin keşfinden 1940 lı yıllara kadar saf materyaller üzerine yoğunlaşan süperiletkenlik araştırmaları, sonraları metal oksitlere ve 1950'li yıllarda da metalik ve metalik olmayan alaşımlara doğru kaymış ve 1960-1980 yılları arasında, bileşiklerde yeni süperiletken malzemeler bulunmuştur.

1980'li yıllara gelindiğinde, BCS teorisine göre hesaplanan maksimum kritik sıcaklık değerinin deneysel olarak da doğrulanmış olması, süperiletkenlik çalışmalarında artık kritik sıcaklığın artırılmayacağı düşüncesine sebep olmuştu. BCS teorisine göre sıcaklık 30 K değerini geçtiğinde süperiletkenlik mümkün olmayacaktı.

Ancak bu öngörü 1986 yılında J. George Bednorz ve Karl Alex Müller adlı bilim adamlarının yaklaşık 35 K kritik sıcaklığa sahip LaBaCuO seramiğini bulmalarıyla yıkılmış böylece yüksek sıcaklık süperiletkenleri (HTS) dönemi başlamıştır. Bu çalışmaları ile J. G. Bednorz ve K. A. Müller 1987 yılında Nobel fizik ödülünü almışlardır. Bundan sonra metal oksitlerin süperiletken davranışları üzerinde yapılan çalışmalar müthiş bir hız kazandı.

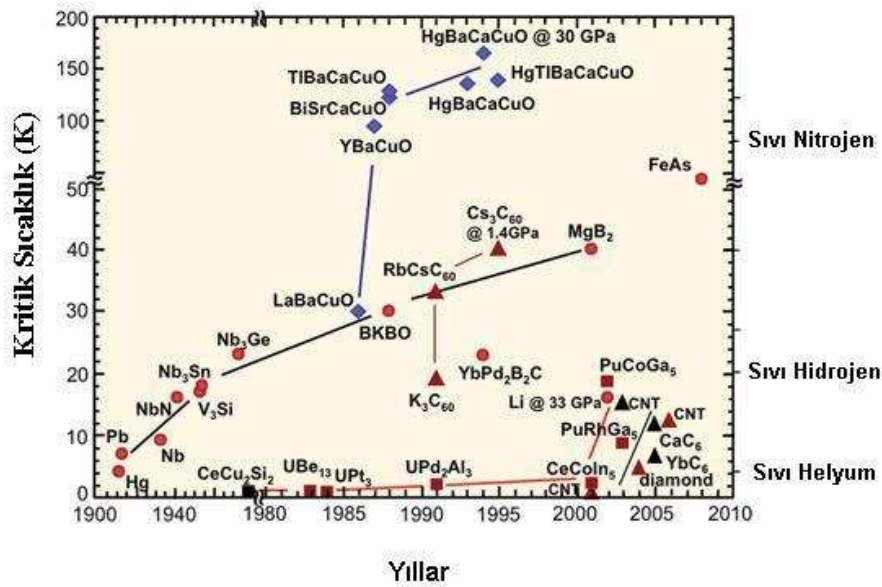
1987 yılında ise Wu ve ekibi geçiş sıcaklığı 92 K olan YBaCuO (Y-123) süperiletken ailesini keşfetmiş böylece sıvı azotun kaynama sıcaklığı olan 77 K'den değeri aşılmıştır. Artık soğutma işlemi için gerekli sıvı helyumun (4,2 K /-269 C) yerine tercihen sıvı nitrojen (77K/-196 C) kullanılabilirdi (Wu ve diğer., 1987).

1988 yılında Maeda ve arkadaşları 110 K civarında geçiş sıcaklığı olan BiSrCaCuO süperiletken ailesini keşfettiler (Maeda, Tanaka, Fukutomi ve Asano, 1988). Daha sonra ise TlBaCaCuO ve HgBaCaCuO sistemleri keşfedilmiştir (Sheng ve Hermann, 1988)(Schilling, Cantoni, Guo ve Ott, 1993) .

2001 yılında, Jun Nagamatsu ve ekibi magnezyum diborürün ( $MgB_2$ ) 39 K'de süperiletkenliğe geçtiğini gösterdiler. Bu keşifle ilk defa metalik bir süperiletkenin

39 K gibi yüksek bir kritik sıcaklığa sahip olduğu bulunmuştur (Nagamatsu, Nakagawa, Muranaka, Zenitani ve Akimitsu, 2001).

Son olarak 2008 yılında Kamihara ve ekibi LaOFeAs sisteminin 26 K'de süperiletken özelliğe geçtiğini keşfetmiştir. Demir (Fe) bazlı bu bileşikler, La'un nadir toprak elementleriyle (Sm, Ce, Pr...) katkılanması sonucu bakır oksitlerin yanında yüksek sıcaklık süperiletkenlerinin başka bir ailesini oluşturmuşlardır.  $Pr(O_{1-x}F_x)FeAs$  sisteminin yüksek basınç altında kritik sıcaklığı 52 K'dir. Bu sistem 50 K üzerinde kritik sıcaklığa sahip olan ilk kuprat olmayan süperiletkendir (Kamihara, Watanabe, Hirano ve Hosono, 2008).



Şekil 1.4 Süperiletkenliğin keşfi ve kritik sıcaklığın yıllara göre değişimi

Günümüzde süperiletkenlikle ilgili yapılan çalışmalar daha çok oksit süperiletkenler ve  $MgB_2$ , FeAs vb. son yıllarda keşfedilmiş alaşımlar üzerinde yoğunlaşmıştır. Süperiletkenlik konusunda yapılan bu çalışmaların hedefi, kritik sıcaklığı yüksek süperiletkenlerin geliştirilmesi ve bu malzemelerin yüksek elektrik akımı taşıyacak mekanik özelliklere sahip olarak üretilmesidir.

### 1.3 Kritik Sıcaklık

Süperiletkenlerin elektriksel direnci "Kritik Sıcaklık" ya da "Geçiş Sıcaklığı" adı verilen belirli bir sıcaklık değerinin altında sıfır olmaktadır (Şekil 1.2). Bunun anlamı, kritik sıcaklık değeri altındaki sıcaklıklarda, akımın kayıpsız bir şekilde malzeme içinden akabilmesidir. Bu sıcaklık değeri  $T_c$  ile gösterilir ve her metal için farklıdır.  $T_c$  değeri altında süperiletken halkada bir akım çok uzun süre kayıpsız akabilir.

Kritik sıcaklık genellikle metal küçük miktarlarda safsızlıklar içerdiği için keskin değildir. Malzeme ne kadar mükemmel ve safsa, süperiletkenlik durumuna geçiş o kadar keskin olur ve oldukça dar bir geçiş gözlenir. Eğer örnek içinde safsızlıklar ve kristal yapı bozuklukları varsa, geçiş eğrisi genişler.

Kritik sıcaklık, başlangıç sıcaklığı ( $T_{c,onset}$ ) ve bitiş sıcaklığı ( $T_{c,zero}$ ) olmak üzere iki şekilde belirtilir. Başlangıç sıcaklığı, direnç-sıcaklık eğrisinde doğrusallığın bozulduğu sıcaklık olarak tanımlanır. Bitiş sıcaklığı da direncin yaklaşık sıfır olduğu sıcaklık değeridir.

### 1.4 Kritik Manyetik Alan

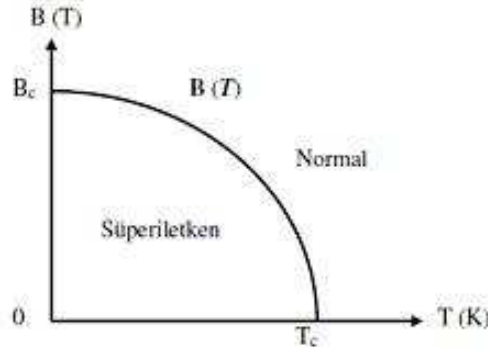
Süperiletken durumdaki maddenin, yeterince yüksek bir manyetik alanda süperiletkenliğini kaybettiği görülmektedir. Süperiletkenliği bozan ve normal direncin tekrar ortaya çıkmasına sebep olan bu manyetik alan değerine kritik manyetik alan  $B_c$  adı verilir. Bu alan dışarıdan uygulanan bir manyetik alan ya da süperiletken içinden geçen akımın kendi üzerinde oluşturduğu manyetik alan olabilir. Bu nedenle süperiletkenlerden geçirilebilen akım da sınırlıdır.

Maddenin süperiletken durumda bulunabilmesi için kritik sıcaklık değeri ile birlikte kritik manyetik alan değerinin de altında bulunması gerekir. Yani ortamdaki manyetik alan siddetinin, bulunduğu sıcaklığa ait kritik manyetik alan değerinden düşük olması gerekmektedir.

Kritik alan ve sıcaklık arasında aşağıdaki gibi deneysel olarak tanımlanan bir ilişki vardır.

$$B_c(T) = B_c(0)\left[1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^2\right] \quad (1.4.1)$$

Burada  $B_c(0)$  kritik manyetik alanın, mutlak sifıra denk gelen değeridir. Bu sıcaklık bağımlılığı şekil 1.5' te gösterilmiştir.



Şekil 1.5 Kritik manyetik alan ve sıcaklık grafiği

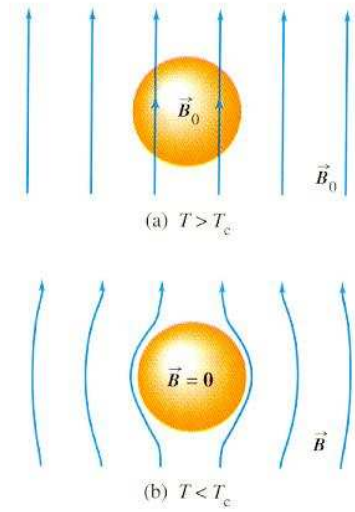
Bu grafikte eğrinin altındaki bölge süperiletken hale, üstündeki bölge de normal hale karşılık gelir. Buna göre dış manyetik alanda bulunan bir maddenin kritik sıcaklığı manyetik alanın artmasıyla azalmaktadır.



## 1.5 Meissner Etkisi

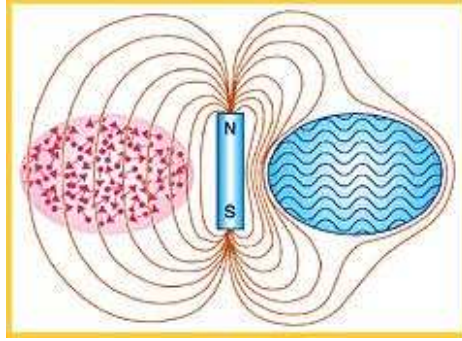
Bir süperiletken yalnızca mükemmel iletken ( $R=0$ ) olarak davranmaz. Ayrıca mükemmel diyamanyetik özellik de gösterir. Elektrik direncinin sıfır olması süperiletkenliği tanımlamada tek başına yeterli değildir.

Süperiletkenliğin bulunuşundan itibaren 22 yıllık süre içinde bilim adamları süperiletkenin yalnızca sıfır dirençli ideal bir iletken olduğunu düşündüler. 1933 yılında Meissner ve Ochsenfeld bir süperiletkenin, kritik sıcaklık altında manyetik akıyı dışladığını buldu. Bu olay Meissner etkisi olarak adlandırılır. Bir metal süperiletken olduktan sonra, hiçbir şekilde içerisine manyetik alanın girmesine izin vermez. Meissner etkisi Şekil 1.6 (b)' de gösterilmektedir.



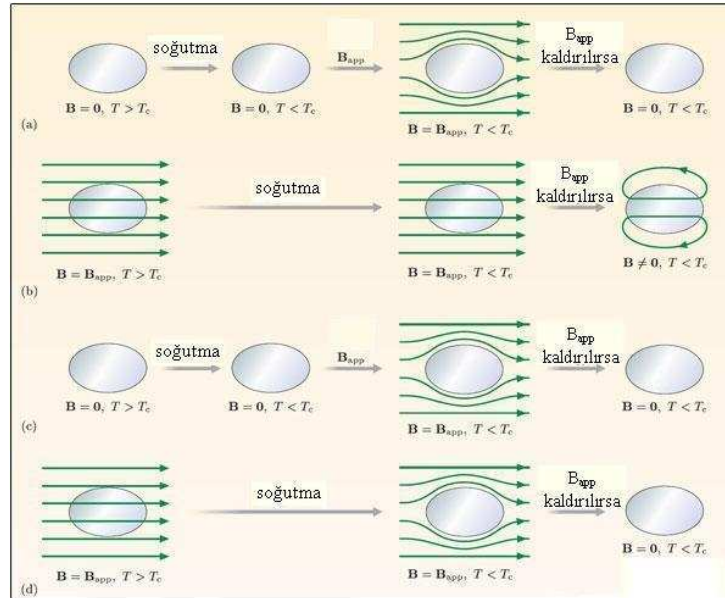
Şekil 1.6 (a) Normal durum (b) süperiletken durum (Meissner Etkisi)

Şekil 1.7'de gösterildiği gibi sıradan bir iletken (sol tarafta) inkoherent ve düzensiz elektronlar dış manyetik alanın nüfuzuna izin verirler, bir süperiletken (sağ tarafta) ise elektronların ortak koherent işlevi nedeniyle dış manyetik alanı dışarılar ve bu nüfuz edilmez durumunu korur.



Şekil 1.7 Akı çizgilerinin Normal durum (solda) Süperiletken durum (sağda) için dağılımı

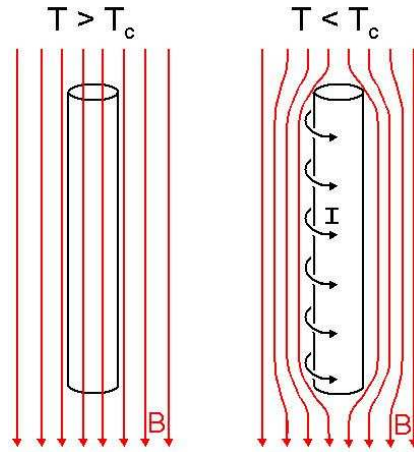
Mükemmel bir iletken düşünelim. Oda sıcaklığında ve sıfır manyetik alanda bu mükemmel iletken önce soğutulur sonra üzerine manyetik alan uygulanırsa, alan iletkenin iç kısımlarına nüfuz edemez yani dışarlanır. Mükemmel iletken üzerine önce manyetik alan uygulanır sonra soğutulursa iletken içindeki akı değeri dışındaki ile eşit olacaktır. Mükemmel bir iletkenin tersine bir süperiletkende bu durum işlemlerin yapılış sırasına bağlı değildir (Şekil 1.8).



Şekil 1.8 Mükemmel iletken (a,b) ile süperiletkenin (c,d) uygulanan manyetik alana verdiği tepki

Süperiletken malzeme önce kritik sıcaklığının altına kadar soğutulur sonra manyetik alan uygulanırsa, ya da önce manyetik alan uygulanıp sonra kritik sıcaklığının altına soğutulursa manyetik alan malzemenin içinden dışarlanır. Yani her iki durumdada süperiletken içinde manyetik akı sıfırdır ( $B=0$ ). Sonuç olarak ideal iletken süperiletken değildir. Bu durum Şekil 1.8'de gösterilmiştir.

Manyetik alanın dışarı atılması, uygulanan manyetik alana eşit ve zıt yönelime sahip bir alanın oluşmasına neden olabilecek bir akımın süperiletken üzerinde indüklenmesi yüzündendir. Bu durumda süperiletken, uygulanan manyetik alana zıt yönde mıknatıslanarak manyetik alanın madde içinden dışarılandığı görünümü vermektedir. Bu yüzden süperiletkenin içerisinde manyetik alan değeri her zaman sıfır olur. Zıt yöndeki mıknatıslanmanın nedeni, dış manyetik alan uygulanması sonucu Lenz Yasası gereği oluşan yüzey akımlarıdır (Şekil 1.9).



Şekil 1.9 Yüzey akımlarının şematik gösterimi

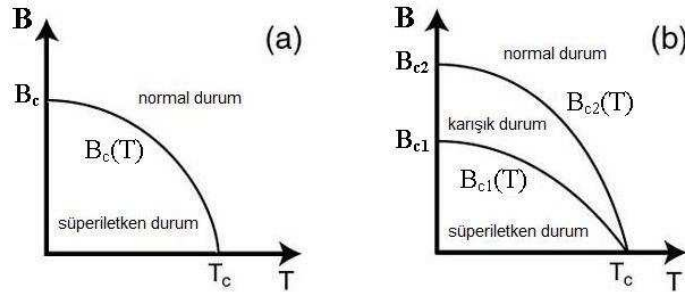
Bir süperiletken Meissner olayı nedeniyle manyetik alanı dışarlarken manyetik alandaki enerji azalması, süperiletkende serbest enerji olarak korunur. Eğer dış manyetik alan şiddeti arttırılmaya devam ederse süperiletken tarafından kazanılmış enerji de artar. Kritik manyetik alan ( $B_c$ ) değerinde süperiletken durumun enerjisi normal durumun enerjisinden daha fazla olur, böylece materyal normal haline döner. Bu nedenle süperiletkenlik tersinir bir geçiştir. Örneğin

madde Q ısıyı verdiğinde süperiletken hale geçiyorsa aynı ısıyı aldığıında normal hale geçer.

## 1.6 I. ve II. Tip Süperiletkenler

Süperiletkenler maddeler dış manyetik alana verdikleri tepkiye göre I. ve II. Tip süperiletkenler olmak üzere ikiye ayrılırlar.

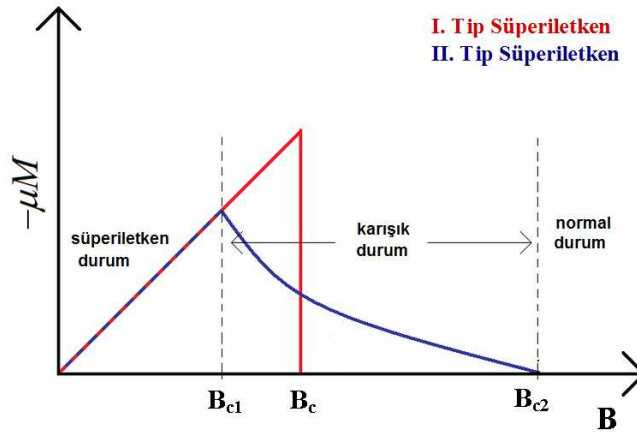
I.tip süperiletkenlerde kritik manyetik alandan  $B_c$  küçük alanlarda manyetik alan örneğe nüfuz edemez, dışarılanır yani örnek tamamen diyamanyetik olur.  $B_c$ 'den büyük bir alan değerinde ise, süperiletkenlik durumu aniden ve tamamen ortadan kalkar yani alan maddeye tam olarak nüfuz eder. I.Tip süperiletkenlerde kritik alanın sıcaklıkla değişimi şekil 1.10 (a) 'da gösterilmektedir.



Şekil 1.10 (a) I.tip (b) II.tip süperiletkenlerin manyetik alan sıcaklık grafiği

II.tip süperiletkenlerde ise  $B_{c1}$  ve  $B_{c2}$  olarak adlandırılan iki farklı kritik manyetik alan değeri vardır ve  $B_{c1}$  değerinden itibaren manyetik alanın artışına bağlı olarak, vorteks adı verilen akı çizgileri süperiletken örnek içine nüfuz etmeye başlar. Mükemmel diyamanyetizmanın bozulmaya başladığı ilk alan değerine alt kritik alan  $B_{c1}$ , normal durum direncinin ortaya çıktığı alan değerine üst kritik alan  $B_{c2}$  adı verilir.

Kritik sıcaklık altında, uygulanan dış manyetik alan alt kritik alandan  $B_{c1}$  küçükse mükemmel diyamanyetizma görülür ve I. Tip süperiletkendeki gibi akı maddeye nüfuz edemez, uygulanan alan üst kritik alandan  $B_{c2}$  büyük ise yine I. Tip süperiletkendeki gibi manyetik alan örneğin tamamına nüfuz eder ve süperiletkenlik ortadan kalkar. Ancak uygulanan dış manyetik alan  $B_{c1}$  ve  $B_{c2}$  arasında bir değerde ise karışık ya da girdaplı hal dediğimiz vortex durumu meydana gelir. Bu durumda manyetik alan çizgileri vortex adı verilen akı tüpleri şeklinde maddeye girmeye başlar. Madde normal ve süperiletken bölgelere sahip olur.



Şekil 1.11 Manyetizmanın uygulanan alana göre değişimi

I. tip süperiletkenler saf metaller iken, II. tip süperiletkenler geçiş metalleri alaşımlar ve oksit bileşikler olabilir.

## 1.7 London Teorisi ve Nüfuz Derinliği

London teorisi süperiletkenliğin elektrodinamik özelliklerini açıklayan ilk fenomenolojik teoridir. F. ve H. London kardeşler Meissner etkisini açıklamak için basit bir teori amaçlamışlardı. 1935 yılında, bir süperiletken içindeki mikroskopik elektrik ve manyetik alanı, akım yoğunluğuna ( $J$ ) bağlayan ve kendi adlarıyla

anılan iki eşitlik ortaya attılar. Böylece süperiletkenliğin temel özelliği olan diyamanyetizma ve sıfır direnç olayını açıklayabilmişlerdir.

$$E = \frac{d}{dt}(\Lambda J_s) \quad (\text{Birinci London Denklemi}) \quad (1.7.1)$$

$$B = -ccurl(\Lambda J_s) \quad (\text{İkinci London Denklemi}) \quad (1.7.2)$$

Burada  $\Lambda = \frac{4\pi\lambda^2}{c^2} = \frac{m}{n_s e^2}$  fenomenolojik katsayı ve  $n_s$  süperelektron yoğunluğudur.

Bu teoriye göre süperiletkendeki elektronlar, normal elektronlar ve süperelektronlar olarak iki grubun karışımı halindedir. Süperelektron grubunun yoğunluğu  $n_s$  ve normal elektron grubunun yoğunluğu  $n_n$  olmak üzere, toplam elektron yoğunluğu  $n = n_s + n_n$ 'dir. Süperiletkenin sıcaklığı  $T=0$ 'dan  $T = T_c$ 'ye kadar arttırıldığında süperelektronların yoğunluğu sıfıra düşer. Bu model süperiletkenin *iki akışkan modeli* olarak bilinir. Normal elektronlar bilinen özellikleri ile ilettime katkıda bulunurken, süperelektronlar direnç ile karşılaşmaz ve saçılmazlar. Süperelektronların entropileri sıfır kabul edildiği için, mükemmel bir düzene sahiptirler.

Birinci London denklemi mükemmel iletkenliği tanımlar. Denge durumunda akım yoğunluğu  $J_s$  sabit olacağı için, zamanla değişimi sıfıra eşit olacaktır. Bu denklem bize malzeme içinde elektrik alanının sıfır olacağını söyler.

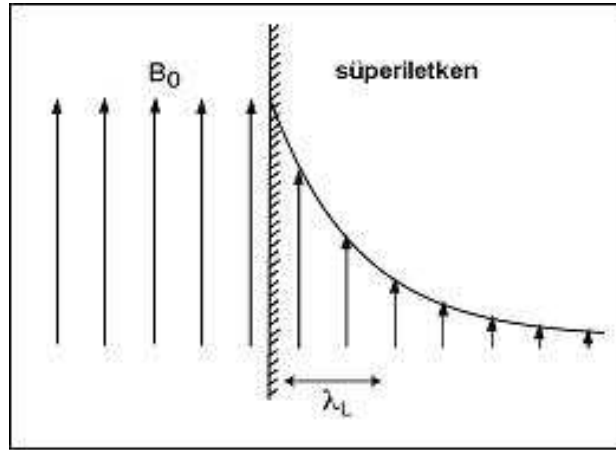
İkinci London denklemi, Maxwell denklemleriyle ( $\nabla \times B = \frac{4\pi J_s}{c}$ ) birleştirildiğinde

$$\nabla^2 B = \frac{B}{\lambda^2} \quad (1.7.3)$$

elde edilir.

Bu denklem Meissner etkisinin bir ifadesidir çünkü  $B=0$  olması gerektiğini söyler. Bu denklemin çözümü olan süperiletken içerisindeki alan ise denklem 1.7.4 'te verilmiştir.

$$B(x) = B(0)e^{-\frac{x}{\lambda_L}} \quad (1.7.4)$$



Şekil 1.12 Süperiletkenin yüzeyinde  $B_0$  olan manyetik alanın süperiletken içinde değişimi

Şekildedeki görüldüğü gibi  $x$  ekseninin pozitif tarafı yarı sonsuz süperiletken olmak üzere düzlem sınırındaki alan  $B(0)$  ise dış yüzeyden içeri girildiğinde olabilecek manyetik alan ancak üstel sönümlü bir alan olabilir. manyetik alanın süperiletken içine girebilme derinliğinin bir ölçüsüdür ve *London nüfuz derinliği* adını alır.

$$\lambda_L = \left( \frac{m_s c^2}{4\pi e^2 n_s} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.7.5)$$

London nüfuz derinliği süperiletkenin karakteristik bir uzunluğudur. Deneysel olarak sıcaklık bağımlılığı aşağıdaki gibi bulunmuştur.

$$\lambda(T) \approx \frac{\lambda(0)}{\sqrt{1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^4}} \quad (1.7.6)$$

Bilindiği gibi bir süperiletkenin mükemmel diamanyetikliği, içinden geçen manyetik akıyı sıfırlaması ile gerçekleşir. Bunu sağlayan yüzey akımları, yüzeyden malzemeye nüfuz ederek sonlu kalınlıkta bir tabaka üzerinden akar. Dolayısıyla dış manyetik alan sınır yüzeyinde aniden sıfıra dışmez, yüzey akımlarının dağıldığı tabakanın kalınlığına eşit ve London nüfuz derinliği adı verilen uzaklığa kadar azalarak devam eder ve sıfır olur.

## 1.8 Ginzburg Landau Teorisi

1950 yılında süperiletkenliğe ilk kuantum mekaniksel yaklaşım Landau ve Ginzburg tarafından yapılmıştır. Ginzburg Landau teorisi genel termodinamik konularıyla süperiletkenin makroskopik özelliklerini inceler, bu nedenle makroskopik bir teoridir.

Bu teori London teorisinde öngöröldüğu gibi süperiletken elektronlar varsayımına dayanır. Normal duruma göre daha düzenli bir durum olan süperiletken duruma geçiş, ikinci dereceden faz geçişidir. İkinci derece faz geçişi süreksiz olarak sistemin simetrisinin bozulma olayıdır. Düzen parametresi,  $T < T_c$  durumunda sıfırdan farklı ve  $T > T_c$  durumunda sıfır olmalıdır.



Landau'nun ikinci derece faz geçişleri teorisindeki düzen parametresi süperiletken elektronları tanımlayan kompleks dalga fonksiyonu  $\psi$  olarak seçilmiştir. Süperiletken elektron yoğunluğu  $n_s = |\psi(x)|^2$  ile verilmiştir. Varyasyon prensibinden yararlanarak ve serbest enerjinin  $\psi$  ve  $\nabla\psi$  kuvvetinden seriye açılımını kullanarak,  $\psi$  için iki adet diferansiyel denklem türetmişlerdir.

$$\alpha\psi + \beta\psi|\psi|^2 + \frac{1}{2m^*}(i\hbar\nabla + \frac{e^*}{c}\vec{A})^2\psi = 0 \quad (1.8.1)$$

Bu denklem görüldüğü üzere serbest parçacık için Schrödinger eşitliğinin nonlinear terim içeren benzeridir.

$$J_s = \frac{e^*\hbar}{i2m^*}(\psi^*\nabla\psi - \psi\nabla\psi^*) - \frac{e^{*2}}{m^*c}|\psi|^2 A \quad (1.8.2)$$

Süperakım eşitliği ise alışık olduğumuz kuantum mekanik akım ifadesidir.

Bu teoriyle, London teorisi kapsamının ötesinde iki özelliği açıklayabilmişlerdir.

(1)  $n_s$  'yi değiştirebilecek kadar güçlü alanların nonlinear etkileri

(2)  $n_s$  'nin uzaysal varyasyonu

Teorinin ana başarısı  $H \approx H_c$  civarında süperiletken ve normal bölgelerin aynı anda var olduğu ara durumu işlemesidir.

Teori ilk önerildiğinde daha çok fenomenolojik görünmüş ve önemi genel olarak kavranamamıştır, ancak 1959 yılında Gorkov Ginzburg Landau teorisinin aslında mikrokopik BCS teorisinin,  $T_c$  yakınlarında geçerli olan bir limit durumu olduğunu

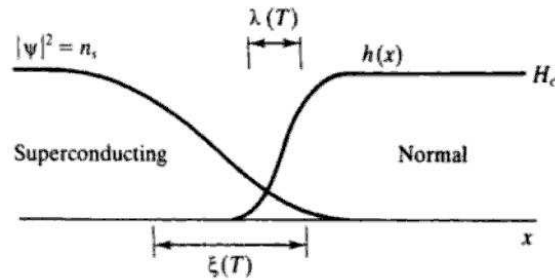
göstermiştir. Buna göre  $\psi$ , BCS teorisindeki Cooper çiftlerinin kütle merkezinin dalga fonksiyonu olarak düşünülebilir.

Günümüzde Ginzburg Landau teorisi süperiletken durumun elektrodinamik özelliklerini anlamak için, makroskopik kuantum mekanik doğasını basit yoldan somutlaştıran mükemmel bir çözüm olarak kabul görmüştür.

Ginzburg Landau teorisi eşyuum uzunluğu olarak adlandırılan karakteristik bir uzunluk ortaya atar.

$$\xi(T) = \frac{\hbar}{|2m^*\alpha(T)|^{\frac{1}{2}}} \quad (1.8.3)$$

Eşyuum uzunluğu, üzerinde süperiletkenliğin yaratılabildiği veya yok edilebildiği en küçük boyut olarak tanımlanabilir. Süperiletken malzemenin eşyuum uzunluğu ne kadar büyükse malzeme o kadar iyi bir süperiletken olarak tanımlanır.



Şekil 1.13 Karışık durumda süperiletken ve normal bölgeler arasında ara yüzey

İki karakteristik uzunluğun oranı Ginzburg Landau parametresini tanımlar :

$$\kappa = \frac{\lambda}{\xi} \quad (1.8.4)$$

$\kappa$  değeri, malzemenin hangi tip süperiletken olduğunu gösterir.  $\kappa < \frac{1}{\sqrt{2}}$  durumu I. Tip süperiletkenliğe,  $\kappa > \frac{1}{\sqrt{2}}$  durumu ise II. tip süperiletkenliğe karşılık gelmektedir (Askerzade, 2005).

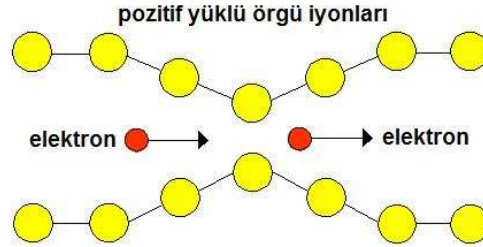
## 1.9 BCS Teorisi

Süperiletkenliği anlamaya yönelik geniş çapta kabul edilmiş ilk teori 1957 yılında John Bardeen, Leon Cooper ve John Schrieffer adındaki Amerikalı fizikçilerden geldi ve onlara 1972'de Nobel ödülünü kazandırdı. Bu teori BCS teorisi olarak bilinmekte olup, adı bilim adamlarının soyisimlerinin baş harflerinden derlenmiştir. I.tip süperiletkenler için süperiletkenliğin hala geçerli olan mikroskopik teorisidir.

BCS teorisi Ginzburg Landau teorisine karşı olarak "süperelektronlar" yerine tamamen uyarılmalar üzerine yoğunlaşmıştır.

Süperiletkenliğin anlaşılmasındaki ilk düşünce izotop etkisinin keşfiyle ortaya çıktı. Aynı süperiletken metallerin farklı izotoplarının, farklı kritik sıcaklıklara sahip olduğu bulundu. Böylece iyon örgülerinin metallerde süperiletkenlik oluşumunda aktif olduğu görülmüştü. Frohlich süperiletkenliğin elektronlar arası çekici bir etkileşmeden oluştuğunu düşünmekteydi ve süperakımı taşıyan elektronlarla titreşen örgü arasındaki elektron-fonon etkileşmesinin süperiletkenliği doğurduğunu önermişti.

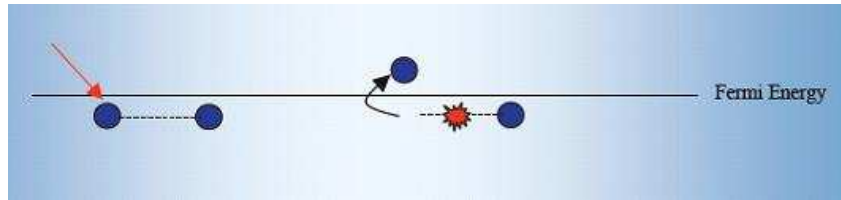
BCS teorisi, elektronlar arasındaki çekici potansiyelin aracı fonon tarafından sağlandığı düşüncesine dayanır (elektron-fonon etkileşmesi). Elektronlar bu fonon sayesinde birbirini çekeceklerdir.



Şekil 1.14 Örgü boyunca ilerleyen Cooper çifti

Elektron örgü etkileşmesi süperiletkenliğin mekanizması olarak düşünülmektedir. Bir elektron örgüyle etkileşip onu deforme eder ve ikinci bir elektron bu örgü deformasyonunu görüp enerjisini azaltacak şekilde durumunu yeniden düzenler. Net etki, iki elektronun birbirleriyle bir miktar momentum değiş tokuşu yapması ve böylece birbirleriyle etkileşmesidir. O zaman elektronlar birbirlerine zayıfça bağlı kalacaktır. İki elektrondan oluşan çiftlenmiş ve adına *Cooper çifti* denmiş bu yeni sistem süperakımları mümkün kılar.

Eğer sıcaklık çok büyük olursa termal yollarla örgüde oluşan keyfi fononlar bu çiftlenmeyi bozacaklardır. Bu süperiletkenliğin neden düşük sıcaklıklarda oluştuğunun sebeplerinden biridir.



Şekil 1.15 Cooper çiftlerinin bozulması

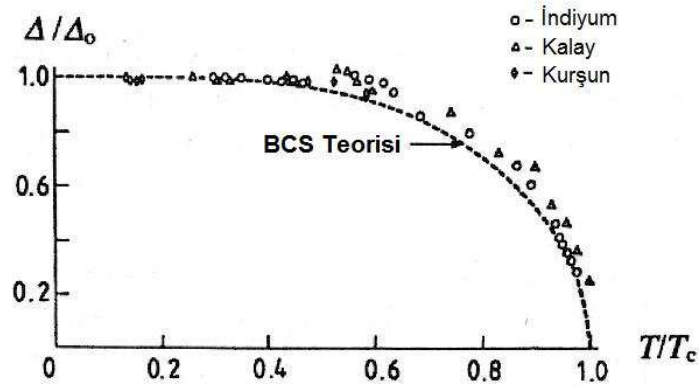
BCS teorisine göre süperakımların oluşmasını sağlayan diğer etken elektron fonon arasındaki etkileşmenin kuvvetli olmasıdır. Elektron-fonon mekanizması

zayıf olan bir madde iletim elektronlarının, ısıl örgü titreşimleriyle zayıfça etkileşmesinden dolayı süperiletken olmayacaktır. Bu zayıf normal bir iletkenin (Pb, Nb...) neden daha iyi bir süperiletken ve iyi bir normal iletkenin (alkali ve asil metalleri ki bunlar ulaşılabilecek en düşük sıcaklıkta bile süperiletkenlik göstermez) neden kötü bir süperiletken olduğunu açıklayabilir.

BCS teorisine göre elektronlar arasındaki çekici bir etkileşme, yeni bir taban durum ve taban ile uyarılmış durumlar arasında bir enerji aralığının ortaya çıkmasına yol açar. Bu, süperiletken durumu normal metal durumundan ayırır. Sıcaklık arttıkça enerji aralığı azalır. Sıcaklık  $T_c$  'den büyük olduğunda enerji aralığı sıfıra gider ve süperiletken normal metal gibi davranır.

$$E_g = 2\Delta(0) = 3,5k_B T_c \quad (1.9.1)$$

Kritik alan, ısıl özellikler ve elektromanyetik özelliklerin büyük bir bölümü bu enerji aralığının birer sonucudur.



Şekil 1.16 Enerji aralığının sıcaklık bağımlılığı

Teorinin zayıf yanlarından biri sistemleri homojen kabul etmesidir, dolayısıyla homojen olmayan sistemler için geçerli olmamaktadır.

## BÖLÜM İKİ

### YÜKSEK SICAKLIK SÜPERİLETKENLERİ

#### 2.1 Yüksek Sıcaklık Süperiletkenleri

1986 yılına kadar yapılan süperiletkenlik çalışmalarında kritik sıcaklık 25 K (-248 C) ve altında idi.

1986' nın başlarında, Züriç IBM Araştırma Laboratuvarında J. George Bednorz ve Karl Alex Müller adlı bilim adamları, süperiletkenlik alanında devrim yaratan bir keşifte bulundular. Bu araştırmacılar, lantan, baryum ve bakırın karışık fazda bulunan bir seramiğinin (LaBaCuO) yaklaşık 35 K'de süperiletken olduğunu buldular. Böylece BCS teorisinin hesapladığı maksimum kritik sıcaklık değeri aşılmış oldu. Metal oksitlerin süperiletken davranışları üzerinde yapılan çalışmalar müthiş bir hız kazandı. 1986 yılı, yüksek sıcaklık süperiletkenliği üzerine yapılan çalışmaların başlangıcı sayıldı.

1987 yılında Wu ve arkadaşları lantan yerine yitriyum kullanarak geçiş sıcaklığı 92 K olan YBaCuO süperiletken ailesini keşfettiklerini açıkladılar. Bu buluş yüksek sıcaklık süperiletkenliği için bir dönüm noktası olmuştur. Çünkü ilk defa sıvı azotun kaynama sıcaklığı olan 77 K'den daha yüksek kritik sıcaklık elde edilmiştir (Wu ve diğer., 1987).

Yüksek sıcaklık süperiletkenleri (HTS) olarak adlandırılan bu maddelerin keşfindeki heyecanın nedeni, düşük sıcaklık süperiletkenleri (LTS) için gerekli sıvı helyumun (4,2K/-269C) yerine tercihen sıvı nitrojen (77K/-196C) kullanarak örneklerin soğutulabilmeleridir.

1988 yılında Maeda ve arkadaşları 110 K civarında geçiş sıcaklığı olan BiSrCaCuO süperiletken ailesini keşfettiler (Maeda ve diğer., 1988). Yine 1988 yılında 80-120 K arası geçiş sıcaklığına sahip TlBaCaCuO sistemi keşfedildi (Sheng ve Hermann, 1988). 1993 yılında kritik sıcaklığı 133 K olan HgBaCaCuO sistemi keşfedildi (Schilling ve diğer., 1993).  $Hg_{0.8}Tl_{0.2}Ba_2Ca_2Cu_3O_{8.33}$  sistemi, basınç altında 166 K değeri ile şimdiye kadar bilinen en yüksek kritik sıcaklık rekoruna sahiptir.

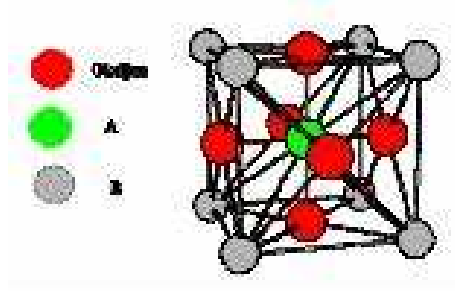
1986 yılından itibaren ard arda bulunan bu maddeler yüksek sıcaklık süperiletkenleri (HTS) olarak adlandırılmıştı. 1986 yılından önce ve sonra keşfedilen Cu-O düzlemi içermeyen bütün süperiletkenler, düşük sıcaklık süperiletkenleri olarak adlandırılır ve bunların kritik sıcaklıkları genelde 30 K altındadır. Yüksek sıcaklık süperiletkenliği deyimi ise  $T_c$  değerine bakılmaksızın günümüzde Cu-O düzlemi içeren tabakalı yapıya sahip süperiletkenler için kullanılmaktadır.

## 2.2 Yüksek Sıcaklık Süperiletkenlerinin Genel Özellikleri

Yüksek sıcaklık süperiletkenlerinin hemen hepsi bakır-oksit tabakaları ( $CuO_2$ ) içermektedir. Süperiletkenliği sağlayan ise bu  $CuO_2$  tabakalarıdır. Yani elektron çiftlerinin oluşturduğu dirençsiz süper akımların bu bakır oksit düzlemleri içinden aktığı düşünülmektedir.

Süperiletkenlik geçiş sıcaklığının, Cu-O tabakalarının artışı ile yükseldiği görülmektedir. Fakat kritik sıcaklık ( $T_c$ ) belli bir tabaka sayısından sonra değişmemektedir. Bütün bakır-oksit süperiletkenlerinin yapısı bloklar halindedir (Şekil 2.2). Ayrıca  $CuO_2$  düzlemleri metalik ve süperiletkenlik özellikleri belirlemektedir.

Yüksek sıcaklık süperiletkenlerinin çoğu *perovskit* denilen yapılardan oluşmaktadır. Perovskit yapı şekil 2.1'de görüldüğü gibi  $ABO_3$  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.

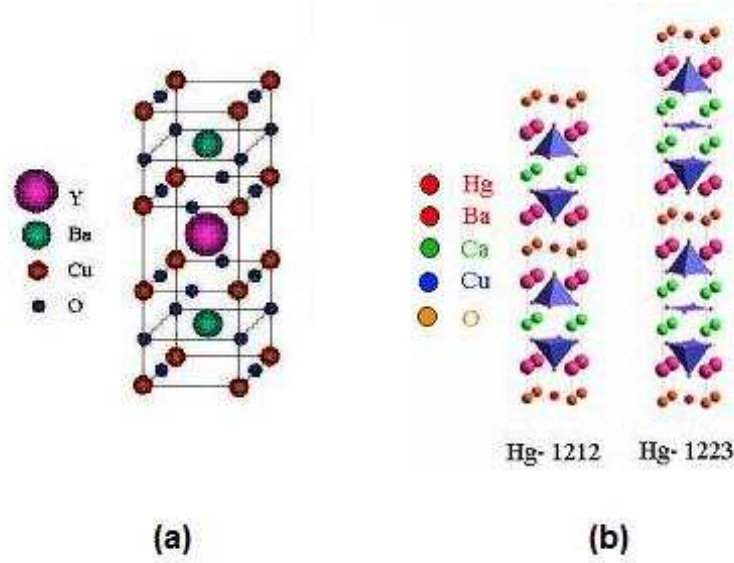


Şekil 2.1 Perovskit yapı

Bu malzemelerin süperiletkenlik özellikleri ile kristal yapıları arasında doğrudan ilişki vardır. Bakır oksit tabakalarındaki atomların yerine başka atomların yerleştirilmesi süperiletkenliği bozmakta veya yok etmektedir. Diğer bölgelere oranla Cu bölgelerine yapılan katkılamanın etkisi daha güçlü etkiye sahiptir çünkü katkılama ya da doping, ( $CuO_2$ ) tabakaları özelliklerinin değişimine sebep olur ve süperiletkenliği doğrudan etkiler. Diğer tabakalar (Bi-O, Sr-O ve Ca-O ) ise yük depo blokları olarak davranır (Qian ve diğer., 1999).

Yüksek geçiş sıcaklıklı süperiletkenlik, malzeme yapısındaki kusurlara oldukça duyarlıdır. Yapı içerisindeki oksijen eksikliği, kristal yapı içerisindeki düzensizlikler süperiletken malzemenin kritik sıcaklığını etkilemektedir. Bu süperiletkenler üst kritik alanları 100 T 'dan büyük olan II. tip süperiletkenlerdir. Eşyuum mesafeleri ise ( $\xi$ ) oldukça kısadır ( $\sim 1-2$  nanometre).





Şekil 2.2 (a) YBCO ve (b) HgBCCO süperiletkenlerinin kristal yapıları

Hemen hemen tamamı izotropik (eşyönlü) olan düşük sıcaklık süperiletkenlerinin aksine, yüksek sıcaklık süperiletkenlerinde aşırı derecede anizotropi görülmektedir. Yani yöne bağımlı özelliklere sahiptirler. Bunun en belirgin kanıtı ; direncin, bakır-oksit düzlemlerine paralel doğrultuda çok küçük bu düzleme dik doğrultuda çok büyük olmasıdır. Yani süperakımların maksimum değerleri, bakır-oksit düzlemlerinde yüksek ve bu düzlemlere dik doğrultuda çok düşüktür. Anizotropi; kritik alan, kritik akım yoğunluğu, manyetik alanın girme derinliği ve direnç ölçümlerinde kendisini göstermektedir.

Yüksek sıcaklık süperiletkenlerinin bir diğer önemli özelliği metalik davranış göstermeleridir. Pek çok oksit malzeme yalıtkan özellik gösterdiği halde yüksek sıcaklık seramik oksitlerinin oda sıcaklığındaki iletkenlikleri bazı düzensiz metalik aşışmaların iletkenlik mertebesinde.

Düşük sıcaklık süperiletkenleri ile yüksek sıcaklık süperiletkenleri arasındaki önemli bir farklılıkta yüksek sıcaklık süperiletkenlerinin homojen olmamalarıdır.

Tanecikli ve seramik yapıdadırlar. Seramik yapıda olmalarından dolayı esnek olmamak ve kırılğan olmak gibi istenmeyen mekanik özelliklere sahiptirler.

Hacimli (bulk) çok kristalli yapıdaki malzemeler için kritik akım yoğunlukları çok düşüktür. Bu akım iyi yönlendirilmiş ince filmlerde daha yüksektir.

### 2.3 BiSrCaCuO (BSCCO) Bileşikleri

BSCCO süperiletken sistemi 1987 yılında Michel ve arkadaşları tarafından  $T_c = 20$  K olan ve şu anda Bi-2201 olarak adlandırılan bileşikte bulundu. Ca içeren diğer fazlar ise Maeda ve arkadaşları tarafından 1988 yılında bulunmuştur (Maeda ve diğer., 1988). BSCCO nadir toprak elementi içermeyen ilk yüksek sıcaklık süperiletkenidir.

Yüksek sıcaklık süperiletken ailesinden olan BSCCO yüksek kritik sıcaklığı ve yüksek kritik akım yoğunluğu nedeniyle çok yaygın olarak çalışılmıştır. BSCCO sisteminin genel kimyasal formülü  $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+y}$  'dir.  $n = 1, 2$  ve  $3$  olarak, metalik iyonların sırayla numaraları kullanılan üç ayrı tip bileşiği vardır. Bunlar  $Bi_2Sr_2Cu_1O_6$  (2201),  $Bi_2Sr_2Ca_1Cu_2O_8$  (2212) ve  $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$  (2223) şeklindedir ve Bi-2201, Bi-2212, Bi-2223 fazları olarak adlandırılırlar.  $n$ , bileşiği oluşturan bakır-oksit (Cu-O) düzlemlerinin sayısını belirtir. Bi-2201 fazının kritik sıcaklığı yaklaşık olarak 20 K'dir. Bi-2212 fazı 85 K kritik sıcaklığa ve Bi-2223 fazı ise 110 K kritik sıcaklığa sahiptir ve her iki kritik sıcaklık ta sıvı nitrojen sıcaklığı (77 K) üzerindedir (Chu ve diğer., 1988).

$n=1$  (2201) ve  $n=2$  serisinde (2212) tek faz elde etmek mümkün olmakla birlikte  $n=3$  (2223) serisinde tek faz elde etmek oldukça güçtür. Bununla birlikte Bi-2223 fazını tek fazlı olarak elde etmek, bu çalışmaların temel amacıdır.

BiSrCaCuO 'nun süperiletkenlik özellikleri, farklı iyonik yarıçapa ve farklı bağlanma özelliklerine sahip elementlerin katılanmasıyla kontrol edilebilir. Süperiletkenlik özelliklerin ilerlemesi ya da yok edilmesi kristal yapıdaki katılanan maddenin karakteristiğine dayanır. Bu katılamaların bazıları  $T_c$ ' yi arttırmasına rağmen bazılarının azalttığı bulunmuştur.

Bu süperiletken grubun özelliklerinin başlangıç kompozisyonlarına, hazırlama yöntemlerine ve seçilmiş olan yöntemin değişken parametrelerine (sinterleme sıcaklığı ve sinterleme süresi vb.) oldukça hassas olduğu görülmüştür (Tarascon ve diğer., 1988).

#### 2.4 $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ (n= 1, 2 ve 3) Bileşiklerinin Kristal Yapıları

Süperiletkenlik mekanizmasının anlaşılabilmesi için süperiletkenlik gösteren malzemelerin kristal yapılarının bilinmesi oldukça önemlidir.

BSCCO sisteminde,  $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+y}$  genel formülü ile elde edilebilen üç faz mevcuttur. Bunlar n= 1 için  $Bi_2Sr_2CuO_6$  (2201) fazı, n=2 için  $Bi_2Sr_2Ca_1Cu_2O_8$  (2212) fazı ve n=3 için de  $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$  (2223) fazıdır. Burada n sayısı Cu-O düzlemlerinin sayısını göstermektedir. n=1 ve 2 serisinde tek faz elde edilebilmekte fakat n=3 için tek faz elde etmek oldukça zordur. n=3 fazı genelde n=2 fazı ile iç içe geçmiş şekilde oluşur.

##### 2.4.1 $Bi_2Sr_2CuO_6$ Bileşiğinin Kristal Yapısı (n=1)

BSCCO ailesinin Ca içermeyen ve (2201) olarak adlandırılan fazıdır. Geçiş sıcaklığı 20 K civarındadır. Birim hücresinde bir Cu-O, iki Sr-O ve iki Bi-O düzlemi vardır (Şekil 2.3). Kristal yapısı tetragonal ya da ortorombik olup örgü

parametreleri  $a \approx b = 3,8\text{\AA}$  ve  $c = 24,4\text{\AA}$ dir (Tarascon ve diğ., 1988). XRD analizinde karakteristik pikler  $2\theta = 7,2^\circ$  ve  $21,9^\circ$  değerlerinde gözlenmiştir.

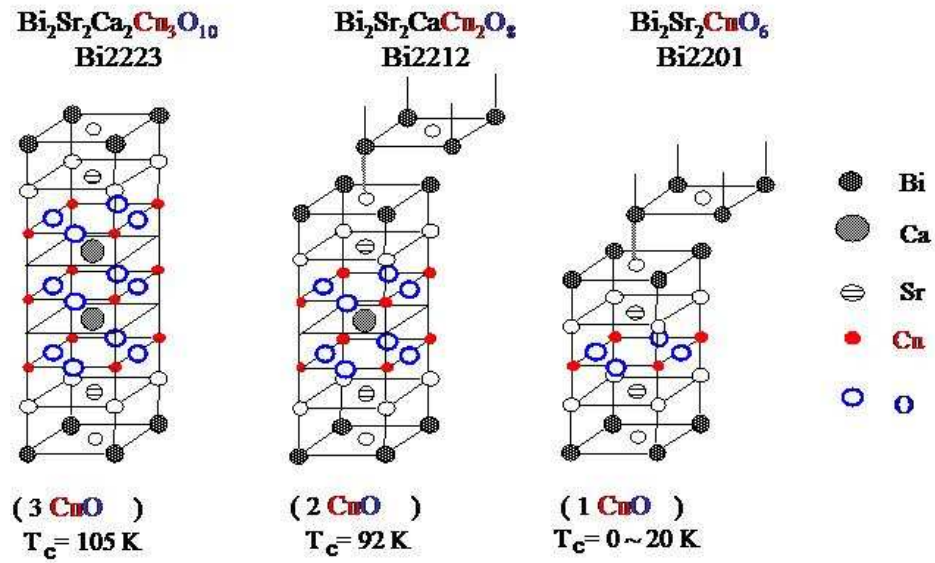
#### 2.4.2 $Bi_2Sr_2Ca_1Cu_2O_8$ Bileşiğinin Kristal Yapısı ( $n=2$ )

$n=2$  fazı (2212) olarak adlandırılan düşük sıcaklık fazıdır. Kritik sıcaklığı 75-85 K civarındadır. Yapısında  $n=1$  fazından farklı olarak iki Cu-O tabakası ve bu tabakalar arasında bir Ca-O tabakası bulunur. Kristal yapısı ortorombik ya da tetragonal yapıya sahip olup örgü parametreleri  $a \approx b = 5,4\text{\AA}$  ve  $c = 30,9\text{\AA}$ 'dur. XRD desenlerinde karakteristik pikler  $2\theta = 5,7^\circ$ ,  $23,2^\circ$  ve  $27,5^\circ$  derecelerinde gözlenmiştir.

#### 2.4.3 $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$ Bileşiğinin Kristal Yapısı ( $n=3$ )

Yüksek sıcaklık fazı olarak adlandırılan (2223) bileşiğinin kritik sıcaklığı yaklaşık 110 K'dir. Bu bileşiğin c eksenini boyunca üç Cu-O, iki Ca düzlemi bulunmaktadır. Bu fazın kristal simetrisi tetragonal yapıda ve örgü parametreleri  $a \approx b = 5,396\text{\AA}$  ve  $c = 37,18\text{\AA}$  olarak verilmektedir. Karakteristik pikleri ise  $2\theta = 4,7^\circ$ ,  $23,9^\circ$ ,  $28,8^\circ$  ve  $33,8^\circ$  değerlerinde gözlenmiştir.

Bütün yüksek sıcaklık süperiletken sistemlerinde olduğu gibi, BSCCO sistemlerinin kristal yapısı da c örgü parametresinin a ve b örgü parametrelerine göre oldukça büyük olmasından dolayı büyük bir anizotropi göstermektedir.



Şekil 2.3 BSCCO süperiletkenlerinin kristal yapıları

## 2.5 Bi-Sr-Ca-Cu-O Bileşiklerine Yapılan Katkılama Çalışmaları

BiSrCaCuO bileşiklerinin süperiletkenlik özellikleri farklı elementlerin katkılanmasıyla kontrol edilebilir. Bu bileşiklerin manyetik, elektriksel, mekanik ve fiziksel özelliklerinin iyileştirilmesi başlıca araştırma konusudur.

Bi yerine kısmen Pb katkılanması, BSCCO sisteminin kararlılığını iyileştirdiği ve böylece materyalin hazırlanmasını kolaylaştırdığı bulunmuştur. BiSrCaCuO BiPbSrCaCuO'a kıyasla daha büyük dirence ve daha yüksek değerli direnç sıcaklık sabitine sahiptir. Onset geçiş sıcaklığı hariç BiSrCaCuO'un tüm karakteristik sıcaklıkları BiPbSrCaCuO'dan düşüktür. Doğal olarak kurşun içeren sistemin daha iyi süperiletken özelliklere sahip olduğunu söyleyebiliriz. BiSrCaCuO'da amorf fazların miktarı BiPbSrCaCuO'ya göre daha çoktur ve tanecik sınırlarında 2212 kristalitleri arasında biriken bu fazların varlığı tanecikler arası bağı zayıflatır. Kristalitler arası kötü bağlanma, normal durum direncinin ve direnç sıcaklık sabitinin yüksek olmasını açıklar. BiSrCaCuO'yu BiPbSrCaCuO'ya göre daha

kötü süperiletken yapan ana sebep tanecikler arasındaki bağlanmanın zayıf niteliğidir (Miller ve diğer., 2006).

Khalil (2001) Pb'nin  $Bi_{2-x}Pb_xSr_2Ca_2Cu_3O_y$  ( $x = 0, 0, 0, 18; 0, 22; 0, 25; 0, 3, 0, 35$  ve  $0, 5$ ) sistemi üzerindeki etkisini araştırmış ve optimum özellikleri  $x=0,3$  katkılı örneğinde gözlemiştir. Bu örnekte safsızlık pikleri gözden kaybolmuş ve  $T_c = 113$  K'e kadar yükselmiştir. Pb'nin bu oranda, Bi-2223 fazının oluşumuna yardımcı olduğunu önermiştir.

Alkali metaller (Li, Na, K, Rb, Cs), Bi, Pb, Sr, Ca, ve Cu ile uyuşan iyonik yarıçapları (73 - 181 pm) nedeniyle katkılama için aday olabilirler. Alkali metallerin Bi-2212 fazı oluşumunu azalttığı, Bi-2223 fazı üzerine olumlu etkiler yaptığı bulunmuştur (Sykorova ve diğer., 2004). Bununla birlikte sistemin süperiletkenlik özelliklerini geliştirmede etkili oldukları görülmüştür (Zhigadlo ve diğer., 1998).

Nadir toprak elementleri (lantanitler) dolmamış iç kabuğa, farklı manyetik momentlere ve farklı iyonik yarıçaplara sahiptir. Bu nedenle katkılamaları yüksek sıcaklık süperiletkenlerinin fiziksel özelliklerini araştırmak için büyük önem taşımaktadır.  $Bi_{2-x}Pb_xSr_2Ca_2Cu_3O_y$  süperiletken sistemlerinde  $Ca^{+2}$ 'nin nadir toprak elementleriyle yerdeğişimi,  $T_c$ 'nin kademeli olarak azalmasına sebep olmaktadır (Lee ve Song, 2002) (Malik, Celebi ve Halim, 2002) (Kishore Satyavathi, Muralidhar, Pena ve Babu, 1995).

(Bi,Pb)-2212 sistemine Gd katkısının etkilerini çalışan Biju ve ekibi, sistemin kritik sıcaklığı ve kritik akım yoğunluğunda artış gözlemiş ve bu artışı Gd eklenmesiyle oluşan akı çivileme etkisi ve yük taşıyıcı konsantrasyonundaki değişimlere bağlamıştır (Biju, Aloysius ve Syamaprasad, 2005).

Bi-2212 sisteminde Gd etkisini araştıran Sanada ve ekibi, Ca bölgelerine katkılanan Gd iyonları ile Fermi seviyesindeki durum yoğunluğunun azaldığını belirtmiştir (Sanada ve diğer., 1996).

Aydın ve ekibi ise (Bi,Pb)-2223 sistemine Gd eklemenin mekanik özellikler üzerine etkisini araştırmış ve sistemin sertlik, elastik modülü gibi mekanik özelliklerinin azaldığı ve kritik sıcaklığının düştüğünü gözlemişlerdir (Aydın, Cakiroglu, Nursoy ve Terzioglu, 2009).

Yüksek sıcaklık süperiletkenlerinde kritik sıcaklık,  $CuO_2$  düzlemlerindeki hareketli hole'lerin yoğunluğuna ve ortalama Cu değerliğine dayanır.  $Ca^{+2}$ 'nin  $Gd^{+3}$  ile yerdeğişimi ortalama Cu değerliğini azaltır dolayısıyla  $T_c$  Gd katkısıyla azalır (Coskun, Ekicibil, Ozcelik ve Kıymac, 2004). Bununla birlikte  $Pb^{+2}$ 'nin  $Bi^{+3}$  yerine kısmen katkılanması ortalama Cu değerliğini arttırır (Karppinen ve diğer., 1993). Dolayısıyla küçük miktarda Pb katkısıyla  $T_c$  artar.

## BÖLÜM ÜÇ

### DENEYSEL YÖNTEMLER

#### 3.1 Süperiletken Malzeme Hazırlama Teknikleri

Yüksek sıcaklık seramik süperiletkenlerinin özellikleri, hazırlanma yöntemlerine aşırı derecede bağlılık gösterir. Bu nedenle, seramik süperiletkenler amaca yönelik olarak değişik yöntemlerle hazırlanmaktadır. Bu yöntemlerden bazıları, katı-hal tepkime yöntemi (solid state reaction method), çözelti-jel yöntemi (sol-gel method), eritme-döküm yöntemi (melt-casting method), ince ve kalın film üretme (thin film) yöntemleridir.

##### 3.1.1 Katıhal Tepkime Yöntemi

Katıhal tepkime yöntemi, seramik süperiletken hazırlamak için kullanılan en genel yöntemdir. Hazırlamak istenilen malzemeyi elde edecek miktarda tartılıp karıştırılan başlangıç tozları öğütüldükten sonra malzeme üzerindeki ilk ısıl işlem olan kalsinasyon aşamasına geçilir. Bu işlemin amacı, öğütme esnasında toz karışım içerisine giren atıkların, yabancı maddelerin, oksit ve karbondioksitlerin sıcaklıkla ayrışmasını sağlamak ve malzemenin homojenliğini sağlamaktır. Bunun için tozlar bir kaba konularak fırın içerisinde belli bir sıcaklıkta belirlenen bir süre tutulur. Soğuduktan sonra fırından çıkarılan tozlar tekrar öğütülür ve bu işlem birkaç kez tekrarlanabilir. Bundan sonra uygulanacak sinterleme işlemi için presleme yapılır. Toz karışımlar daha uygun olduğu düşünülen 4-6 ton altında tablet (pellet) haline getirilir. Sinterleme bazı örgü kusurlarını ortadan kaldırmak, süperiletken fazı elde etmek ve kristallenmenin oluşumuna yardımcı olmak için yüksek sıcaklıkta uygulanan ısıl işlemdir.



Katıhal tepkime yönteminde ara öğütme, uzun ısıtma süresi, yüksek ısıtma sıcaklığı ve yavaş soğutma oranları çok önemlidir. Malzeme içinde meydana gelebilecek iç zorlanma ve gerilmelerden kaçınmak için fırın yavaş soğutulmalıdır.

### 3.2 $Bi_{1.7-x}Pb_{0.3}Gd_xSr_2Ca_2Cu_3O_y$ Örneklerinin Hazırlanması

$Bi_{1.7-x}Pb_{0.3}Gd_xSr_2Ca_2Cu_3O_y$  kompozisyonunu hazırlamak için katı hal reaksiyon yöntemi kullanıldı. Örnekler  $x = 0,00; 0,05; 0,10; 0,15, 0,20$  katkı oranlarına göre sırasıyla A, B, C, D ve E olarak adlandırıldı.

%99,99 saflıktaki oksit ve karbonat bileşikleri olan  $Bi_2O_3, PbO, SrCO_3, CaCO_3, Gd_2O_3$  ve  $CuO$  tozları yapıdaki molar oranlarına göre uygun oranlarda tartıldı. İyice karıştırılıp öğütüldükten sonra kalsinasyon işlemi uygulandı. Kalsinasyon toz karışımının ilk ısıtma-kimyasal işlemini oluşturmaktadır. Kalsinasyon işlemi, karışım içindeki karbondioksit ve yabancı maddelerin sıcaklık sayesinde uzaklaştırılmasını sağlar.

Toz karışımlar  $800, 810$  ve  $820^\circ C$  lerde 20 şer saat olmak üzere üç kez kalsine edildi. Her kalsinasyon işleminden sonra ara öğütme yapıldı. Ara öğütme, örneğin kısmen homojenliğini arttırmak ve örnek içinde gözenekler oluşmuşsa bunları kaldırmak için uygulandı.

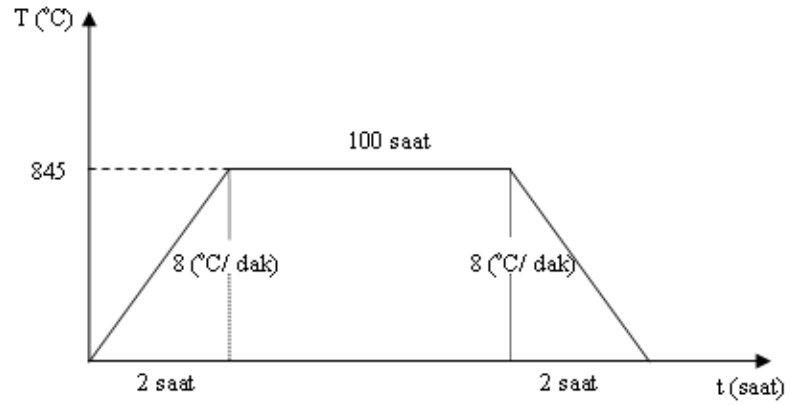
Kalsinasyon işleminden sonra örnekler  $450-500$  MPa basınç altında,  $13$  mm çapında ve yaklaşık  $1,5$  mm kalınlığında pellet haline getirildi.

Hazırlanan pelletler, süperiletken fazı elde etmek, karışımı oluşturan atomlar arasındaki bağları kuvvetlendirmek ve kristal kusurlarını ortadan kaldırmak için sinterleme işlemine tabi tutuldu. Sinterleme sıcaklığı ve süresinin yüksek  $T_c$  fazının oluşumunda önemli bir yeri olduğu bilinmektedir.  $8^\circ C/dak.$

hızla çalışan fırında  $845^{\circ}\text{C}$ 'de 100 saat sinterlenen örnekler fırın içinde oda sıcaklığına soğutulduktan sonra deneysel ölçümler için hazır hale gelmiş oldu.

Tablo 3.1 Örneklerle uygulanan ısı işlemler

İşlem	Zaman (Saat)	Sıcaklık ( $^{\circ}\text{C}$ )
1. Kalsinasyon	20	800
2. Kalsinasyon	20	810
3. Kalsinasyon	20	820
Sinterleme	100	845



Şekil 3.1 Sinterleme diyagramı

### 3.3 Deneysel Ölçümler

#### 3.3.1 X Işını Kırınım Ölçümleri (XRD)

X-ışınları difraksiyon tekniği kristal yapıların incelenmesinde oldukça önemli bir tekniktir. Bu teknik, süperiletken örnekte bulunan kristal fazların miktarları hakkında yaklaşık bir fikir verir. Ayrıca örneklerin yapısal özellikleri, yapılan katkıların malzemenin kristal yapısında meydana getirdiği değişimler ve örgü parametrelerine olan etkisi de saptanabilir.

$Bi_{1.7-x}Pb_{0.3}Gd_xSr_2Ca_2Cu_3O_y$  örneklerinin X ışını kırınım desenleri Rigaku difraktometresinde  $2^\circ C/dak.$  tarama hızında ve  $2^\circ < 2\theta < 65^\circ$  aralığında elde edildi. XRD analizi X Powder programı ile yapıldı. Bu program ile süperiletken ve süperiletken olmayan fazların kimliği tespit edildi, kristal yapı ve örgü parametreleri hesaplandı.

Düşük sıcaklık (2212) ve yüksek sıcaklık (2223) fazlarının hacim yüzdeleri safsızlık pikleri göz ardı edilerek aşağıda verilen bağıntılar yardımıyla hesaplandı (Chu ve diğer., 1987)

$$Bi2223(\%) = \frac{\sum I_{2223}}{\sum I_{2223} + \sum I_{2212}} \quad (3.3.1)$$

$$Bi2212(\%) = \frac{\sum I_{2212}}{\sum I_{2223} + \sum I_{2212}} \quad (3.3.2)$$

$I_{2223}$  yüksek sıcaklık fazı pik şiddetlerini,  $I_{2212}$  ise düşük sıcaklık fazı pik şiddetlerini göstermektedir.

### ***3.3.2 Taramalı elektron mikroskobu Ölçümleri (SEM)***

Elektron mikroskobu yüksek voltaj altında hızlandırılmış elektronların malzeme yüzeyine çarptırılarak yansıması prensibine dayanır.

Bu ölçüm örneklerin mikroyapıları hakkında bilgi edinebilmek için yapılır. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile malzemenin yüzey mikroyapısı ve morfolojisi ile katkı ve sıcaklığın tanecikler üzerindeki etkisi araştırılmıştır.

## BÖLÜM DÖRT

### SONUÇLAR VE TARTIŞMA

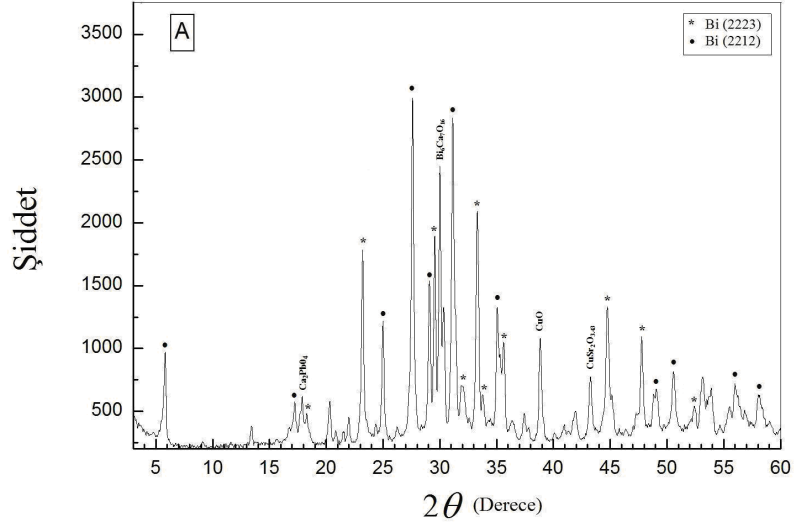
Bu bölümde, Gd katkılı  $Bi_{1.7-x}Pb_{0.3}Gd_xSr_2Ca_2Cu_3O_y$  ( $x= 0,00; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20$ ) süperiletken malzemelerinin yapısal ve fiziksel özellikleri; x ışınları kırınımı (XRD) , Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve yoğunluk verileri ile değerlendirilecektir.

#### 4.1 XRD Ölçüm Sonuçları

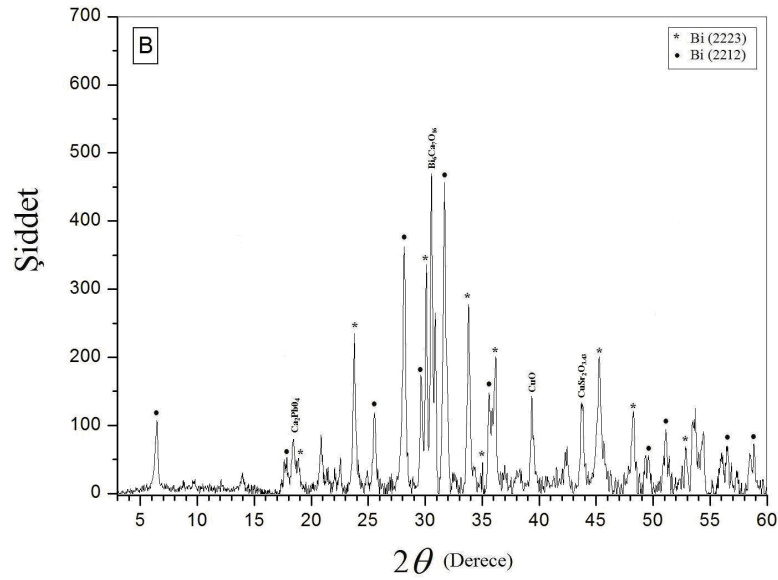
Gd katkılı  $Bi_{1.7-x}Pb_{0.3}Gd_xSr_2Ca_2Cu_3O_y$  sistemine ait A, B, C, D ve E örneklerinin XRD grafikleri şekil 4,1 - 4,5 'de görülmektedir.

Örnekler genel olarak Bi-2212 ve Bi-2223 fazlarından oluşmaktadır ve en şiddetli pikler  $2\theta = 23^\circ - 36^\circ$  dereceleri arasında görülmektedir.  $2\theta = 5.7^\circ$ 'de görülen Bi-2212 düşük sıcaklık fazının karakteristik piki L(002) tüm örneklerde gözlenmiştir.

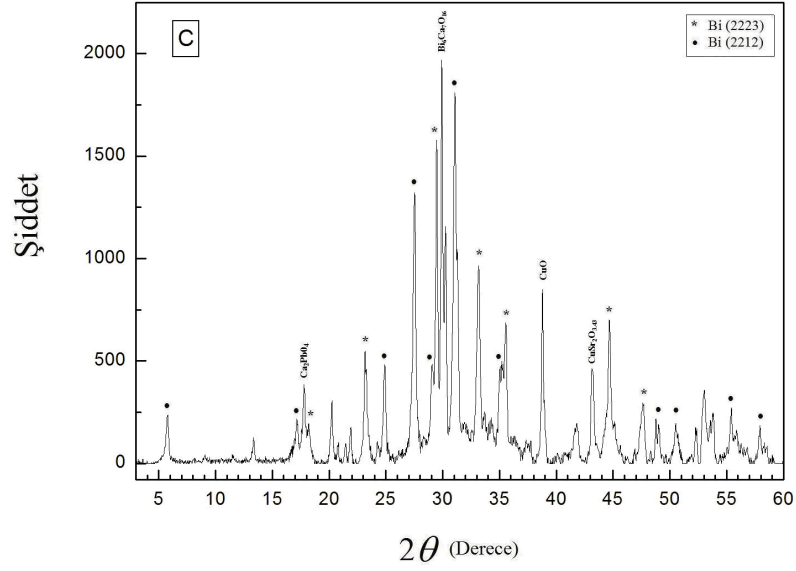
XRD grafikleri incelendiğinde  $2\theta = 5,7^\circ; 24,9^\circ; 27,6^\circ; 29^\circ; 31,14^\circ; 35,6^\circ$  derecelerinde (2212) fazına ve  $2\theta = 23,2^\circ; 29,3^\circ; 33,3^\circ; 35,6^\circ$  derecelerinde (2223) fazına ait piklere rastlandı. Ayrıca  $2\theta = 17,8^\circ$  derecesinde  $Ca_2PbO_4$   $2\theta = 38,8^\circ$  derecesinde CuO ve  $2\theta = 43,2^\circ$  derecesinde  $CuSr_2O_{3.43}$  safsızlık pikleri görülmüştür.  $2\theta = 29,08^\circ$  derecesinde görülen  $Bi_6Ca_7O_{16}$  piki ise dikkat çekicidir.



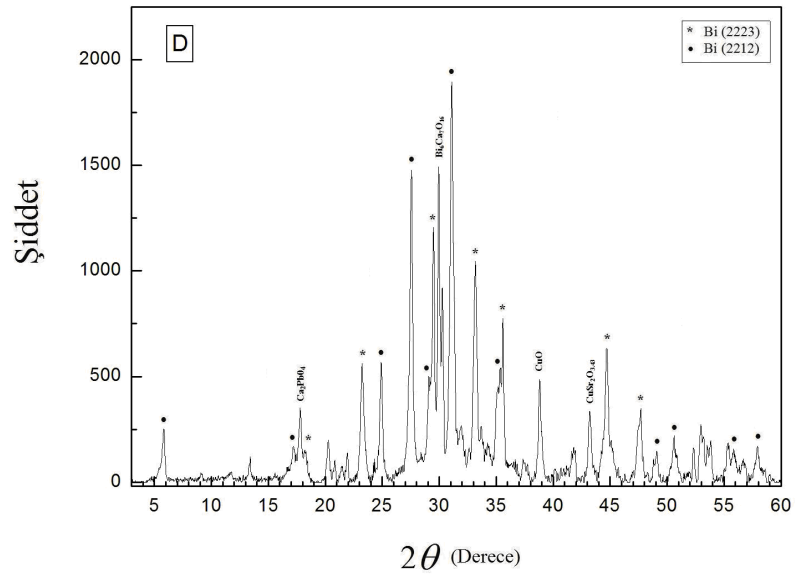
Şekil 4.1  $Bi_{1,7}Pb_{0,3}Sr_2Ca_2Cu_3O_y$  örneğinin XRD grafiği



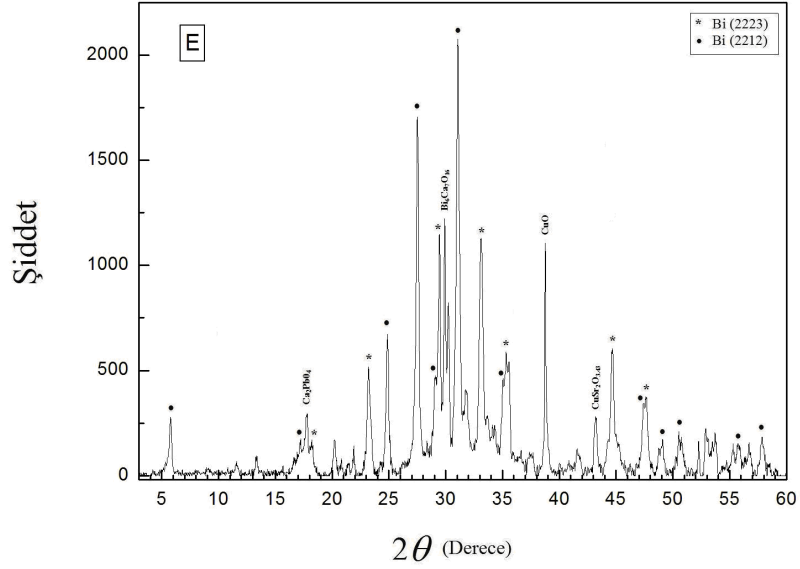
Şekil 4.2  $Bi_{1,65}Pb_{0,3}Gd_{0,05}Sr_2Ca_2Cu_3O_y$  örneğinin XRD grafiği



Şekil 4.3  $Bi_{1.6}Pb_{0.3}Gd_{0.10}Sr_2Ca_2Cu_3O_y$  örneğinin XRD grafiği



Şekil 4.4  $Bi_{1.55}Pb_{0.3}Gd_{0.15}Sr_2Ca_2Cu_3O_y$  örneğinin XRD grafiği



Şekil 4.5  $Bi_{1,5}Pb_{0,3}Gd_{0,20}Sr_2Ca_2Cu_3O_y$  örneğinin XRD grafiği

Safsızlık pikleri göz ardı edildiğinde, yüksek sıcaklık (2223) ve düşük sıcaklık fazı için (2212), Eş.3.3.1 ve Eş.3.3.2 kullanılarak hesaplanan hacim oranları aşağıdaki gibidir.

Tablo 4.1 Bi-2212 ve Bi-2223 fazlarının hacim yüzdeleri

Örnek	%(2212)	%(2223)
A (0,00)	51	49
B (0,05)	53	47
C (0,10)	55	45
D (0,15)	56	44
E (0,20)	60	40



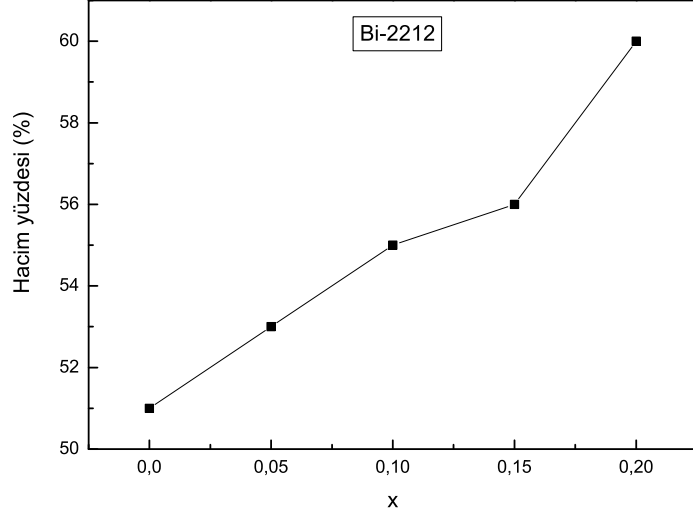
A örneğinde (2212) ve (2223) fazlarının hacim oranı sırasıyla % 51 ve % 49 olarak bulundu. Kristal yapısının tetragonal olduğu görüldü ve örgü parametreleri (2223) fazı için  $a=b=5,40\text{Å}$  ,  $c=37,137\text{Å}$  , (2212) fazı için  $a=b=5,40\text{Å}$  ,  $c=30,87\text{Å}$  olarak hesaplandı.

B örneği için (2212) fazı yüzdesi % 53, (2223) fazı yüzdesi % 47 olarak hesaplanmıştır. Kristal yapısının tetragonal, örgü parametrelerinin ise (2223) fazı için  $a=b=5,40\text{Å}$  ,  $c=37,130\text{Å}$  , (2212) fazı için  $a=b=5,40\text{Å}$  ,  $c=30,77\text{Å}$  olduğu görülmüştür.

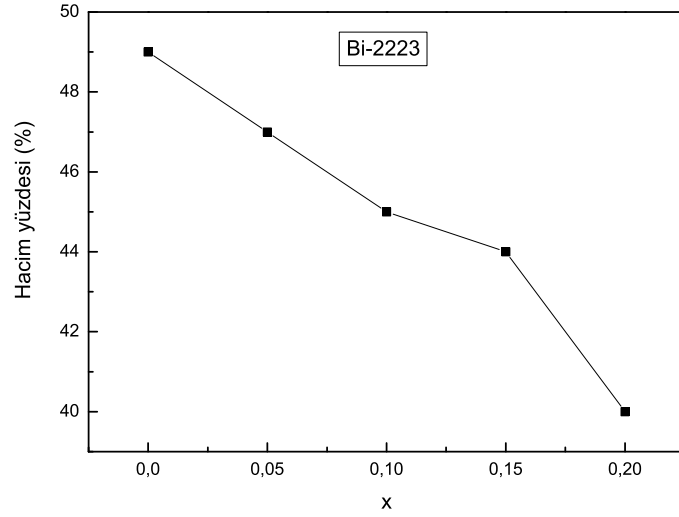
C örneği % 55 (2212) ve % 45 (2223) fazı içermektedir ve tetragonal olan kristal yapısının örgü parametreleri (2223) fazı için  $a=b=5,41\text{Å}$  ,  $c=37,129\text{Å}$  , (2212) fazı için  $a=b=5,40\text{Å}$  ,  $c=30,67\text{Å}$  'dür.

D örneği için hesaplanan düşük ve yüksek sıcaklık fazı yüzdeleri sırasıyla % 56 ve % 44 'tür. Kristal yapısı ise yaklaşık tetragonal olup örgü parametreleri (2223) fazı için  $a=b=5,41\text{Å}$  ,  $c=37,129\text{Å}$  (2212) fazı için  $a=5,40\text{Å}$  ,  $b=5,41\text{Å}$  ,  $c=30,649\text{Å}$  değerlerindedir.

E örneği diğer örnekler arasında en yüksek (2212) faz hacmine sahiptir. % 60 ve % 40 sırasıyla (2212) ve (2223) fazı hacim yüzdesi değerleridir. Örgü parametreleri (2223) fazı için  $a=b=5,41\text{Å}$  ,  $c=37,125\text{Å}$  , (2212) fazı için  $a=5,40\text{Å}$  ,  $b=5,42\text{Å}$  ,  $c=30,31\text{Å}$  olup ortogonal simetriye sahiptir.



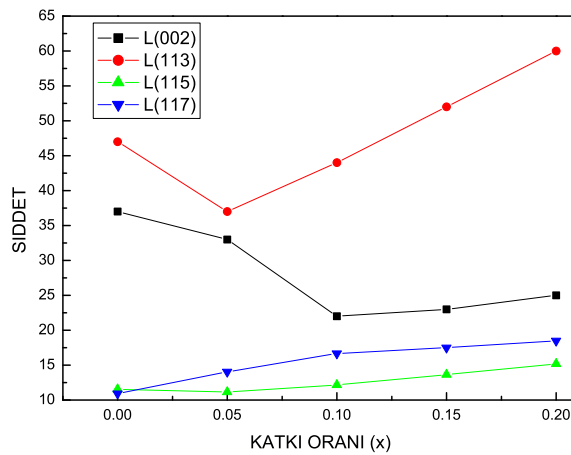
Şekil 4.6 Bi-2212 fazı yüzdesinin katkı oranına göre değişimi



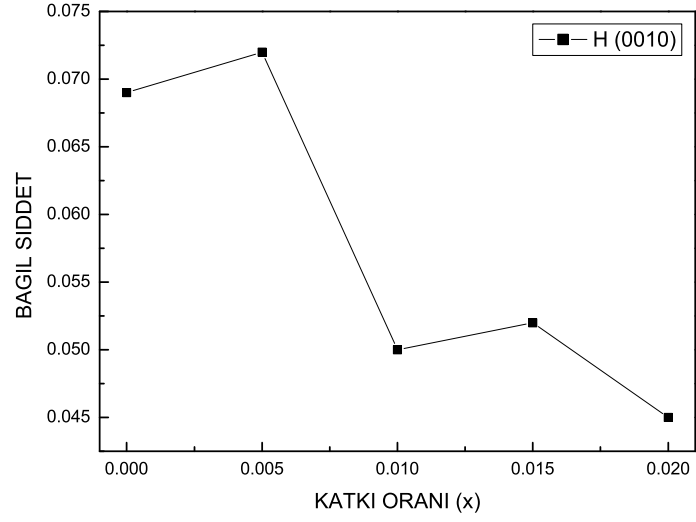
Şekil 4.7 Bi-2223 fazı yüzdesinin katkı oranına göre değişimi

Gd katkısı ile Bi-2223 fazı miktarında azalış gözlenirken, Bi-2212 fazında bir miktar artış gözlenmiştir. Şekil 4,8 'de bizim örneğimiz için en şiddetli dört düşük sıcaklık fazının katkı oranına göre değişimi görülmektedir. L(002) piki şiddetinde azalma gözlenirken L(113), L(115) ve L (117) piklerinde artış görülmüştür. Şekil 4,9'da ise yüksek sıcaklık fazı (Bi-2223) piklerinden H(0010) piki şiddetinin katkı miktarı ile azalışı görülmektedir. Gd katkısı ile yüksek sıcaklık fazından (2223) düşük sıcaklık fazına (2212) doğru bir geçiş olduğu söylenebilir.

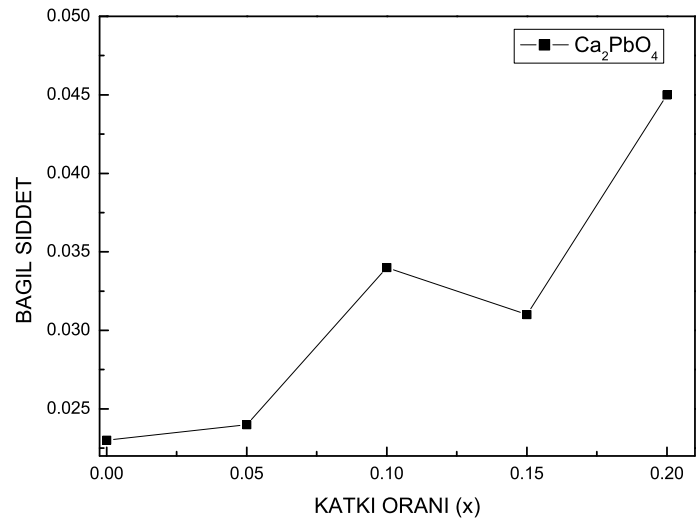
Katkı miktarının artmasıyla safsızlık fazlarında artış gözlenmiş ve yapının farklılaştığı görülmüştür . Safsızlık fazlarından  $Ca_2PbO_4$ 'in katkı oranına göre artışı şekil 4,10'da görülmektedir. Ayrıca safsızlık fazlarının her katkı miktarında görülmesi malzemenin ısı işlem süresince kristalleşme sırasında yeterli zaman veya sıcaklık görememesi nedeniyle olabilir. Safsızlık fazları kristalleşme sürecinin tam olarak gerçekleşmediğini gösterebilir. Aynı zamanda katkı oranının artmasıyla pik genişlikleri artmış, kristal sınırları genişlemiş ve birbirlerinden ayrılmışlardır. Bu durum katkı oranı arttıkça tanecikler arası bağlantıların zayıflaması (zayıf bağlar) ile açıklanabilir. Dolayısıyla malzemenin yapısal kalitesinde azalma olduğu görülmüştür.



Şekil 4.8 Bi-2212 fazının en şiddetli dört pikinin katkı oranıyla değişimi



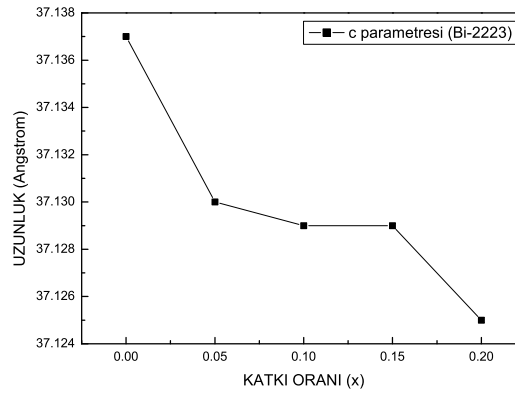
Şekil 4.9 H(0010) piki şiddetinin katkı oranına göre değişimi



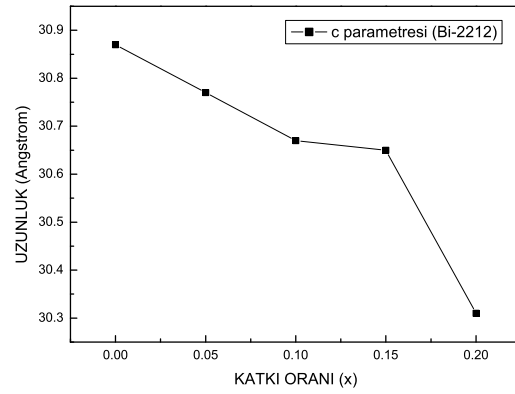
Şekil 4.10  $Ca_2PbO_4$  safsızlık piki şiddetinin katkı oranına göre değişimi

Gd içeren herhangi bir faza rastlanılmamış olması,  $Gd^{+3}$  iyonlarının örneklerin kristal yapısına girdiğini gösterir.

Katkı konsantrasyonunun artmasıyla c parametresinde küçük bir düşüş gözlenmiştir. Bu durum,  $CuO_2$  düzlemlerindeki hole konsantrasyonunun azalmasıyla ilişkilidir.



Şekil 4.11 Bi-2223 fazına ait c örgü parametresinin katkı oranıyla değişimi



Şekil 4.12 Bi-2212 fazına ait c örgü parametresinin katkı oranıyla değişimi

Bi-2223 sistemine Gd katkılanması, yapısal koordinasyonunu bozarak, yapının daha karmaşık bir yapıya dönüşmesine sebep olmuştur diyebiliriz.

## 4.2 SEM Sonuçları

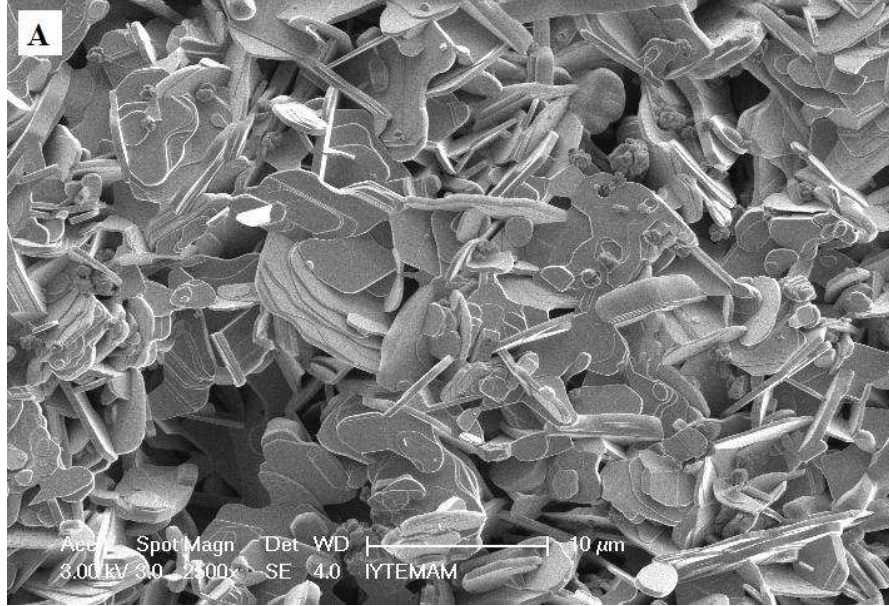
$Bi_{1.7-x}Pb_{0.3}Gd_xSr_2Ca_2Cu_3O_y$  örneklerinin SEM mikrografikleri sırasıyla şekil de verilmiştir. Fotoğraflar incelendiğinde BSCCO sisteminin genel yapısı olan tabakalı yapı göze çarpmaktadır.

Katkısız A örneği kristallenmenin en iyi olduğu örnektir. BSCCO sisteminin genel yapısı olan tabakalı yapılardan oluşan A örneği, katkılı örneklerle göre daha yoğun, homojen ve boşluk sayısı az olan örnektir. Buna göre diğer örneklerle kıyasla bu örnekte süperiletken özelliklerin daha iyi oluştuğunu söyleyebiliriz. Gd katkısı ile homojenlik ve kristallenmede bozulmalar olduğu görülmektedir. Tanecik boyutları katkı miktarı artışıyla küçülmüştür.

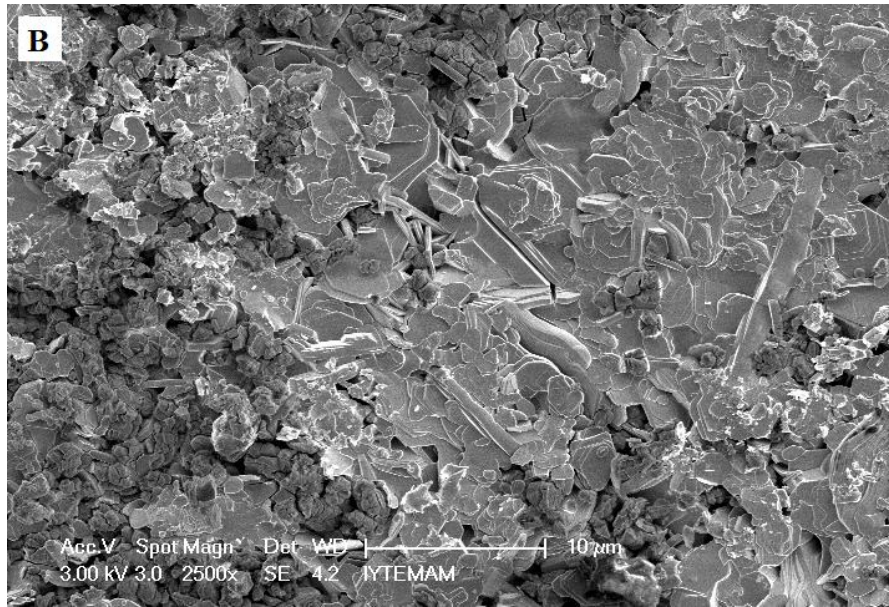
B örneğinde yer yer topaklanmalar oluşmuştur. C örneğinden itibaren kristallenmenin bozulduğu, büyük boyutlarda topaklanma meydana geldiği ve ergimelerin oluştuğu gözlenmektedir. Gd' un ergitici bir özellik gösterdiğini söyleyebiliriz.

Ayrıca katkı miktarındaki artış ile porozitelerin sayısında artış görülmektedir. Porozitelerin artmış olması süperiletken tanecikler arası bağlantıların kesildiğini gösterir. Bu sonuç yoğunluk ölçümü sonuçlarıyla desteklenmiştir.

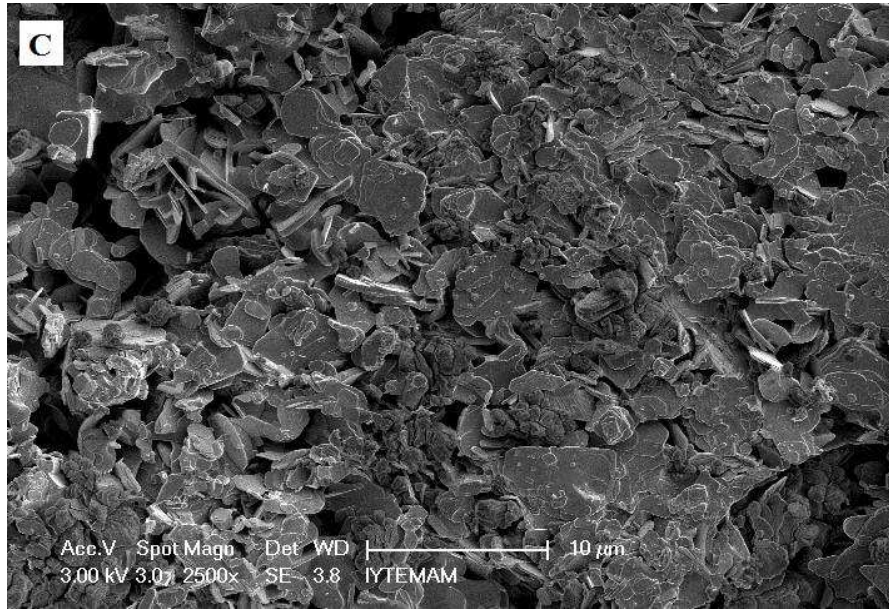
Tanecikler anizotropik olarak yönlenmiştir ve bu mikroyapıda zayıf tanecik bağlanabilirliğine sebep olur. Katkılı örneklerde tanecik sınırları boyunca göze çarpan boşluklar, taneciklerin zayıf bağlı olduklarına işaret etmektedir.



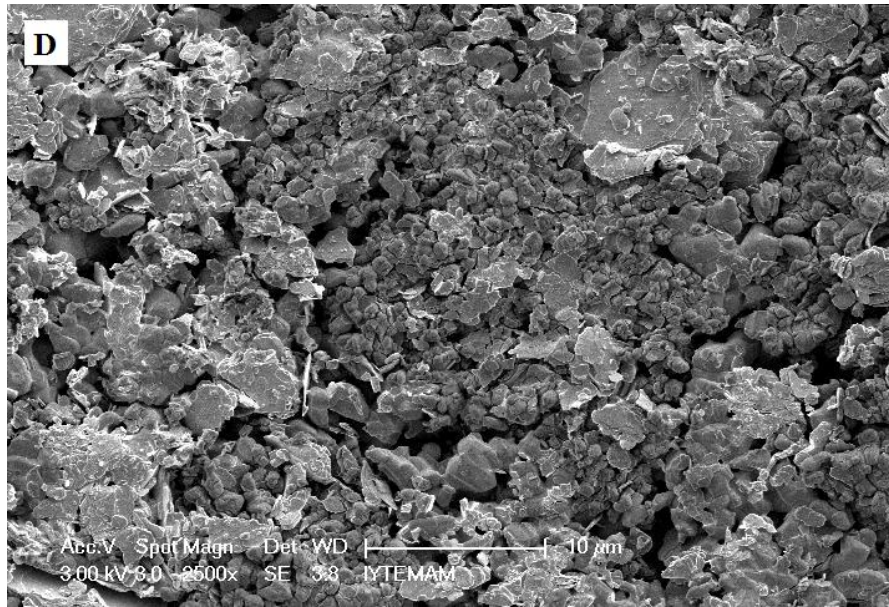
Şekil 4.13  $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_2Cu_3O_y$  örneğinin SEM görüntüsü



Şekil 4.14  $Bi_{1.65}Pb_{0.3}Gd_{0.05}Sr_2Ca_2Cu_3O_y$  örneğinin SEM görüntüsü

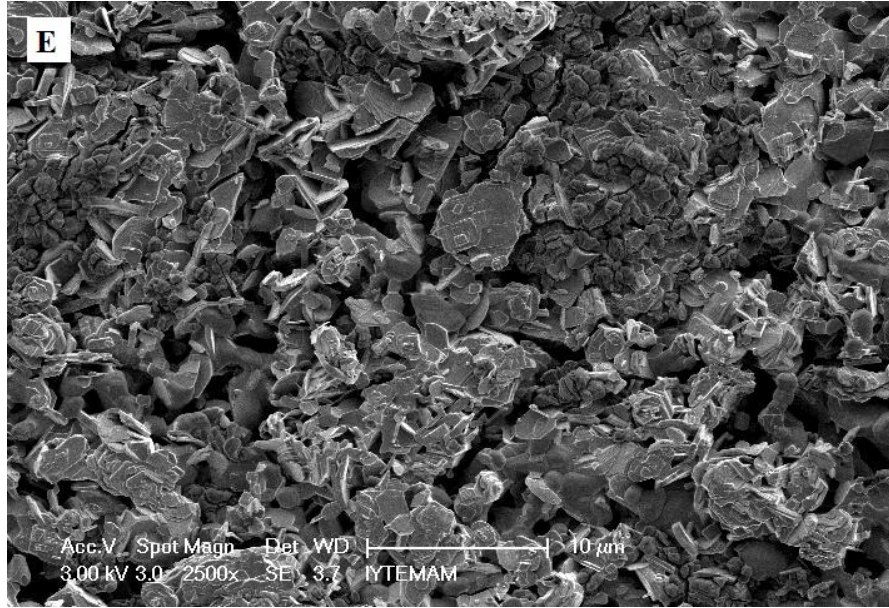


Şekil 4.15  $Bi_{1.6}Pb_{0.3}Gd_{0.10}Sr_2Ca_2Cu_3O_y$  örneğinin SEM görüntüsü



Şekil 4.16  $Bi_{1.55}Pb_{0.3}Gd_{0.15}Sr_2Ca_2Cu_3O_y$  örneğinin SEM görüntüsü





Şekil 4.17  $Bi_{1,5}Pb_{0,3}Gd_{0,20}Sr_2Ca_2Cu_3O_y$  örneğinin SEM görüntüsü

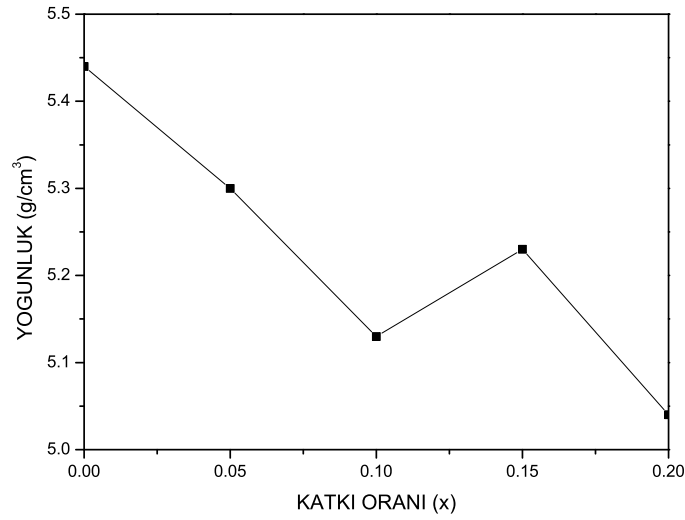
### 4.3 Yoğunluk Ölçümü Sonuçları

Tüm örnekler için yoğunluk ölçümleri Arşimet ilkesinden yararlanılarak yapıldı. Örneklerin saf su ve hava ortamındaki ağırlıkları ölçülerek, aşağıdaki bağıntı yardımıyla yoğunluk değerleri hesaplandı.

$$\rho = \frac{W(h)[\rho(s) - \rho(h)]}{0,99983[W(s) - W(h)]} + \rho(h) \quad (4.3.1)$$

Burada  $W(h)$  ve  $W(s)$  terimleri yoğunluğu ölçülecek örneklerin sırasıyla hava ve saf su ortamındaki ağırlıklarını,  $\rho(h)$  ve  $\rho(s)$  terimleri ise bu ortamların yoğunluk değerlerini göstermektedir ( $\rho(h) = 0,0012g/cm^3$ ).

$Bi_{1,6}Pb_{0,4}Sr_2Ca_2Cu_3O_x$  malzemesinin teorik yoğunluğu örgü parametrelerinden  $6,313 g/cm^3$  olarak elde edilmiştir (Yang ve Chaki, 1993).



Şekil 4.18  $Bi_{1.7-x}Pb_{0.3}Gd_xSr_2Ca_2Cu_3O_y$  örneklerinin yoğunluklarının katkı miktarı ile değişimi

Sb ve Pb katkılı BSCCO seramikleri için yoğunluk değeri yine örgü parametrelerinden  $6,2 \text{ g/cm}^3$  olarak hesaplanmıştır (Tingzhu ve diğer., 1990).

BSCCO sistemine Sb katkısı incelenmiş başka bir çalışmada Arşimed metodu ile bulunan yoğunlukların  $5,1 - 5,4 \text{ g/cm}^3$  aralığında olduğu rapor edilmiştir (Kocabaş ve Çiftçioğlu, 2000).

$Bi_{1.7-x}Pb_{0.3}Gd_xSr_2Ca_2Cu_3O_y$  sistemine ait örneklerimizin yoğunluk değerleri ise A, B, C, D, E örnekleri için sırasıyla  $5,44 \text{ g/cm}^3$ ,  $5,30 \text{ g/cm}^3$ ,  $5,13 \text{ g/cm}^3$ ,  $5,23 \text{ g/cm}^3$ ,  $5,04 \text{ g/cm}^3$  olarak ölçüldü. Yoğunluğun maksimum değeri katkısız A örneğinde görülmüştür. Artan Gd katkısıyla giderek düşen yoğunluk değerleri boşluk ve gözenekliliğin artması nedeniyle olabilir. Katkısız örnekten itibaren boşluk ve gözenekli yapının arttığı SEM analizlerinde de görülmektedir.

#### 4.4 Sonuç

Bu çalışmada  $Bi_{1.7-x}Pb_{0.3}Gd_xSr_2Ca_2Cu_3O_y$  ( $x= 0,00; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20$ ) süperiletken sisteminin yapısal özellikleri üzerine Gd katkısının etkileri araştırılmıştır.

X ışınları kırınımı (XRD) ölçümleri örneklerin süperiletken ve safsızlık fazlarının saptanması için kullanıldı. X-ışını analizi ile yapıların iki ana fazı (Bi-2212 ve Bi-2223) olduğu belirlendi ve bu yapılara ait a, b, c örgü parametreleri hesaplandı. Sonuç olarak Bi-2223 sistemine Gd katkısının Bi-2212 fazının oluşumunu desteklediği görülmüştür.

Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) ölçümleri yüzey mikroyapısını incelemede rol oynadı. SEM mikrografikleri ile anizotropik olarak yönelen taneciklerin katkı miktarı artışı ile küçüldüğü, zayıf tanecik bağlanabilirliğine sebep olan boşluk ve gözenekliliğin arttığı ve süperiletkenlik açısından yapının olumsuz etkilendiği görülmektedir.

Yoğunluk değerleri katkılı örneklerin boşluk ve gözenekliliğinin arttığını göstermekte ve SEM verilerini desteklemektedir.

Sonuç olarak, Gd katkısı ile yüksek sıcaklık fazından (2223) düşük sıcaklık fazına (2212) doğru bir geçiş olduğu, kristallenmenin olumsuz etkilenerek yapısal koordinasyonunu bozduğu ve yapının daha kompleks bir yapıya dönüşmesine sebep olduğunu söyleyebiliriz.

## KAYNAKLAR

- Askerzade, I. (2005). *Süperiletkenlik Fiziğine Giriş*. Ankara: Gazi Kitabevi.
- Aydin, H., Cakiroglu, O., Nursoy, M., ve Terzioglu, C. (2009). Mechanical and superconducting properties of the  $Bi_{1.8}Pb_{0.35}Sr_{1.9}Ca_{2.1}Cu_3Gd_xO_y$  system. *Chinese journal of physics*, 47.
- Biju, A., Aloysius, R. P., ve Syamaprasad, U. (2005). Enhanced critical current density in Gd-added (Bi, Pb)-2212 bulk superconductor. *Supercond. Sci. Technol.*, 18:1454.
- Bilgili, O., Selamet, Y., ve Kocabaş, K. (2008). Effects of Li substitution in Bi-2223 superconductors. *J. Supercond. Nov. Magn.*, 21:439.
- Chu, C. W., Bechtold, J., Gao, L., Hor, P. H., Huang, Z. J., Meng, R. L., Sun, Y. Y., Wang, Y. Q., ve Xue, Y. Y. (1988). Superconductivity up to 114 K in the Bi-Al-Ca-Sr-Cu-O compound system without rare-earth elements. *Phys. Rev. Lett*, 60:941.
- Chu, C. W., Hor, P. H., Meng, R. L., Gao, L., Huang, Z. J., ve Wang, Y. Q. (1987). Evidence for superconductivity above 40 K in the La-Ba-Cu-O compound system. *Phys. Rev. Lett.*, 58:405.
- Coşkun, A., Ekicibil, A., Özçelik, B., ve Kıymaç, K. (2004). Field dependence of magnetization and  $dM/dH$  for Sm and Gd doped  $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{2-x}RE_xCu_3O_{10+y}$  compounds. *Chinese Phys. Letter*, 21(10).
- Karppinen, M., Fukuoka, A., Wang, J., Takano, S., Wakata, M., Ikemachi, T., ve Yamauchi, H. (1993). Valence studies on various superconducting bismuth and lead cuprates and related materials. *Physica C*, 208:130.

- Khalil, S. M. (2001). Enhancement of superconducting and mechanical properties in BSCCO with Pb additions. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 62:457–466.
- Kishore, K. N., Satyavathi, S., Muralidhar, M., Pena, O., ve Babu, V. H. (1995). Thermoelectric power studies on the Sm substituted BPSCCO (2223) superconductors. *Physica C*, 252:49.
- Kittel, C. (1996). *Katıhal fiziğine giriş*. İstanbul: Güven Yayınları.
- Kölemen, U., O.Uzun, Yılmazlar, M., Güçlü, N., ve Yanmaz, E. (2006). Hardness and microstructural analysis of  $Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr_2Ca_{2-x}Sm_xCu_3O_y$  polycrystalline superconductors. *Journal of Alloys and Compounds*, 415:300.
- Kocabaş, K., Bilgili, O., ve Yaşar, N. (2009). The effect of sintering temperature in  $Bi_{1.7}Pb_{0.2}Sb_{0.1}Sr_2Ca_2Cu_3O_y$  superconductors. *J. Supercond. Nov. Magn.*, 22.
- Kocabaş, K., Gökçe, M., Çiftçioğlu, M., ve Bilgili, O. (2010). Effect of compaction pressure on structural and superconducting properties of Bi-2223 superconductors. *J. Supercond. Nov. Magn.*, 23.
- Kocabaş, K. ve Çiftçioğlu, M. (2000). The effect of Sb substitution of Cu in  $Bi_{1.7}Pb_{0.35}Sr_2Ca_2Cu_{3-x}Sb_xO_y$  superconductors. *Phys. Stat. Sol. (a)*, 177:539.
- Lee, M. ve Song, K. (2002). Effect of Nd substitution for the Ca site in the 110 K phase of (Bi,Pb)-Sr-Ca-Cu-O superconductors. *Supercond. Sci. Technol.*, 15:851–854.
- Maeda, H., Tanaka, Y., Fukutomi, M., ve Asano (1988). A new high- $T_c$  oxide superconductor without a rare earth element. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 27:209.
- Malik, A. I., Çelebi, S., ve Halim, S. A. (2002). AC susceptibility study in  $Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr_2(Ca_{1-x}Nd_x)2Cu_3O_\delta$  ceramic superconductors. *Physica C*, 377:421–430.

- Miller, W., Borowko, K., Gazda, M., Stizza, S., ve Natali, R. (2006). Superconducting properties of BiPbSrCsCuO and BiSrCaCuO glass-ceramics. *Acta Physica Polonica A*, 109:485.
- Nagamatsu, J., Nakagawa, N., Muranaka, T., Zenitani, Y., ve Akimitsu, J. (2001). Superconductivity at 39 K in magnesium diboride. *Nature*, 410:63.
- Poole, C. P. (2000). *Handbook of superconductivity*. Academic Press: United States of America.
- Qian, G. G., Ruan, K. Q., Chen, X. H., Wang, C., Cao, L. Z., ve Ji, M. R. (1999). The electronic structure and transport properties of  $Bi_2Sr_{2-x}La_xCaCu_2O_y$  ( $x=0,0.8$ ). *Physica C*, 313:58.
- Sanada, N., Nakadaira, T., Shimomura, M., Suzuki, Y., Fukuda, Y., Nagoshi, M., Syono, Y., ve Tachiki, M. (1996). Electronic states and superconducting properties of  $Bi_2Sr_2(Ca,Gd)Cu_2O_y$  studied by X-ray photoelectron and inverse-photoemission spectroscopy. *Physica C*, 263:286.
- Schilling, A., Cantoni, M., Guo, J. D., ve Ott, H. R. (1993). Superconductivity above 130 K in the Hg-Ba-Ca-Cu-O system. *Nature*, 363:56.
- Sedky, A. (2009). The impact of Y substitution on the 110K high  $T_c$  phase in a Bi(Pb):2223 superconductor. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 70:483.
- Serway, R. A. (1996). *Fen ve mühendislik için fizik*. Ankara: Palme Yayıncılık.
- Sheng, Z. Z. ve Hermann, A. M. (1988). Bulk superconductivity at 120 k in the tlüca/baücuüo system. *Nature*, 332:138.
- Sykorova, L., Smrckova, O., ve Jakes, V. (2004). Effect of doping on properties of Bi-based superconductors. *Phys. Stat. Sol. (C)*, 1(7):1952–1956.
- Tarascon, J. M., Lepage, Y., Greene, L. H., Bagley, B. G., Barbour, P., Hwang, D. M., Hull, G. W., Makinnon, W. R., ve Giroud, M. (1988). origin of the

- 110-K superconducting transition in the Bi-Sr-Ca-Cu-O system. *Phys. Rev. B*, 38:2504.
- Tingzhu, C., Jiang, L., Chengao, F., Li, Y., Yuntao, L., ve Guien, Z. (1990). Phase identification of 140 K superconducting  $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10-\delta}$  doped with Sb and Pb. *Supercond. Sci. Technol.*, 3:87.
- Tinkham, M. (1996). *Introduction to superconductivity*. Singapore: McGraw-Hill.
- Wu, M. K., Ashburn, J. R., Torng, C. J., Hor, P. H., Meng, R. L., Gao, L., Huang, Z. J., Wang, Y. Q., ve Chu, C. W. (1987). Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase y-ba-cu-o compound system at ambient pressure. *Phys. Rev. Lett.*, 58:908.
- Yang, X. ve Chaki, T. K. (1993). Hot rolling of  $Bi_{1,6}Pb_{0,4}Sr_2Ca_2Cu_3O_x$  superconducting pellets. *Superconductor Science and Technology*, 6:343.
- Zhigadlo, N. D., Petrashko, V. V., Semenenko, Y. A., Panagopoulos, C., Cooper, J. R., ve Salje, E. K. H. (1998). The effects of Cs doping, heat treatments on the phase formation and superconducting properties of (Bi,Pb)-Sr-Ca-Cu-O ceramics. *Physica C*, 299:327–337.