

DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

XRD ANALİZ YÖNTEMLERİYLE Bİ-2223
SÜPERİLETKEN SERAMİK YAPILARIN FAZ
DEĞİŞİMLERİNİN KATKI ATOMLARI İLE
İNCELENMESİ

Nuray YAŞAR

Ocak, 2009
İZMİR

**XRD ANALİZ YÖNTEMLERİYLE Bi-2223
SÜPERİLETKEN SERAMİK YAPILARIN FAZ
DEĞİŞİMLERİNİN KATKI ATOMLARI İLE
İNCELENMESİ**

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

Nuray YAŞAR

**Ocak, 2009
İZMİR**

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

NURAY YAŞAR tarafından PROF. DR. KEMAL KOCABAŞ yönetiminde hazırlanan “XRD ANALİZ YÖNTEMLERİYLE Bi-2223 SÜPERİLETKEN SERAMİK YAPILARIN FAZ DEĞİŞİMLERİNİN KATKI ATOMLARI İLE İNCELENMESİ” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof.Dr.Kemal KOCABAŞ

Danışman

Doç.Dr.Yavuz ERGÜN

Jüri Üyesi

Yrd.Doç.Dr.Muhittin AYGÜN

Jüri Üyesi

Prof.Dr. Cahit HELVACI

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimin süresince yakın ilgisini esirgemeyen, bilimsel çalışmanın yöntem ve ilkelerini öğretmesinin yanı sıra, kendisinden insan olarak da çok şey öğrendiğim değerli danışman hocam, Prof. Dr. Kemal KOCABAŞ'a en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca tez çalışmam sırasında bana yardımını esirgemeyen arkadaşım Özlem BİLGİLİ'ye teşekkür ederim. Yine bana her zaman destek veren sevgili arkadaşım Serap KÖKTAŐ'a teşekkür ederim. Yüksek lisans eğitimin boyunca, eğitimimi sürdürebilmem için bana gerekli izinleri sağlayan başta Bigadiç İlçe Milli Eğitim Müdürü Turhan DEMİRTAŐ olmak üzere; Gümüldür Lisesi, Hoca Ahmet Yesevi Lisesi ve Şu an görev yaptığım Muharrem Hasbi Anadolu Lisesi okul müdürlerine teşekkürü bir borç bilirim.

Son olarak hayatımın tüm aşamalarında yardım ve desteğini hissettiğim, hayat arkadaşım Süleyman AYAN'a, sevgili anne ve babama Őükranlarımı sunarım.

Nuray YAŞAR

XRD ANALİZ YÖNTEMLERİYLE Bi-2223 SÜPERİLETKEN SERAMİK YAPILARIN FAZ DEĞİŞİMLERİNİN KATKI ATOMLARI İLE İNCELENMESİ

ÖZ

Bu tez çalışmasında sırasıyla 800, 820, 840, 845, 855 santigrat derece sinterleme sıcaklıklarında hazırlanan BSCCO örneklerin XRD yöntemi ile süperiletken ve yapısal özellikleri incelenmiştir.

Örneklerimiz katıhal reaksiyon yöntemi ile hazırlanarak 780 santigrat derecede, 20 saat kalsine edildikten sonra ara öğütme yapılarak 800 santigrat derecede 20 saat kalsine edilmiş ve 450-500 MPa basınç altında pelletlenmiştir. Daha sonra örnekler 800-855 santigrat derece arasında 5 farklı sıcaklıkta 150 saat sinterlenmiştir. Kristal yapıları ve yabancı fazları saptamak için XRD ölçümleri yapılmıştır. Örneklerin mikroyapıları hakkında bilgi almak için, farklı büyütme oranlarında taramalı elektron mikroskobu (SEM) mikrofotograflarından yararlanılmıştır.

Örneklerin XRD deseni incelendiğinde tüm örneklerde 2223 yüksek sıcaklık fazı baskın durumdadır. Ancak tüm örneklerde 2212 alçak sıcaklık fazı ve safsızlık fazları mevcuttur. Sıcaklık 845 santigrat dereceye doğru arttıkça 2223 fazına ait piklerin şiddeti artmakta, sıcaklık daha da arttırıldığında azalmaktadır.

Tüm örnekler için yoğunluk değerleri Arşimed prensibinden yararlanılarak belirlendi. Sinterleme sıcaklığına göre yoğunluk ve porozite değişimi incelendi. SEM mikrofotografları; mikroyapı, süperiletken grain boyutları ve yönelimlerinin yanı sıra bunlar arasındaki boşlukları da göstermiştir.

Anahtar Sözcükler: BSCCO, x ışını difraksiyonu, süperiletkenlik.

**ANALYZING THE PHASE CHANGES OF Bi-2223 SUPERCONDUCTOR
CERAMIC STRUCTURES WITH DOPING ATOMS USING THE XRD
ANALYSIS METHODS**

ABSTRACT

In this work, BSCCO sample's superconductive and structural properties were examined by XRD method which are prepared at 800, 820, 840, 845, 855 celsius degrees by order of sintering temperature.

Samples were prepared by solid state reaction method. The powder was calcined at 780 celsius degrees for 20 hours in air. These powders were again calcined at 800 celsius degrees for 20 hours in air after a second intermediate grinding. Then samples were pelleted under 450-500 Mpa pressure. After all, samples were sintered at 5 different temperatures between 800-855 celsius degrees at 150 hours. For determining, crystal structure, unknown phases we made XRD measurements. To get information about microstructure of the samples, we used SEM microphotographs.

When we observed XRD pattern of the samples we found that 2223 high temperature phase is in dominant position for all samples. Nevermore there has been a 2212 low temperature phase and impurity phases. When the temperature increases about 845 Celsius degrees, 2223 phase peak's intensity is also increases too and if the temperature increases more it declines. The density values for all samples were determined by using Archimed methods. Density and porosity variation with sintering temperture were investigated. SEM microphotographs have shown the microstructure, the sizes and orientation of superconducting grains as well as the pores between them.

Keywords: BSCCO, X ray diffraction, superconductivity.

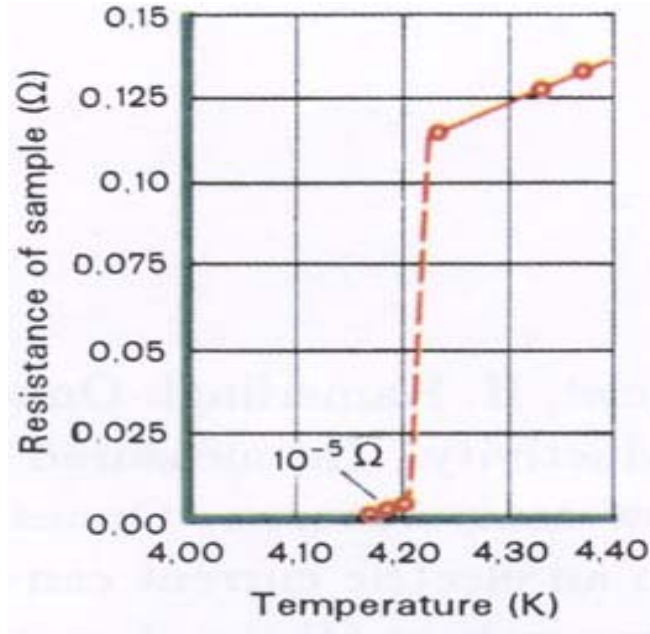
İÇİNDEKİLER	sayfa
YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU	iii
TEŞEKKÜR	iv
ÖZ	v
ABSTRACT	vi
BÖLÜM BİR – GİRİŞ	1
1. 1 Süperiletkenliğin Tarihsel Gelişimi	1
1. 2 Kritik Sıcaklık	3
1. 3 Kritik Magnetik Alan (H_c).....	4
1. 4 Meissner Olayı	4
1. 5 Nüfuz Derinliği	5
1. 6 Koherens Uzunluğu.....	6
1. 7 I. ve II. Tip Süperiletkenler	7
1. 8 Süperiletkenlik teorileri	8
1. 8.1 London teorisi.....	8
1. 8.2 Ginzburg-Landau teorisi.....	9
1. 8.3 BCS teorisi	10
BÖLÜM İKİ - YÜKSEK SICAKLIK SÜPERİLETKENLERİ.....	12
2. 1 Yüksek Sıcaklık Süperiletkenlerinin Zamana Bağlı Değişimi.....	12
2. 2 BSCCO Yapısı	14
2.2.1 $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+y}$ Sisteminin Kristal Yapısı	14
2.2.2 $Bi_2Sr_2CuO_6$ ($n= 1$) Bileşiğinin Kristal Yapısı	14
2.2.3 $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ ($n= 2$) Bileşiğinin Kristal Yapısı	15
2.2.4 $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_y$ ($n= 3$) Bileşiğinin Kristal Yapısı	16
BÖLÜM ÜÇ- DENEYSEL YÖNTEM.....	18
3. 1 Örneklerin Hazırlanma Basamakları	18
3.1.1 Örneklerin Hazırlanması	18
3.1.2 Kalsinasyon	19
3.1.3 Presleme	19
3.1.4 Sinterizasyon	20
BÖLÜM DÖRT-X IŞINLARI	22
4.1 X ışını kırınımı	22
4.2 X ışınlarının oluşumu.....	22

4.3 X ışınlarının bir kristalden kırınımı.....	24
4.4 Bragg yansıması	25
4.5 X ışınlarının özellikleri.....	26
4.6 X ışını kırınım çalışmaları	27
4.6.2 X ışını kırınım desenleri	27
BÖLÜM BEŞ-DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA	29
5.1 XRD Ölçüm Sonuçları	29
5.2 SEM Sonuçları	39
5.3 Yoğunluk Ölçüm Sonuçları	45
5.4 BSCCO Yapısında Pb ve Sb katılınması	47
BÖLÜM ALTI - SONUÇLAR	50
6.1 Genel Sonuç	50
KAYNAKLAR	52

BÖLÜM BİR GİRİŞ

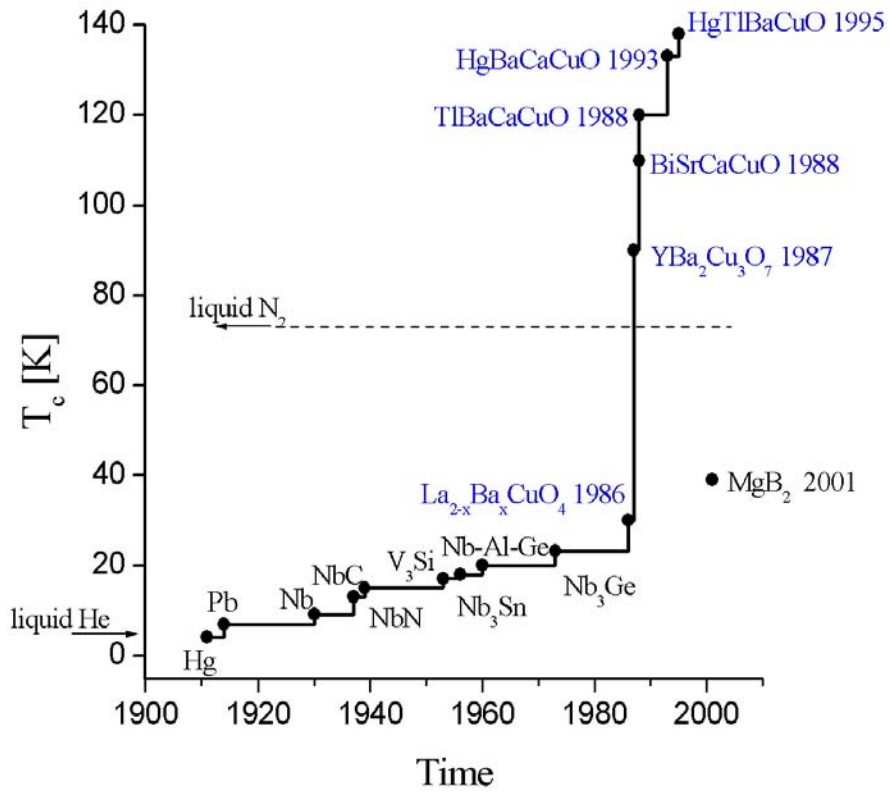
1.1 Süperiletkenliğin tarihsel gelişimi

Süperiletkenlik ilk kez 1911 yılında Kamerlingh Onnes tarafından, civa üzerinde deneyler yaparken, civanın direncinin 4.19 K de aniden sıfıra düşmesi sonucu keşfedildi. Onnes bu yeni olayı, kusursuz iletkenlik anlamında süperiletkenlik olarak adlandırmıştır.



Şekil 1.1 Civa'nın öz direncinin mutlak sıcaklıkla değişimi (Kittel, çev., 1996).

1933 yılında Meissner ve Ochsenfeld süperiletken malzemeyi manyetik alan içinde soğuttuklarında alanın örnek içerisine girmediğini gözlediler. Bu olay Meissner etkisi olarak bilinir. Ginzburg ve Landau, 1950 yılında normal hal ile süperiletken hal arasındaki farkı bir düzen parametresiyle ortaya koydular. Mikroskobik anlamda süperiletkenliğin teorisini J. Barden, L. Cooper ve J. R. Schrieffer 1957 yılında gerçekleştirdiler ve kısaca bu teori BCS teorisi olarak adlandırıldı.



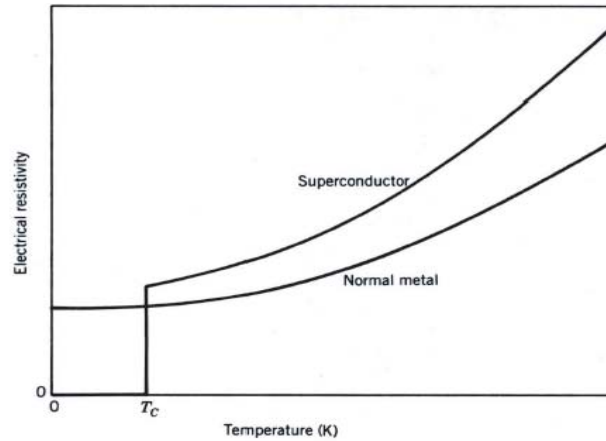
Şekil 1.2 Süperiletkenliğin T_c ' ye göre tarihsel gelişimi.

Yüksek sıcaklık süperiletkenleri ilk önce 1986 yılında J. G. Bednorz ve K. A. Müller tarafından La-Ba-Cu-O sisteminde gözlemlendi. Daha sonra bu konu üzerinde birçok araştırma yapıldı. Kritik geçiş sıcaklığını 40 K'den 52 K'e kadar çıkardılar. 1987 yılında La yerine yitrium konularak süperiletkenlik geçiş sıcaklığı 90 K'nin üzerine çıkarıldı. Bu sıcaklık sıvı azot sıcaklığından (77 K) yüksek olması nedeniyle büyük önem taşır. Daha sonra 1988 yılında Bi-Sr-Ca-Cu-O sisteminde 110 K ve Tl-Ba-Ca-Cu-O sisteminde de 125 K sıcaklığında süperiletkenlik gözlemlendi. 1995'te 138 K T_c 'ye sahip $Hg_{0.8}Tl_{0.2}Ba_2Ca_2Cu_3O_{8.33}$ bileşiği keşfedildi. 2001 yılında Akimutsu ve arkadaşları MgB_2 'nin 39 K'de süperiletken olacağını keşfettiler. Bu keşifle ilk defa metalik bir süperiletkenin 39 K gibi yüksek bir T_c 'ye sahip olduğu ortaya çıkmıştır.

1.2 Kritik Sıcaklık

Bir süperiletkenin direncini kaybettiği sıcaklığa onun süperiletkenliğe geçiş sıcaklığı ya da kritik sıcaklık denir. Bu sıcaklık T_c ile gösterilir ve her metal için farklıdır. Genellikle geçiş sıcaklığı metal çok küçük miktarda safsızlıklar içerdiği için çok duyarlı, yani keskin değildir. Metallerin en belirgin özelliklerinden birisi, sıcaklığın artması ile elektriksel dirençlerinin artmasıdır. Bir metalde akım geçtiği zaman, iletim elektronlarının kristal örgü ile atomik boyutlarda esnek olmayan çarpışmalar sonucu, ısı açığa çıkar. Bu ısının etkisiyle atomların titreşim hareketi yapar denge durumundan saparlar. Termal titreşimler, örgü bozuklukları ve safsızlıklar iletim elektronlarının hareketini bozarak elektriksel dirençte artışa neden olur.

Bazı metal ve alaşımlar sıcaklık iyice düşürüldüğünde elektrik öz direnci birden sıfıra gider. Süperiletkenlik denilen bu durumda kritik sıcaklık civarında örnek normal elektrik direncine sahip bir fazdan sıfır direnç durumunu gösteren süperiletkenlik fazına geçiş yapmaktadır (Taylor, çev., 1996).



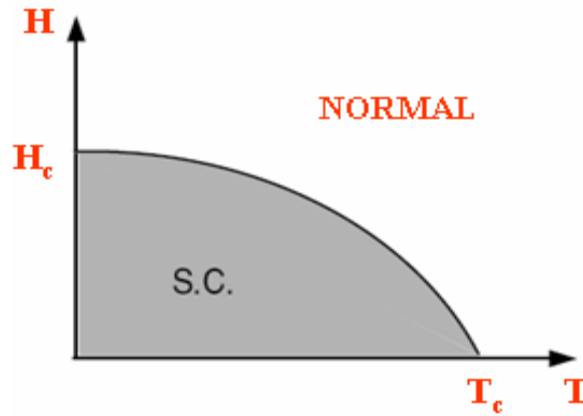
Şekil 1.3 Normal metal ve süperiletkenin direncinin sıcaklığa göre değişimi. (Taylor, çev., 1996).

1.3 Kritik Magnetik Alan (H_c)

Süperiletken durumda malzemeye dış bir manyetik alan uygulandığında, alanın belirli bir değerine kadar malzeme süperiletkenliğini korurken yeteri kadar güçlü bir manyetik alan süperiletkenliği yok edebilir ve normal direnç tekrar ortaya çıkabilir. Süperiletkenliği bozan ve sıcaklığın bir fonksiyonu olan bu alan kritik manyetik alan (H_c) olarak tanımlanır. Bu durum süperiletken malzemenin kritik sıcaklığın üstünde normal direnç, altında sıfır direnç göstermesine benzetilebilir. Kritik manyetik alanın sıcaklığa bağlı değişimi;

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

bağıntısı ile verilmiştir. Kritik manyetik alan sıcaklık kadar malzemenin cinsine de bağlıdır.

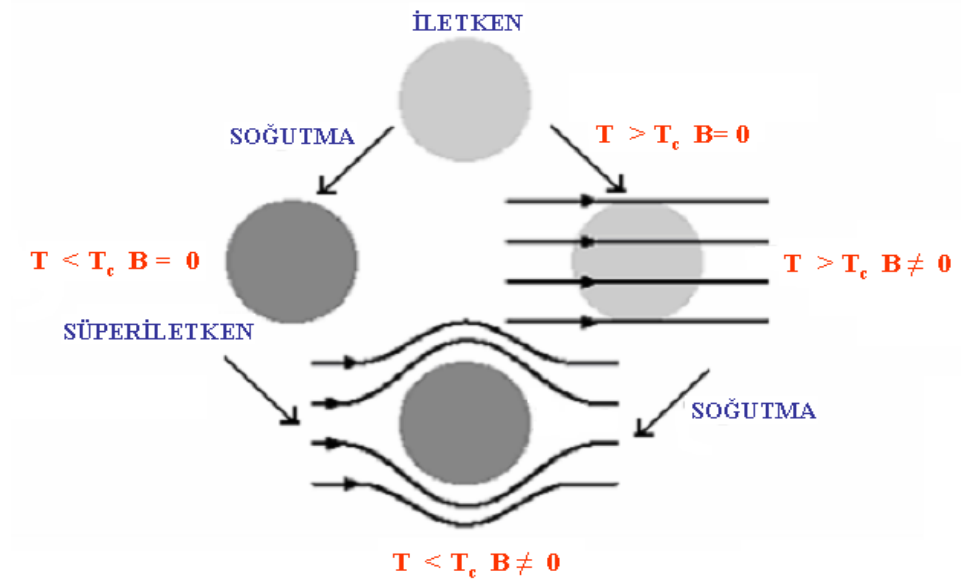


Şekil1.4 Kritik manyetik alanın (H_c)'nin sıcaklıkla değişimi

1.4 Meissner olayı

Meissner ve Oschenfield yaptıkları deneyde, süperiletken bir malzemeye T_c sıcaklığının altında manyetik alan uygulandığında, uygulanan alanın malzemedan dışarılandığını ve malzemenin mükemmel bir diamagnet gibi davrandığını gözlemlemişlerdir. Meissner olayı olarak bilinen bu olay, süperiletken malzemenin içindeki manyetik alanın daima sıfır olacağını söyler ve bu olay sıfır direnç olgusu ile açıklanamaz. Meissner etkisi manyetik duygunluk ölçümleri ile belirlenebilmektedir. Meissner etkisini yaratan Lenz Yasası gereği dış manyetik alan uygulanması sonucu

oluşan yüzey akımlarıdır. Yüzey akımlarının oluşturduğu manyetik alan uygulanan manyetik alana eşit büyüklükte ve zıt yöndedir.



Şekil 1.5 Kritik sıcaklık altında uygulanan manyetik alanın şematik olarak dışarı atılma gösterimi. (Çam, Kış, 2005).

Sıfır direnç ve mükemmel diyamanyetizma özellikleri, süperiletkenler için temel özelliklerdir. Malzemelerdeki süperiletkenlik, bu iki temel özellik ile karakterize edilebilmektedir. Bir süperiletken malzemenin süperiletken özelliği gösterip göstermediği veya hangi sıcaklığın altında süperiletken olduğu, daha çok sıfır direnç özelliğinin kullanıldığı öz direnç-sıcaklık (ρ -T) grafiğinden ve gerçek diyamanyetizma özelliğinin ölçülmesi (M-T veya χ -T grafikleri) ile belirlenmektedir.

1.5 Nüfuz derinliği

Süperiletkenleri tanımlamada kullanılan iki karakteristik uzunluk vardır. Bunlar: London nüfuz derinliği (λ_L) ve koherens (eşuyum) uzunluğudur (ξ). Süperiletkenlerde oluşan yüzey akımları, manyetik alanın maddenin iç noktalarından dışarılanması sonucunu doğurur. Gerçekte bu yüzey akımları sıfır kalınlığa sahip değildir. Tersine bu akımlar yüzeyden maddeye nüfuz ederek, sonlu kalınlıkta bir madde tabakası üzerine dağılırlar. Mükemmel diyamanyetizma özelliğinin, yüzey

akımları sonucunda malzeme içerisinde tamamen korunmasına karşın, manyetik alan bu ince katman içerisinde süzülür. Yüzeyden olan bu uzaklığa “London nüfuz derinliği” denir ve λ_L ile gösterilir. London nüfuz derinliği λ_L , süperiletkenin karakteristik bir uzunluğudur (saf süperiletkenler için $\sim 500 \text{ \AA}$). Yüzeye paralel olarak uygulanan B manyetik alanı, yüzeyden içeri doğru x mesafesine bağlı olarak üstel olarak azalarak nüfuz etmekte sonuçta sıfırlanmaktadır. B(x) yüzeyden içeriye doğru x mesafesindeki manyetik alan olmak üzere;

$$\mathbf{B}_{(x)} = \mathbf{B}_{(0)} \exp\left(-\frac{x}{\lambda}\right) \quad (1.5.1)$$

Nüfuz derinliğinin değeri sabit değildir, sıcaklığa ve malzemenin cinsine bağlıdır. λ_0 , 0 K deki nüfuz derinliği olmak üzere nüfuz derinliği sıcaklıkla

$$\lambda_{(T)} = \lambda_{(0)} \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^4 \right]^{-1/2} \quad (1.5.2)$$

bağıntısına göre değişmektedir.

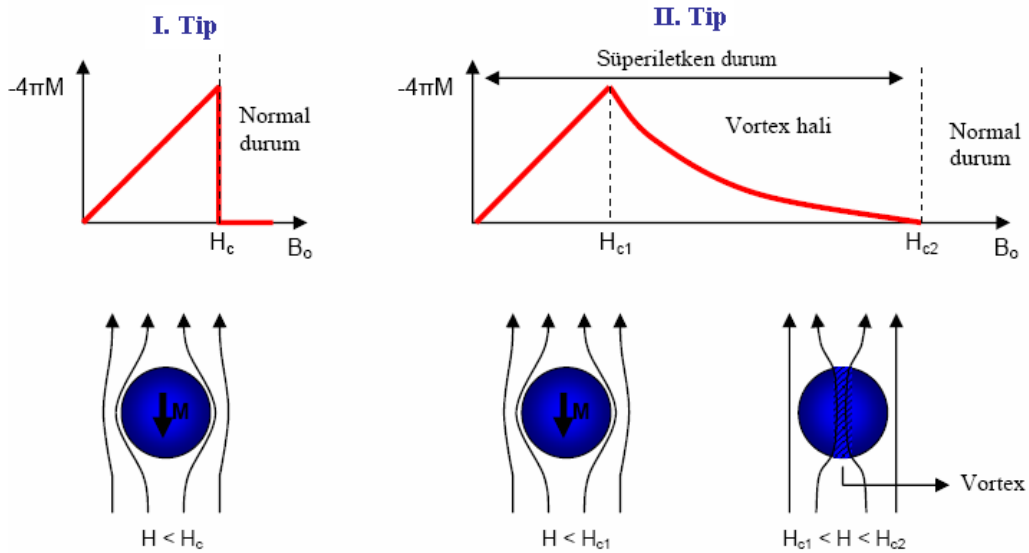
1.6 Koherens uzunluğu (ξ)

Koherens uzunluğu, süperiletken içinde konuma bağlı bir manyetik alan olduğunda elektron yoğunluğunun yaklaşık sabit kaldığı uzunluktur. Ayrıca koherens uzunluğu, üzerinde süperiletkenliğin yaratılabildiği ve yok edilebildiği en küçük boyut olarak da tanımlanabilir. Süperiletken malzemenin eş uyum uzunluğu ne kadar büyükse malzeme o kadar iyi bir süperiletken olarak tanımlanır. Metaldeki safsızlıklar ve kusurlar, normal durumda elektronların ortalama serbest yolunu azaltarak nüfuz derinliğini arttırırken eş uyum uzunluğunu azaltmaktadırlar (λ ve ξ ters orantılıdır).

1.7 I. ve II. Tip Süperiletkenler

1950'li yıllarda A.Abrikosov tarafından süperiletkenler bir manyetik alan içindeki davranışlarına göre I. ve II. tip olmak üzere iki gruba ayrılmıştır. Süperiletkenlik özelliği gösteren Niyobyum (Nb) ve Vanadyum (V) dışında tüm metalik elementler I. tip süperiletkendir. Nb ve V elementleri ve süperiletkenlik özelliği gösteren tüm alaşım ve bileşikler II. tip süperiletkendir. Tüm yüksek sıcaklık süperiletkenleri II. Tip süperiletken sınıfına girerler.

İyi bir I. tip süperiletken H_c kritik manyetik alan değerine kadar tümüyle diyamanyetik olup manyetik alanı dışarlar. H_c ' den büyük bir alan değerinde ise süperiletken durum aniden ve tamamıyla ortadan kalkar. II. tip süperiletkenlerde H_{c1} ve H_{c2} olmak üzere iki tane manyetik alan vardır. H_{c1} ' den büyük bir alan uygulandığında süperiletkenlik ortadan kalkmaz. H_{c1} ' den büyük alanlarda manyetik alan sadece kısmen dışarlanır, fakat örnek elektriksel olarak süperiletken olma özelliğini sürdürür. Sadece oldukça yüksek bir H_{c2} alan değerinden ($\cong 100$ kGauss) sonra dış akı tamamı ile örnek içine girmeye başlar ve süperiletkenlik ortadan kalkar.



Şekil 1.6 I. ve II. tip süperiletkenlerin manyetik alan içindeki davranışları (H_c kritik manyetik alan) (Kış, Çam, 2005).

1.8 Süperiletkenlik Teorileri

1.8.1 London teorisi

Süperiletkenlik için ilk teorik yaklaşım, Fritz ve Heinz London kardeşler tarafından 1935 yılında yayınlanmıştır. Fritz ve Heiny London, I.tip süperiletkenler için ohm yasasını değiştirerek, hem elektiriksel iletkenliği hem Meissner efekti açıklamaya çalışmışlardır. London kardeşler Maxwell denklemlerine ek olarak süperiletkenlerdeki elektromanyetik alanı ifade eden iki yeni denklem ortaya koymuşlardır. Temel çıkış noktası klasik yüklü bir sıvının sürtünmesiz aktığı ve akımın girdapsız olduğudur. London teorisi' ne dayanarak süperiletkenlik konusunda çok önemli şu üç sonuca varılmıştır:

i) Akı süperiletkenden tamamen dışarı çıkmaz, sadece hissedilebilir miktarda yüzeye yakın bir bölgede bulunur. Bu yüzeyden olan uzaklığa “London nüfuz derinliği” denir ve λ_L ile gösterilir.

ii) Nüfuz derinliği sıcaklığa bağlıdır, $\lambda_{(0)}$ mutlak sıfırdaki nüfuz derinliği ise;

$$\lambda_{(T)} = \lambda_{(0)} \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^4 \right]^{-1/2} \quad (1.8.1.1)$$

$$\lambda_{(0)} = \sqrt{\frac{m}{\mu_0 n_s e^2}} \quad (1.8.1.2)$$

olur. Denklem (1.8.1.2)' de görüldüğü gibi, sıcaklık mutlak sıfırdan itibaren arttırılırsa nüfuz derinliği artar. Sıcaklık kritik sıcaklığa eşit olduğunda nüfuz derinliği sonsuz olur. Çünkü, örnek normale dönerek manyetik akıyı içine kabul eder. Böylelikle London teorisi Meissner etkisini açıklar.

iii) Üçüncü sonuç ise yüzey akımıdır. Yüzey akımı, süperiletkenin yüzeyine yakın yerlerde elektrik akımı akısının var olmasıdır. Bu sonuç önemlidir; çünkü yüzey akımı süperiletken içerisindeki manyetik akıyı yok eder.

Ayrıca bir noktadaki akım yoğunluğunu aynı noktadaki vektör potansiyeline bağlayan denklem;

$$\vec{J} = -\frac{c}{4\pi\lambda_L^2} \vec{A} \quad (1.8.1.3)$$

süperiletkenler için ohm yasası denebilir. London teorisi normal ve süperiletken durum arasındaki sınırda ara yüzey enerjisini pozitif olarak açıklar, negatif olmasını açıklayamaz. Böylece London teorisi I.tip süperiletkenlerin davranışını açıklarken II.tip süperiletkenlerin davranışlarını açıklayamaz.

1.8.2 Ginzburg-Landau teorisi

Ginzburg- Landau teorisi, 1950 yılında London teorisine alternatif olarak sunulmuş, süperiletkenler için ilk defa kuantum mekaniksel yaklaşım kullanılmıştır ve bizi ikinci sınıf süperiletkenlerle tanıştırmıştır. Ginzburg-Landau bütün süperiletken elektronları tek bir uzaysal koordinata bağlı olan makroskobik dalga fonksiyonu ile tanımlar. Bunun için bütün süperelektronların tutarlı davranış gösterdiğini varsaymıştır. Kuantum mekaniğinde, süperiletkenlik durumundaki tek elektron $\Psi(r)$ dalga fonksiyonu ile tanımlanır. $\Psi(r)$ düzen parametresine bağlı olarak I. Ginzburg Landau eşitliği ;

$$a\psi + b\psi |\psi|^2 - \frac{1}{4m} (i\hbar\nabla + \frac{2e}{c} A)^2 \psi = 0 \quad (1.8.2.1)$$

Bu denklem Ψ için yazılmış Schrödinger dalga denklemi gibidir.

$$(i\hbar\nabla \psi + \frac{2e}{c} A \psi) n = 0 \quad (1.8.2.2)$$

Aynı biçimde Gibbs Serbest enerjisinin minimize edilmesinden, süper akım yoğunluğu için şu ifade elde edilir.

$$J_s(\vec{r}) = -(iq\hbar/2m)(\psi^* \vec{\nabla} \psi - \psi \vec{\nabla} \psi^*) - (q^2/mc\psi^* \psi \vec{A}) \quad (1.8.2.3)$$

Bu eşitlik de \mathbf{A} vektör potansiyeli için, II.Ginzburg Landau eşitliğidir. I. GL eşitliğinde $\mathbf{A} = 0$ ve $\beta |\Psi|^2 \ll \alpha$ olarak kabul edilirse;

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} = \alpha\psi \quad (1.8.2.4)$$

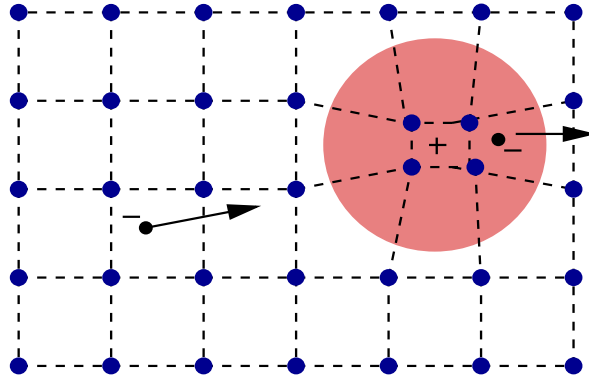
denklemini elde edilir, bu denklemin çözümü; $\exp(ix/\sqrt{\hbar^2/2m\alpha})$ 'dır. Parantez içindeki ifade koherens (eş uyum) uzunluğu (ξ) olarak tanımlanır. London nüfuz derinliğinin koherens uzunluğuna oranı Ginzburg-Landau parametresini (κ) verir.

$$\kappa = \frac{\lambda}{\xi} = \left(\frac{mc}{q\hbar} \cdot \frac{\beta}{2\pi} \right)^{1/2} \quad (1.8.2.5)$$

I. tip süperiletkenlerde $\xi > \lambda$ yani koherens uzunluğu nüfuz derinliğinden büyüktür. II. tip süperiletkenlerde ise $\lambda > \xi$ yani nüfuz derinliği koherens uzunluğundan büyüktür. Bu yüzden II.tip süperiletkenlerde girdaplı hal meydana gelir. Girdap durumu II.tip süperiletkenin H_{c1} ' den H_{c2} ' ye kadar olan bölge boyunca normal ve süperiletken bölgelerden oluşan karışık duruma denir. GL teorisi kritik sıcaklık civarında, örneğin $(T_c - T) \ll T_c$ olduğu durumlarda, geçerlidir. Çünkü bu teori normal durum ile süperiletkenlik durumu arasında meydana gelen ikinci dereceden faz geçişine dayalı bir teoridir. Ayrıca teori T_c 'ye çok yakın sıcaklıklarda da geçerliliğini yitirir.

1.8.3 BCS teorisi

BCS teorisi süperiletkenlik için mikroskobik kuantum mekaniksel bir yaklaşımdır. süperiletkenlik elektronları birbirine çiftler halinde bağlıdır ve Cooper çiftleri olarak bilinirler. Çiftleri bağlayan çekici etkileşim örgü titreşimleri nedeniyle olur. Elektron-örgü-elektron etkileşmesi bir elektronun örgü ile etkileşip onu deforme etmesi ve ikinci elektronun bu örgü deformasyonunu görüp enerjisini azaltacak şekilde durumunu yeniden düzenlemesiyle olur. Buna göre iki elektron örgü deformasyonu ile anlaşılır.



Şekil 1.8.1 iki elektron arasında örgü bozulmasından ortaya çıkan çekici etkileşimin şematik gösterimi.

Elektron örgü elektron etkileşimi gözlenen büyüklükte enerji aralığına yol açar. Kritik alan, ısıl özellikler ve manyetik özelliklerin birçoğu bu enerji aralığının bir sonucudur (özel bazı durumlarda enerji aralığı olmadan süperiletkenlik oluşabilir.). BCS teorisi mükemmel diamagnet ve mükemmel iletken olan I.tip süperiletkenlerin davranışını açıklar. II. tip süperiletkenlerin ise düşük sıcaklığa sahip olanların davranışını açıklarken, yüksek kritik sıcaklığa sahip bazı seramik süperiletken malzemelerin davranışlarını açıklamada yetersizdir.

BÖLÜM İKİ

YÜKSEK SICAKLIK SÜPERİLETKENLERİ

2.1 Yüksek Sıcaklık Süperiletkenlerinin Zamana Bağlı Değişimi

BCS teorisini kullanarak yapılan matematiksel hesaplamalar sonucunda, sıcaklık 30 K değerini geçtiğinde süperiletkenliğin mümkün olmayacağı belirtilmiştir. Bu durum, 17 Nisan 1986 tarihinde J. G. Bednorz ve K. A. Müller tarafından seramik oksit La_2CuO_4 'e Ba, Sr veya Ca gibi safsızlıklar katarak elde ettikleri $(\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x)\text{CuO}_4$ bileşiğinin yaklaşık 30 K'de süperiletken olduğunu keşfettiler. O zamana kadar bilinen en yüksek sıcaklık Nb_3Ge alaşımı için 23,2 K idi. Bu keşif, süperiletkenlerin bir çok alanda kullanılabilmesi ümidini doğurdu. Bu yeni tip süperiletkenler “yüksek sıcaklık süperiletkenleri” olarak adlandırılmıştır. Bu çalışmaları ile J. G. Bednorz ve K. A. Müller, 1987 yılında Nobel fizik ödülünü almışlardır.

1986 yılından önce ve sonra keşfedilen Cu-O düzlemi içermeyen bütün süperiletkenler “alçak sıcaklık süperiletkenleri” (LTSC) olarak adlandırılır. Yüksek sıcaklık süperiletken (HTSC) sistemlerinden görüldüğü gibi yüksek T_c 'li malzemelerin hemen hepsi bakır-oksit tabakası içermektedir. Bu bileşiklerdeki bakır-oksit tabakalarının sayısı ile kritik sıcaklık arasında doğrudan bir ilişki olduğu görülmektedir. Bakır-oksit tabakalarının, yapı periyodik olarak kendini tekrarlayıncaya kadar artırılması T_c 'yi artırır. Bununla birlikte alçak sıcaklık süperiletkenlerin en büyük dezavantajı, kritik sıcaklığın altında tutulması için sıvı helyuma ihtiyaç duymasındır. Sıvı helyum kaynama sıcaklığı çok düşük (4,2 K) ve doğada çok az bulunması nedeniyle elde etmesi zor ve pahalıdır. Bu nedenle düşük sıcaklık süperiletkenler kullanılarak yapılan cihazlar pahalı ve dolayısıyla oldukça lüktür. Bunun yanında, azot havada en bol bulunan gazdır. Kaynama noktası 77,3 K olduğundan dolayı elde edilmesi kolaydır. Bu nedenlerden dolayı, 77,3 K üzerinde süperiletkenlik kritik geçiş sıcaklığına (T_c) sahip yüksek sıcaklık süperiletkenlerin keşfi, süperiletkenleri daha yaygın kullanan başka cihazların geliştirilmesi için çok büyük gelişmedir (Murakami, 1992a; Murakami, 1994). Alçak sıcaklık süperiletkenleri ile yüksek sıcaklık süperiletkenleri arasındaki önemli bir farklılıkta

yüksek sıcaklık süperiletkenlerinin homojen olmamalarıdır. Süperiletken materyaller için serbest gözenek, yüksek yoğunluk, tanecikler arası güçlü bağlantı ve şekillendirilebilir homojen yapı gibi özellikler önemlidir. Yüksek sıcaklık süperiletkenlerinin sıfır direnç ve mükemmel diamanyetik olmalarının yanı sıra bilinen bazı özellikleri şunlardır:

Yüksek sıcaklık süperiletkenleri;

- Üst kritik alanları 100 T' dan daha büyük olan II.tip süperiletkenlerdir.
- Son derece anizotropiktirler, yani yöne bağımlı özelliklere sahiptirler. Bunun en belirgin delili; direncin, bakır-oksijen düzleminde çok küçük, bu düzleme dik doğrultuda ise çok büyük olmasıdır.
- Tanecikli veya seramik yapıdadırlar. Seramik yapıda olmalarından dolayı; esnek olmamak ve kırılabilir olmak gibi uygun olmayan mekanik özelliklere sahiptirler.
- Bakır-oksit tabakalarındaki atomların yerine başka atomların yerleştirilmesi süperiletkenliği bozmakta ve yok etmektedir.
- Akım taşıma kapasiteleri düşüktür. Yüksek sıcaklık süperiletkenleri çeşitli uygulamalarında taneler arası zayıf bağ etkisi (weak-link) aşılması gereken bir engeldir. Zayıf etkileşimli tanelerden dolayı düşük kritik akım yoğunluklarına sahiptirler. Bu engel çeşitli ısıl işlemler uygulanarak aşılmaya çalışılmıştır.

HTSC süperiletkenlerin pratik bir şekilde kullanılabilmesi için, yüksek bir J_c gerekmektedir. Bu yüzden tanecikler arasında güçlü bağlantıların olması önemlidir. Güçlü bağlantı örneklerin daha az boşlukla, safsızlık fazıyla sıklığını ve taneciklerin istenilen oryantasyonunu gerektirir (Horvuchı ve diğer 1998).

Günümüzde yüksek-sıcaklık süperiletkenlerinin teknolojiye kullanılabilir hale getirilmesi için birçok yeni çalışmalar yapılmaktadır. Malzemelerin mekanik performansının ve süperiletkenlik özelliklerinin iyileştirilmesinde, özellikle malzeme üretim aşamasında; katı hal toz, tüp içinde toz, eritme-yönlendirme-büyütme ve ince film üretim tekniği gibi birçok yeni yöntem geliştirildi ve kullanıldı. Değişik çalışma grupları bu yöntemlerle üretilen yüksek-sıcaklık süperiletken malzemelerine; Au, Ni, Ag, Fe, Gd, Yb, Zn, Co gibi farklı metalik element katkılama, kimileri de bu elementleri ısıl veya elektro-difüzyon yoluyla katkılama yapmaktadırlar. Bazı

araştırmacılar süperiletken bileşiği oluşturan metalik elementlerin stokiyometrisinde, bazıları da malzemenin üretimi aşamasındaki ısıl işlemlerde ve üretim şartlarında (ortam basıncı ve gaz cinsi gibi) değişiklik yaparak süperiletkenliğin gelişimine katkıda bulunmaktadır (Öztürk, 2005).

2.2 BSCCO YAPISI

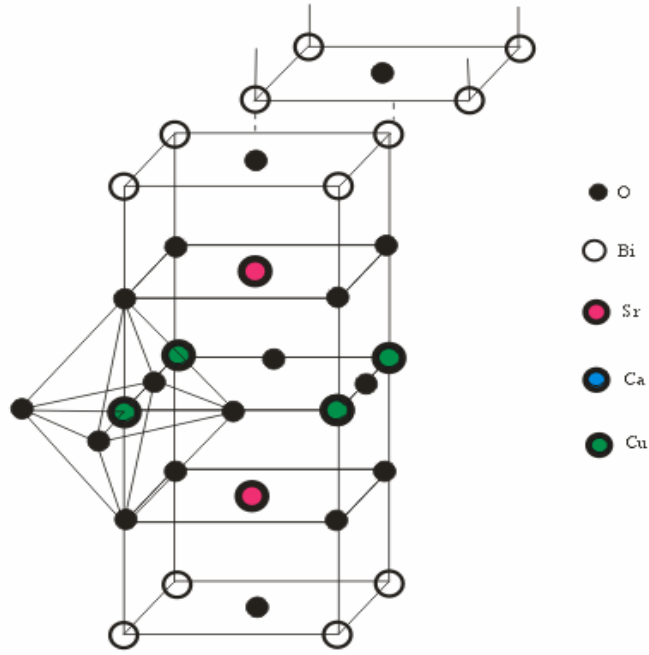
2.2.1 $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+y}$ Sisteminin Kristal Yapısı

Bi-Sr-Ca-Cu-O (BSCCO) sistemlerinde süperiletkenlik Maeda ve arkadaşları tarafında 1988 yılında keşfedilmiştir. BSCCO sistemlerinde, $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+y}$ genel formülü ile elde edilebilen üç faz mevcuttur. Genel denklemde n, bir birim hücrede bulunan Cu-O tabakalarının sayısını vermektedir (Ekicibil, 2005). Süperiletken geçiş sıcaklığı CuO_2 tabakasının sayısının artmasıyla artmaktadır fakat $n=3$ den fazla olduğunda ise azalmaktadır.

2.2.2 $Bi_2Sr_2CuO_6$ ($n=1$) bileşiğinin kristal yapısı

İlk kez Tarascon ve arkadaşları tarafından bulunan $Bi_2Sr_2CuO_6$ (2201) örneğinde bir Cu-O, iki Sr-O ve iki Bi-O düzlemi vardır. Ca düzlemi yoktur. şekil 2..1'de görüldüğü gibi Bi-O düzlemi tabanda, Cu-O düzlemi merkezde bulunmaktadır. Sr-O düzlemi ise Bi-O ile Cu-O düzlemi arasında yer almaktadır (Tarascon ve arkadaşları 1988).

Bu fazın birim hücreleri orijine göre ($1/2 \ 1/2 \ z$) kayma şeklinde istiflenmektedir. Bu istiflenmede bir düzlemin Bi atomu sıradaki ardışık oksijen atomunun aşağısında yer alır. Cu atomunun oksijen atomuna göre koordinasyonu oktahedraldir (Boğaz, 2006).

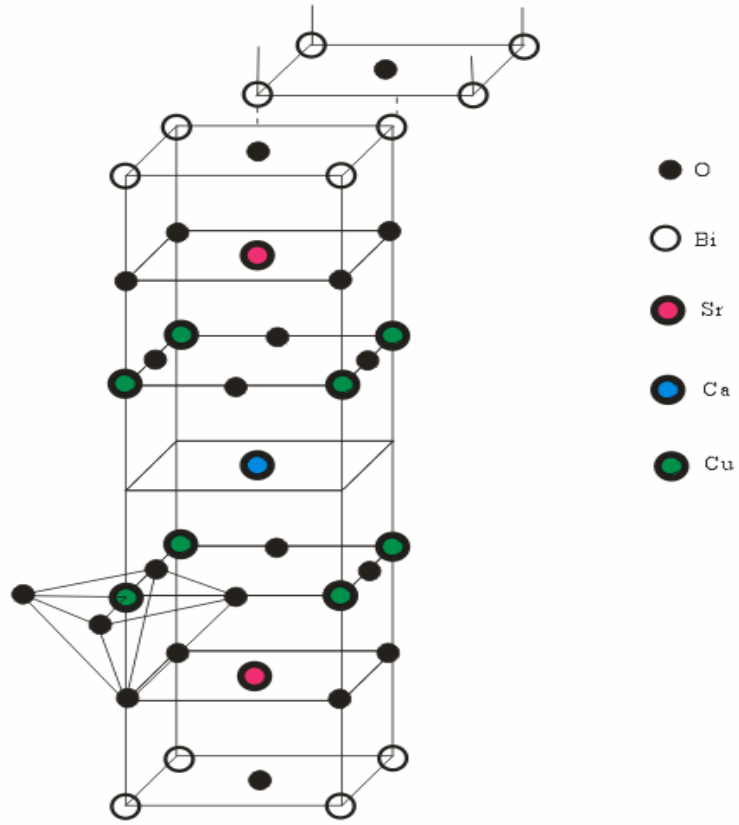


Şekil 2.1 Bi-2201 fazının kristal yapısı (Boğaz , 2006).

2.2.3 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ ($n=2$) bileşiğinin kristal yapısı

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ bileşiği $\text{Bi}_2 \text{Sr}_2 \text{Ca}_{n-1} \text{Cu}_n \text{O}_{2n+4}$ genel serisinde $n = 2$ değerine göre oluşan ve alçak sıcaklık fazı olarak da (2212) adlandırılan bir bileşiktir. Maeda ve arkadaşları (Maeda, 1988), (2201) fazını oluşturan üçlüye kalsiyum (Ca) ilave ederek (2212) fazının kritik sıcaklığını 85 K olarak buldular .

Şekil 2.2 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ bileşiğinin kristal yapısını göstermektedir. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ bileşiğini oluşturan kristalin birim hücresinde, Bi-O düzlemleri arasında Sr-O düzlemleri ve ortada Cu-O düzlemi yer alır ve Cu-O düzleminin merkezinde Ca düzlemi vardır. Orijiine göre $(1/2 \ 1/2 \ z)$ kaymasıyla istiflenmiştir. Bu bileşikteki Cu atomlarının her biri, beş komşu oksijen atomu ile kare tabanlı piramit şeklinde bir bağ yapmaktadır. Kristalin birim hücresinde, paylaşılma dikkate alındıktan sonra, toplam on beş adet atom vardır.

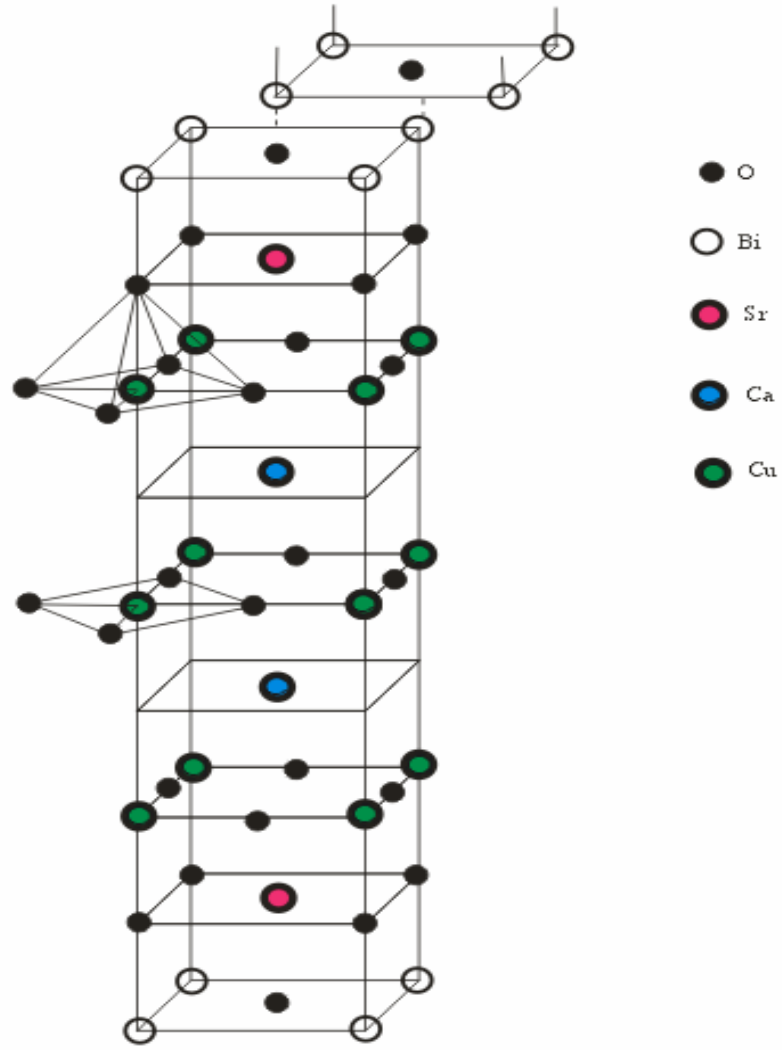


Şekil 2.2. Bi-2212 fazının kristal yapısı (Boğaz, 2006).

2.2.4. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($n=3$) bileşiğinin kristal yapısı

$n = 3$ için $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$ (Bi-2223) bileşiğinin kristal yapısı c eksenini boyunca üç Cu-O, iki Ca düzlemi bulunmaktadır. (2212) kristal yapısına ilave olarak; bir Ca ve bir Cu-O düzlemi gelmesi, c eksenini 37.100 \AA 'a kadar yükseltmiştir (Yılmazlar, 2002).

Sr-O düzlemleri ile kenarlarında O bulunmayan Ca düzlemleri arasında yer alan Cu atomları ise atomu oksijen atomlarıyla iki koordinasyona sahiptir. Oluşan yapılardan biri Cu atomunun dört oksijen atomuyla bağlanarak oluşturduğu dörtgen yapıdır ve diğer yapı ise Cu atomunun beş oksijen atomuyla düzenlenmiş piramidal yapısıdır. Örgü parametreleri $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $a = 5.400 \text{ \AA}$, $b = 5,408 \text{ \AA}$ ve $c = 37,000 \text{ \AA}$ 'dur. Şekil 2.3' te 2223 fazının kristal yapısı verilmektedir.



Şekil 2.3 Bi-2223 fazının kristal yapısı (Boğaz, 2006).

BÖLÜM ÜÇ

DENEYSEL YÖNTEM

3.1 Örneklerin Hazırlama Basamakları

3.1.1 Örneklerin Hazırlanması

$\text{Bi}_{1,7}\text{Pb}_{0,2}\text{Sb}_{0,1}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ süperiletken seramik örnekleri katıhal reaksiyon yöntemi ile % 99,99 saflıkta; Bi_2O_3 , PbO , Sb_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 , CuO tozları molar oranlarda karıştırılarak hazırlandı. Örneğin üretiminde başlangıç maddeleri olarak kullanılan, formülü oluşturan malzemelerin, oksit ve karbonat bileşikleri olan tozlar ve bazı özellikleri Tablo 3.1’de verilmektedir.

Tablo 3.1 Örneğin hazırlanmasında kullanılan malzemelerin bazı özellikleri.

Bileşik	Saflık Derecesi (%) Aldrich Chem. Co.	Molekül Ağırlığı (g)	Erime Sıcaklığı (°C)	Yoğunluk g/cm ³	Renk
Bi_2O_3	99,990	465,959	825	8,90	Açık sarı
PbO	99,900+	223,199	888	9,53	Turuncu
Sb_2O_3	99,990	291,518	655	5,58	Beyaz
SrCO_3	99,900+	147,630	1497	3,70	Beyaz
CaCO_3	99,995+	100,090	800	2,93	Beyaz
CuO	99,995+	79,545	1336	6,32	Siyah

Tablo 3.1’de verilen toz bileşiklerin miktarları aşağıdaki kimyasal reaksiyon denklemleri ile hesaplandı.



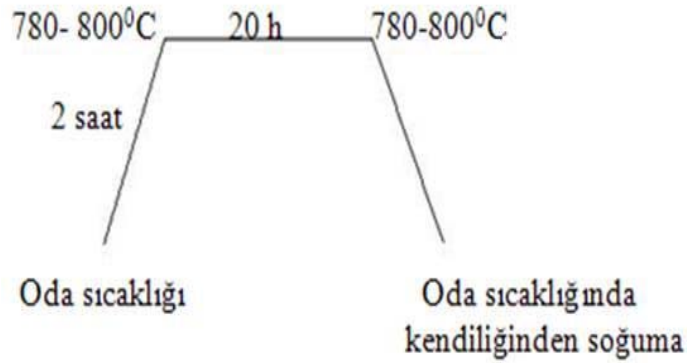
Yukarıdaki eşitliklere uygun olacak şekilde Bi_2O_3 , PbO , Sb_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 , CuO başlangıç tozları 0,0001 g duyarlılığa sahip Scaltec SBA 31 marka dijital terazide tartıldı. Tartılan tozlar, homojenliği sağlamak için bir agat havan içerisinde

öğütülerek kalsinasyon işlemine hazır hale getirildi. Isıl işlemler, alümina potalar kullanılarak Nabertherm L3/SH marka fırın içerisinde ve hava ortamında yapıldı.

3.1.2 Kalsinasyon

Kalsinasyon, toz karışımın ilk ısıl-kimyasal işlemini oluşturmaktadır. Kalsinasyon işlemi yardımıyla toz karışımın içerisindeki karbondioksitlerin ve yabancı maddelerin sıcaklıkla ayrışması sağlanır.

Toz karışım, homojenliği sağlamak için agat havanda yaklaşık bir saat iyice öğütüldükten sonra alümina kaplara konularak 780°C ' de 20 saat Nabertherm marka fırında kalsine edildi. Toz karışıma tekrar ara öğütme yapılarak Bu defa 800°C 'de 20 saat kalsine edildi. İşlem bittikten sonra karışım fırın içerisinde kendiliğinden soğumaya bırakıldı. Kalsinasyon işlemleri sonucunda karışımın siyaha yakın bir renk aldığı gözlemlendi.



Şekil 3.1 780°C ve 800°C 'de 20 h süreyle kalsinasyon işlemi süreci.

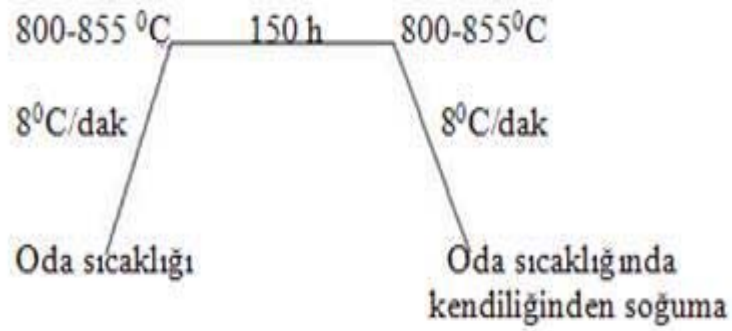
3.1.3 Presleme

II. kalsinasyondan sonra son kez öğütülerek homojen hale getirilen tozlar Graseby Specac marka presleme aleti kullanılarak $450\text{-}500\text{ MPa}$ 'lık basınç altında disk şeklinde pelletler haline getirildi. 16 tane tablet (pellet) elde edildi.

3.1.4 Sinterizasyon

Sinterleme işlemi; süperiletken fazı elde etmek, bileşiği oluşturan atomlar arasındaki bağları kuvvetlendirmek ve kristal kusurları ortadan kaldırmak için yapılmaktadır. Sinterlemenin bir başka amacı da malzemenin daha yoğun hale gelmesini sağlamaktır.

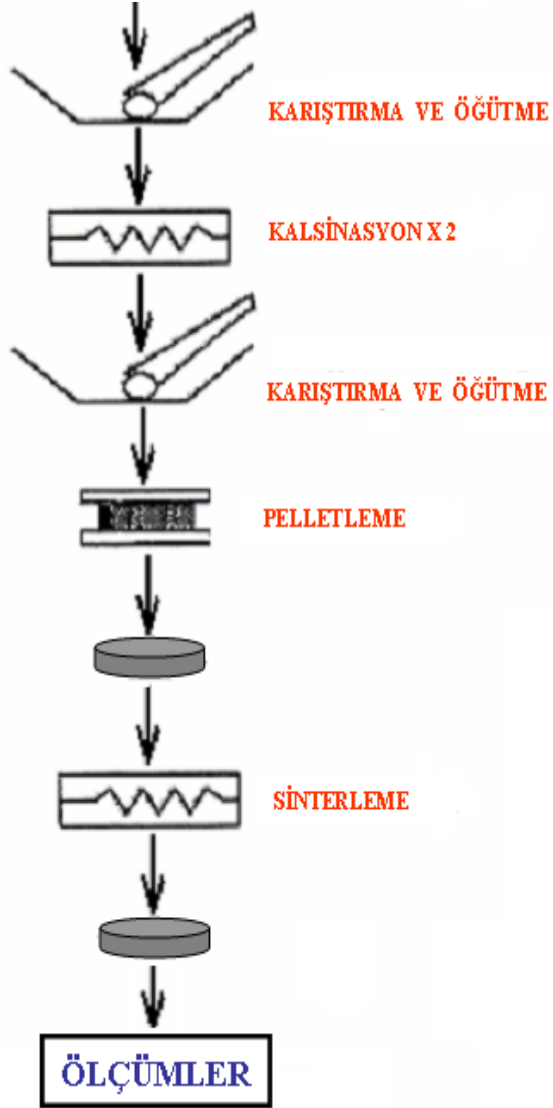
Malzememiz 800°C, 820°C, 840°C, 845°C, 855°C'de, belirtilen sıcaklıklara 2 saat sürede ulaşacak, 150 saat boyunca bu sıcaklıkta kalacak şekilde sinterlemek için Protherm marka fırına verildi. Isıl işlem sonucunda fırında kendiliğinden soğumaya bırakıldı. Hazırlanan örnekler sinterleme sıcaklığına göre sırayla A, B, C, D, E olarak adlandırıldı.



Şekil 3.2 $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.2}\text{Sb}_{0.1}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ için 800-855°C arasında farklı sıcaklıklarda sinterleme programı.

Malzemelerin üretiminde kullanılan yöntemin işlem sırası aşağıdaki şekilde gösterilmiştir.

$\text{Bi}_2\text{O}_3, \text{PbO}, \text{Sb}_2\text{O}_3, \text{SrCO}_3, \text{CaCO}_3, \text{CuO}$



Şekil 3.3 BPSCCO malzemesini üretmek için uygulanan katıhal reaksiyon yöntemi basamakları.

BÖLÜM DÖRT

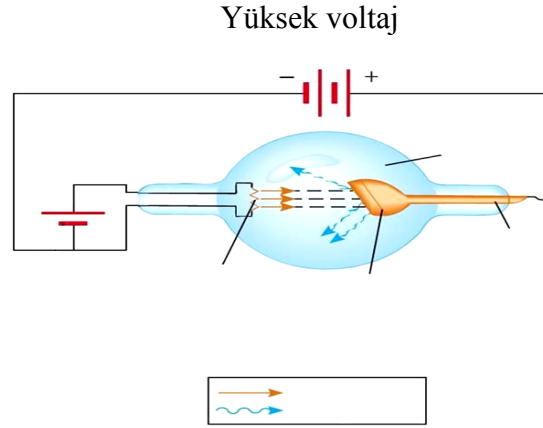
X-IŞINLARI

4.1 X ışını kırınımı

Wilhelm Conrad Röntgen, Crookes tüpü adı verilen içi boş bir cam tüpün içine yerleştirilen iki elektrottan (anot ve katot) oluşan bir deney düzeneği ile çalışıyordu. Katottan kopan elektronlar anoda ulaşmadan cama çarparak, floresan adı verilen ışık parlamaları meydana getirmekteydi. 8 Kasım 1895 günü deneyi biraz değiştirip tüpü siyah bir karton ile kapladı ve ışık geçirgenliğini anlayabilmek için odayı karartıp deneyi tekrarladı. Deney tüpünden 2 metre uzaklıkta baryum-platinocyanite sarılı olan kağıtta bir parlama fark etti. Katodik ışınların havada ancak birkaç santimetre ilerleyebildiğini bildiğinden, odanın karşı köşesinde gördüğü parlaklık onu şaşırtmıştı. Deneyleri defalarca tekrarladıktan sonra, bilmediği yeni bir ışın ile karşı karşıya olduğuna inanmaya başladı. Bunu mat yüzeylerden geçebilen yeni bir ışın olarak tanımladı ve bu ışınların doğasını bilmediği için onlara “ X-ışınları ” adını verdi (Özyetiş, 2005).

4.2 X-Işınlarının Oluşumu

Röntgen tüpünde ısıtılan katottan salınan elektronlar, katot ile anot arasındaki yüksek elektrik alanında ivmelendirilirler. Anoda ulaşan elektronlar, anot materyalinde frenlenirler ve bu sırada enerjilerini Röntgen ışınması (x-ışınması) şeklinde salarlar. Elektronlar anoda çarpınca enerjilerinin % 98-99 kadarını ısı enerjisine, % 1-2 kadarını X-ışınlarına dönüştür.

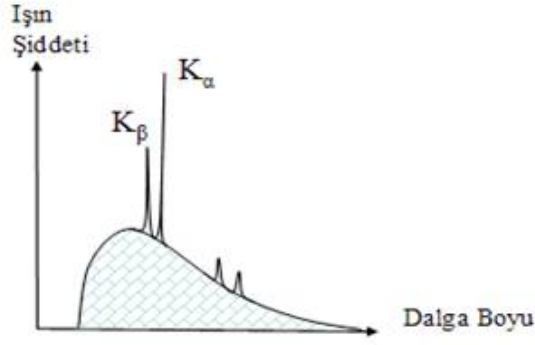


Elektronlar enerjilerini anot ile katot arasında uygulanan yüksek voltajdan alırlar. Oluşan X-ışınlarının dalga boyu ve şiddeti, anot ile katot arasında uygulanan voltajın büyüklüğüne bağlıdır.

X-ışınları sürekli ve kesikli olacak şekilde ortaya çıkar. Anoda çarpan elektronlar enerjilerini çok sayıda çarpışma sonunda bitirirlerse çok farklı dalga boylarında X-ışınlarının oluştuğu görülür. Bu ışınlara sürekli X-ışınları denir, bir çok dalga boyunu içinde barındırdığı için Beyaz X-ışınları olarak da adlandırılır (Kuzucu, 2004).

$$E = eV = \frac{hc}{\lambda_1} + \frac{hc}{\lambda_2} + \frac{hc}{\lambda_3} + \dots \quad (4.2.1)$$

Karakteristik (kesikli) X-ışınları ise metal atomlarının iç tabakalarından sökülen elektronların yerini, üst tabakalardaki elektronların doldurması sonucu yayınlanan fotonlardır. Şekil 4.2'de K_α ve K_β çizgileri moniplen atomunun karakteristik X ışını çizgileri, geri kalanı ise sürekli X-ışını spektrumunu göstermektedir. Karakteristik X-ışınları α , β , γ ve δ gibi bir seri olarak adlandırılırlar. Karakteristik X-ışınının oluşabilmesi için en içteki kabukta elektron boşluklarının olması ve bu boşluklara elektron geçişlerinin olması önemlidir (Kolsuz, 2004).



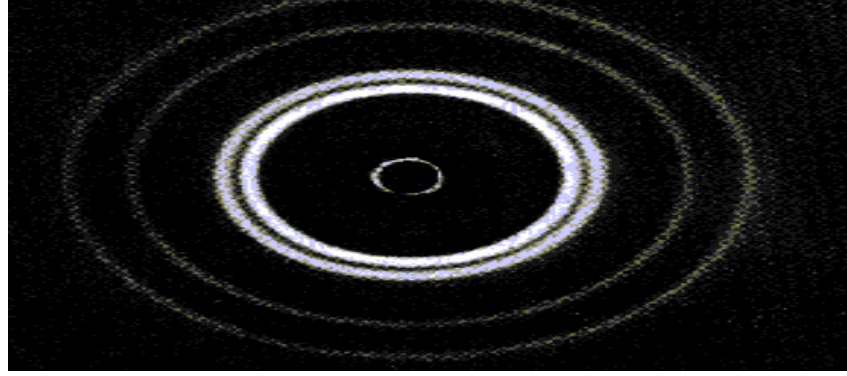
Şekil 4. 2 sürekli ve kesikli X-ışınları

4.3. X-ışınlarının Bir Kristalde Kırınımı

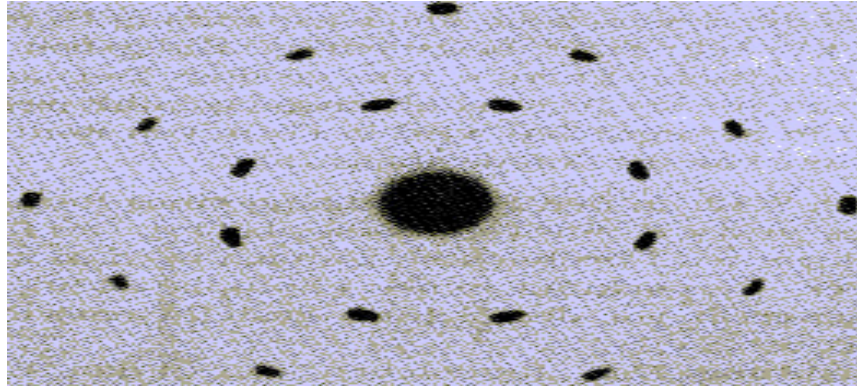
X-ışınlarının bir kristalden kırınımı ilk olarak Max Von Laue tarafından keşfedilmiştir. Bu keşfin iki önemli sonucu olmuştur. Birincisi, X-ışınlarının dalga karakterinde olduğunu ispatladı. İkincisi de, maddelerin kristal yapılarını incelemek için yeni bir yöntem bulmuş oldu.

Bir X-ışını demetinin bir kristal ağ içerisinden geçirilmesi durumunda, atomların her biri bir kırınım merkezi oluşturur. Kristalden geçen ışınlar fotoğraf plağı üzerine düşürülürse, bu durumda kristal yapıya özgü ve X-ışınlarının dalga boylarına bağlı karakteristik bir kırınım deseni oluşur.

Laue kırınım desenlerinden yararlanarak maddenin yapısı hakkında önemli bilgiler elde edilebilir. Dalgaboyları bilinen X-ışınları kristalografisinde kullanıldığı gibi, yapısı bilinen bir kristalin yardımıyla X-ışınlarının niteliklerini belirlemek mümkün olur.



Şekil 4. 3 Farklı atom tabakalarından kırınımına uğrayan ışınların kırınım deseni.



Şekil 4. 4 Düzgün atom tabakalarında oluşan simetrik X-ışını kırınım deseni.

4.4. Bragg Yansıması

Kristal yapıya sahip bir numune üzerine gönderilen elektromanyetik dalganın bu numune ile etkileşip kırınımına uğraması için dalga boyunun atomlar arası uzaklık mertebesinde olması gerekir. Belli bir kristal yapıya sahip olan numunelerde, kırınımına uğrayan dalgalar ancak belli doğrultularda yapıcı girişim yaparlar ve bu doğrultularda maksimumlar gözlenir. Bu doğrultuların dışında kırınımına uğrayan dalgalar birbirleriyle yıkıcı girişim yaparlar ve gözlemlenemezler. Kırınımına uğrayan dalgaların hangi doğrultularda yapıcı girişim yapacakları Bragg Yasası ile belirlenir.

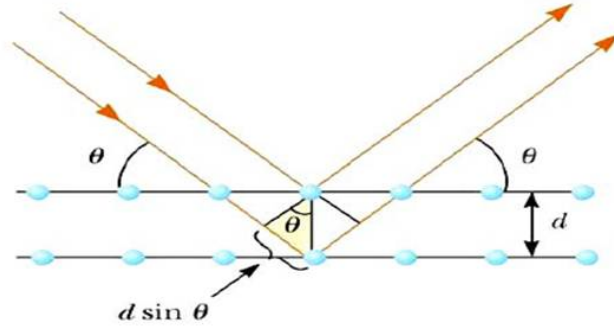
Bragg yasası, farklı iki paralel düzlemden kırınımına uğrayan dalgaların, yapıcı girişim yapabilmeleri için, aralarındaki optik yol farkının dalgaboyunun tam katları olması gerektiğini söyler.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (4.1)$$

d: Düzlemler arası mesafe

n: Kırınım mertebesi (n: 1,2,3, ...)

λ : X ışınının dalgaboyu



Şekil 4. 5 X-ışınlarının bir düzlemden yansımaları

Bragg yasasının gerçekleşmesi için dalgaboyunun $2d$ ' den küçük olması gerekir. Görünen ışık kullanılamamasının nedeni budur.

X-ışınları kırınımı yöntemiyle kristal ve molekül yapı analizi, çok sayıda Bragg yansımalarının şiddetinin ölçümünü gerektirir. Çünkü, bir kristalin yapısı, ölçülen Bragg yansımalarından dolayı bir şekilde belirlenir.

4.5 X-ışınlarının Özellikleri:

- X-ışınlarının dalga boyları ($0,1\text{Å} - 100\text{Å}$) aralığındadır.
- Enerjileri dolayısıyla girginlikleri çok büyük elektromanyetik dalgalardır.
- Diğer elektromanyetik dalgalar gibi elektrik ve manyetik alanlardan etkilenmezler.
- Saydam olmayan cisimlerden de geçebilirler.

- Canlı hücrelerde mutasyona ve doku yapısının bozulmasına sebep olurlar.
- Görünür bölgedeki ışınlar gibi doğrusal olarak yayılırlar.
- Kırınım, girişim ve kutuplanma gibi özellikleri vardır.

4.6 X-Işını Kırınım Çalışmaları

4.6.1 X-ışını Kırınım Desenleri

Üretilen malzemenin karakterini anlamının en iyi yollarından birisi x-ışını kırınım desenlerinin incelenmesidir. Bu desenlerden yararlanılarak, malzemenin kristal yapısı, örgü parametreleri, Miller indisleri hakkında bilgi edinilebilir.

Dalgaboyu bilinen x-ışınları ile kristallerin yapısı incelenebilir. λ dalgaboylu ışın kullanılarak bir kristalin örgü aralığının belirlenmesi işlemine difraksiyon denir. Oluşan kırınım deseni incelendiğinde kristalin yapısı hakkında bilgi edinilebilir.

λ ya da θ ' nın değiştirilmesi ile x-ışını kırınım koşulu sağlanabilir. Bu üç yolla yapılabilir. Bunlar Laue, döner kristal yöntemi, toz yöntemidir.

Bizim analizlerimizde de kullanılan toz yönteminde incelenecek örnek toz haline getirilir. Toz yönteminin üstünlüğü büyük ve kaliteli kristallere ihtiyaç duymamasıdır. Çünkü doğada büyük kristaller çok az bulunur ve böyle bir kristalin elde edilmesi çok zordur. Bu yüzden yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Özellikle katı cisimlerin yapı analizinde bu yöntem kullanılır. Toz haline getirilen örnek cam bir levha üzerindeki boşluğa bastırılarak yerleştirilir. Hazırlanan cam difraktometrenin tutucusuna takılır. Tutucu kendi eksenini etrafında döndürülebilmektedir. Tüp içindeki tozun monokristalleri tamamen düzensiz yönlenmiştir. Dalgaboyu belli x-ışınları örnek üzerine düşürüldüğünde, kırınım koşulu sağlayan ışınlar kırınıma uğrar. Kırınıma uğrayan ışınları belirleyebilmek ve şiddetlerini ölçebilmek için, örnek θ kadar döndürüldüğünde dedektör 2θ kadar

döndürülmelidir. Dedektöre gelen x-ışınları dedektör içindeki gazları iyonlaştırarak devreden akım geçmesine neden olur. X-ışın şiddetine bağlı olarak devreden geçen akımda değişir. Dedektör sabit bir hızla döndürülür ve x-ışını demetinin şiddeti ölçülerek 2θ ya bağlı bir grafik elde edilir. Grafikte oluşan piklerin hangi açı değerlerine karşılık geldiği bulunur. λ dalgaboyu değerleri bilindiği için, bu açı değerlerine karşılık gelen d mesafeleri bulunabilir. Uygun bir katalog yardımıyla bu d mesafelerinin hangi mineral ya da minerallere ait olduğu saptanır. Böylece incelenilen maddenin yapısı analiz edilmiş olur.

BÖLÜM BEŞ

DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

5.1 XRD ölçüm sonuçları;

Bileşiminiz içindeki süperiletken ve safsızlık fazlarını belirlemek için x-ışını toz kırınım desenini elde ettik. Örneklerimize ait XRD desenleri, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Malzeme Araştırma Laboratuvarlarında, Philips X'pert Pro difraktometresinde CuK_α radyasyonu kullanılarak $3^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$ arasında incelendi.

Her bir örnek $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.2}\text{Sb}_{0.1}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ için toz XRD desenleri şekil 5.2, 5.3, 5.4, 5.5, 5.6'de gösterilmiştir. Tüm örneklerde; yüksek sıcaklık (2223), alçak sıcaklık (2212) fazları, az miktarda Ca_2PbO_4 , CuO fazları gözlenmektedir. Tüm örneklerin XRD desenleri yaklaşık olarak benzerdir ancak pik şiddetleri değişmektedir. Yine BSCCO sisteminin karakteristik pikleri olan alçak- T_c L(002) $5,6^\circ \leq 2\theta \leq 6^\circ$ 'de ve yüksek- T_c H(002) pikleri $3,2^\circ \leq 2\theta \leq 3,6^\circ$ 'de tüm örneklerde gözlenmiştir. E örneği hariç örneklerin tümünde en şiddetli pik L(115) ve H(0010) pikidir. Bu piklerin şiddeti sinterleme sıcaklığı arttıkça artmakta ancak 855°C 'de sinterlenen (E) örnekte azalmaktadır. E örneğinde en şiddetli pik L(0010)'dur. CuO tüm örneklerde şiddetli bir piktir.

Bu kırınım deseninde ℓ çift sayı olmak üzere (00 ℓ) ve ℓ tek sayı olmak üzere (11 ℓ) karakteristik piklerinin görülmesi, örneğin tetragonal birim hücreye sahip olduğunu vurgular (Yılmazlar, 2002). Bu pikler XRD deseninde çoğunluktadır. Bu durum c eksenine yönelimin olduğunu gösterir. SEM fotoğraflarından da bu yönelimi görmek mümkündür. Ayrıca tüm örneklerde $2\theta \approx 43.7^\circ$ 'de bilinmeyen bir pik gözlenmiştir.

XRD desenlerinde istenmeyen bir pik olan ve yaklaşık $2\theta \approx 17,8^\circ$ ortaya çıkan 2212 fazının oluşumunu hızlandıran, Ca_2PbO_4 fazının pik şiddeti sinterleme sıcaklığı arttıkça azalmakta (2223) fazının maksimum olduğu 845°C 'de minimum olmakta ancak 855°C 'de pik aniden çok şiddetlenmektedir.

Y.C. Guo ve arkadaşları, (2000) Ca_2PbO_4 'ün $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}/\text{Ag}$ süperiletken kompozitlerin elektriksel özellikleri ve faz durumları üzerine etkisini araştırmak için yaptıkları çalışmada süperiletken bileşik 820°C - 841°C sıcaklık aralığında ve 15-60 saat zaman aralığında sinterlenmiştir.

Sonuçta BSCCO süperiletken örnekler uzun süre ve yüksek sıcaklıkta sinterlendiğinde XRD deseninde Ca_2PbO_4 fazına ait piklerin şiddeti azalmıştır. Bu durum bizim çalışmamızla uyumludur. 832°C ve 841°C 50 saat sinterlenen iki örneğin Bi 2223'ün hacim fraksiyonu karşılaştırıldığında sıcaklığın sadece 9°C artmasıyla 2223 miktarının 2.4 kat arttığı gözlenmiştir. 841°C 'de sinterlenen 110 saat' te 832°C ' de sinterlenen 250 saatte maximum değerde 2223'e sahiptir. Yine bizim çalışmamıza benzer olarak BPSCCO süperiletken bileşiğinde sinterleme işlemlerinden sonra Ca_2PbO_4 pikinin nerdeyse kaybolduğu gözlenmiştir (Baltaş, 2006).

XRD kırınım deseninde piklerin tabanlarında genişlemeler yani çatallaşmalar olmaktadır. Bu bize kristalde yapıda kusurlarının olduğunu gösterir. Yılmazlar 1997 yılında ürettikleri BSCCO örneğinin kırınım desenini yorumunda bu konuya işaret etmiştir.

Örneklerin XRD spektrumundan belirgin piklerin şiddetlerini kullanarak yüksek- T_c (2223) fazı ve alçak- T_c (2212) fazının hacim kesri hesaplanmıştır.

Sırasıyla yüksek- T_c ve alçak- T_c fazının hacim kesri

$$\text{Bi} - (2223)\% = \frac{\sum I(2223)}{\sum I(2223) + I(2212)} \times 100 \quad (5.1.1)$$

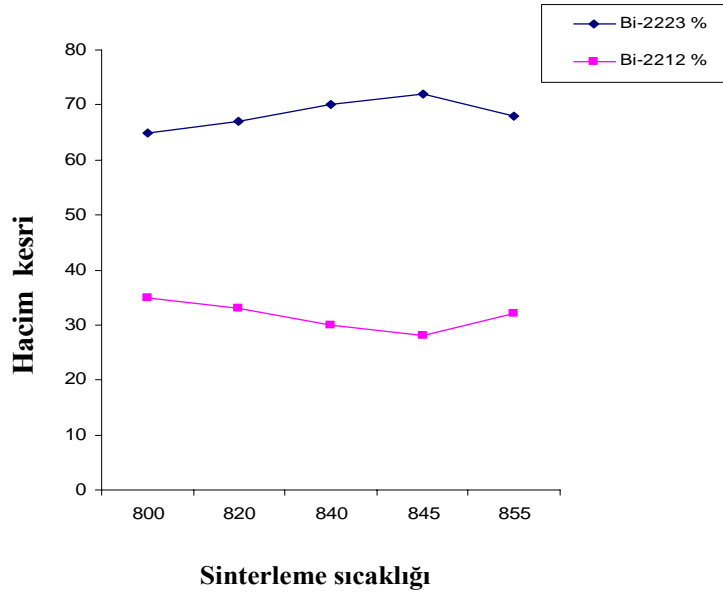
$$\text{Bi} - (2212)\% = \frac{\sum I(2212)}{\sum I(2223) + I(2212)} \times 100 \quad (5.1.2)$$

bağıntıları kullanılarak hesaplanmıştır (Saleh ve arkadaşları., 2006). Burada I(2223) ve I(2212) sırasıyla yüksek- T_c ve alçak- T_c piklerinin şiddetleridir. Tablo 5.1' de hesaplanan veriler belirtilmiştir. Şekil 5.1' de ise grafiksel olarak ifade edilmiştir.

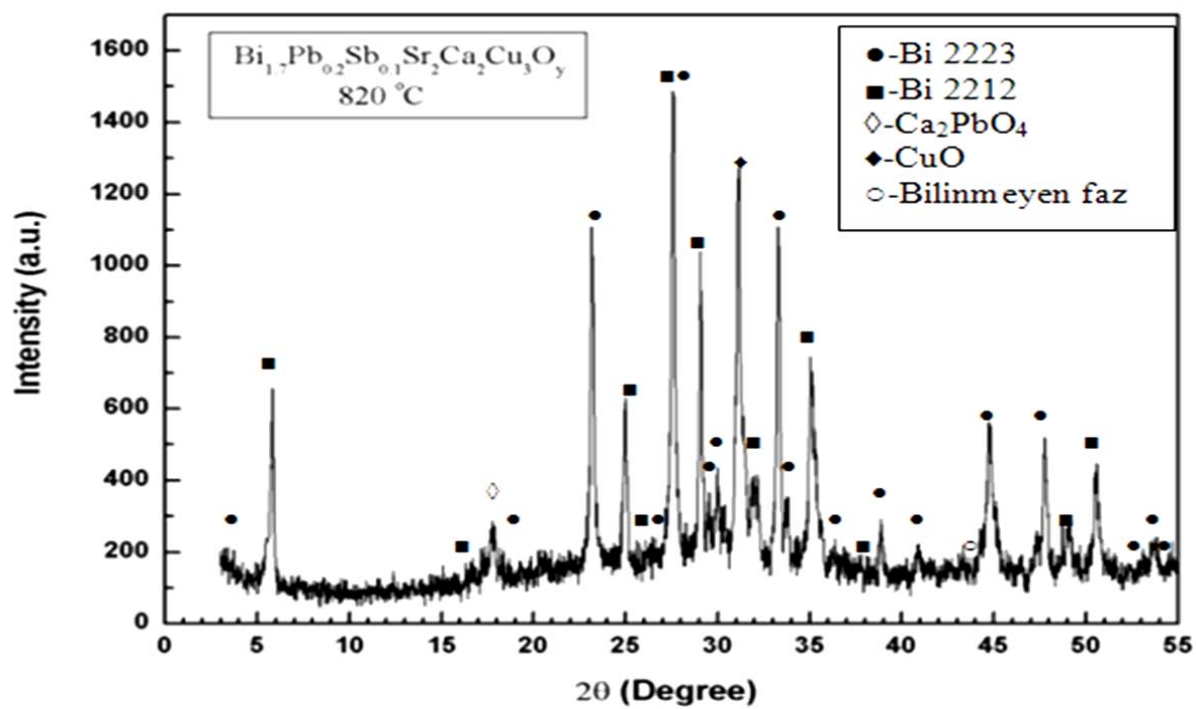
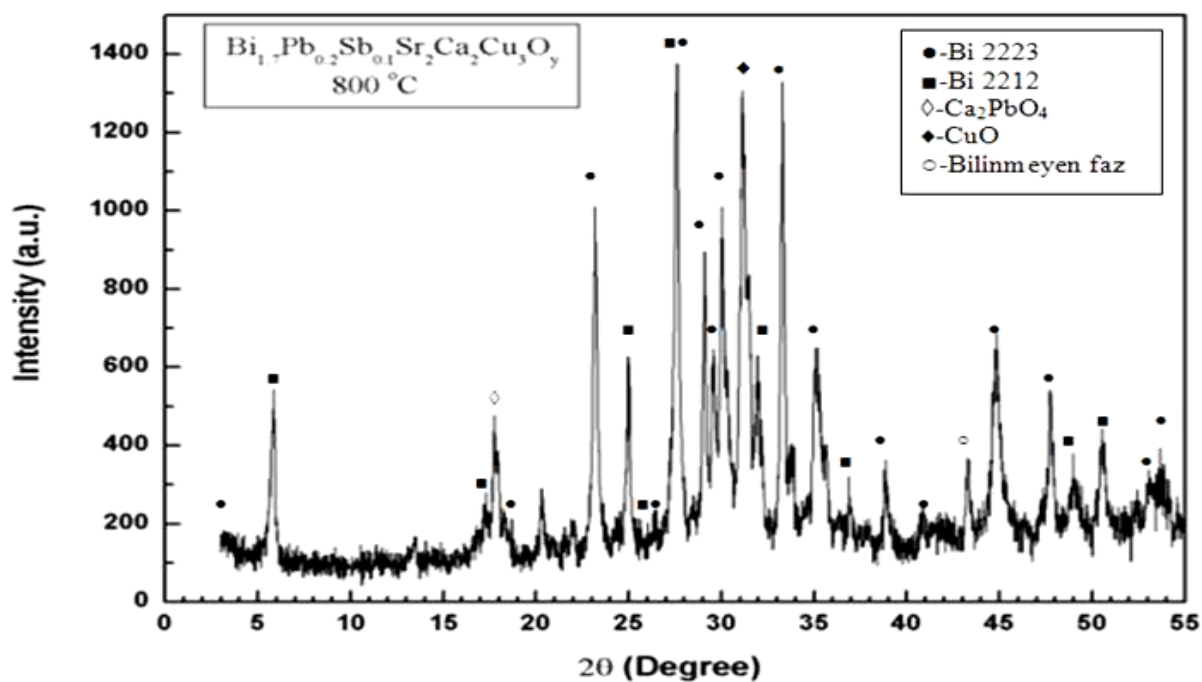
Sinterleme sıcaklığı arttıkça Bi-2223'ün hacim fraksiyonunun arttığı ancak 855⁰ C'de azaldığı gözlemlenmiştir.

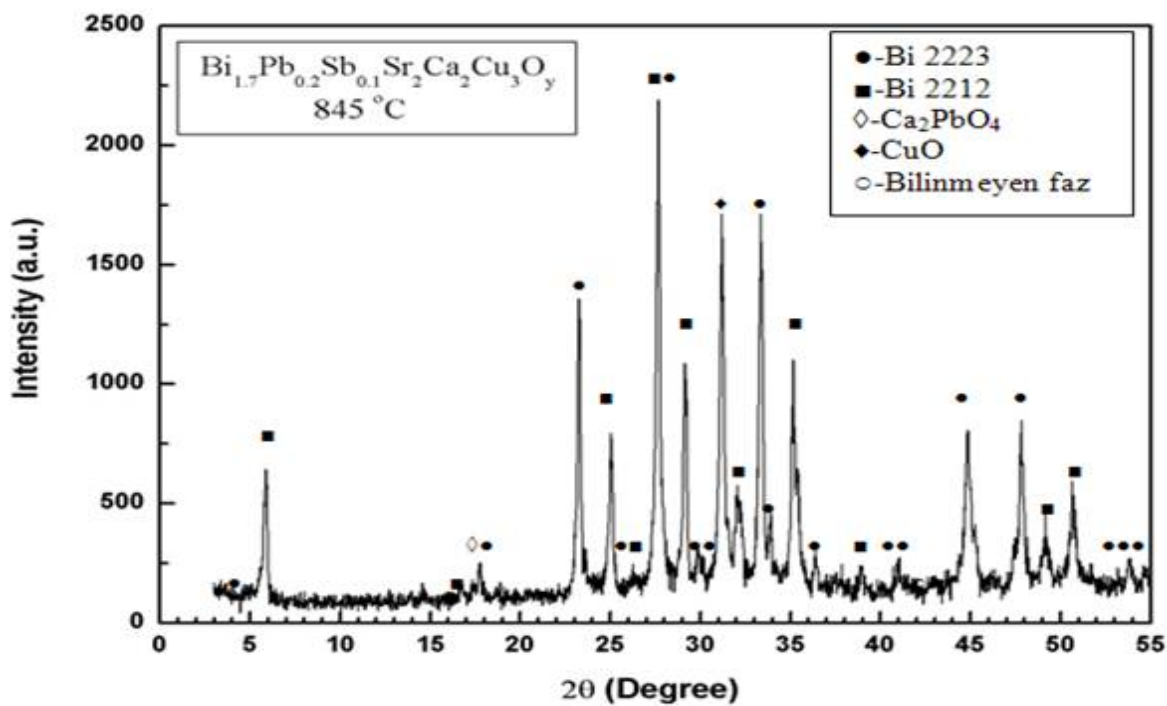
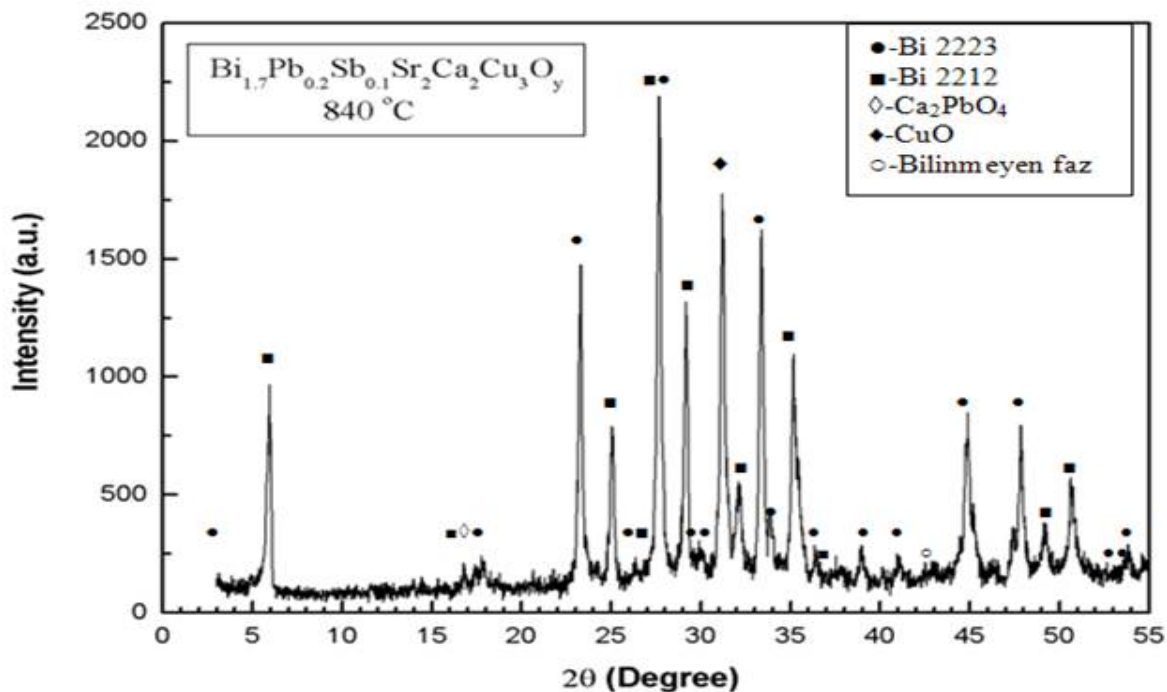
Tablo 5.1 Farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş süperiletken örneklerin Bi-2223 ve Bi-2212 fazlarının hacim kesri.

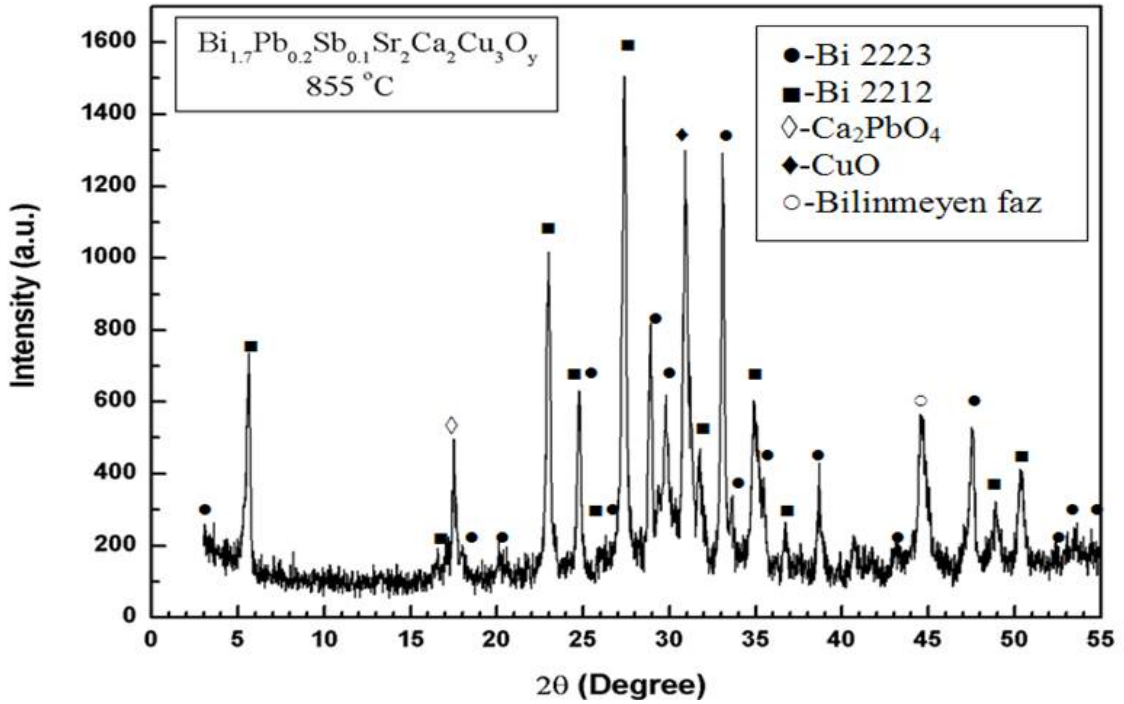
x	800 ⁰ C	820 ⁰ C	840 ⁰ C	845 ⁰ C	855 ⁰ C
Bi-2223 %	65	67	70	72	68
Bi-2212 %	35	33	30	28	32



Şekil 5.1. Bi-2212 ve Bi-2223 fazlarının sinterleme sıcaklığına göre değişimi.







Şekil 5.6 800-855 ° C sinterlenen $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.2}\text{Sb}_{0.1}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ örnekleri için sırayla XRD desenleri .

Kameli ve arkadaşlarının, (2005) çalışmasında; $\text{Bi}_{1.66}\text{Pb}_{0.34}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ örnekleri katıhal reaksiyon yöntemi ile hazırlanmıştır. 24 saat süreyle 810°C 'de kalsine edilmiş ve 180 saat boyunca 830° , 840° , 850° , 860° , 865° , 870°C arasındaki değişik sıcaklıklarda sinterlenmişlerdir. Kalsinasyon ve öğütme işlemleri 3 kez tekrarlanmıştır.

XRD deseninde 2223, 2201, 2212 fazları tüm örneklerde gözlenmiştir. 2223 için en iyi sonuç % 86.13 hacim fraksiyonu ile 865°C 'de elde edilmiştir. Bu sıcaklıkta 2212 fazı % 6.10, 2201 fazı %7.80 olarak tespit edilmiştir. Hacim fraksiyonu hesaplanırken bizim hesaplamamızda olduğu gibi üç fazın tüm pikleri kullanılmış boşluklar ihmal edilmiştir. Sinterleme sıcaklığı yalnızca 5°C artırılıp 870°C yapıldığında bilinmeyen bazı fazların oluşumuna bağlı olarak süperiletkenlik özelliklerin belirgin şekilde bozulduğu gözlenmiştir. Bu durum bizim çalışmamızla uyumludur.

Vinu ve arkadaşları, (2008) sinterleme sıcaklığının Gd katkılanmış (Bi,Pb)-2212 süperiletkeninin mikro yapı ve süperiletken özellikleri üzerine etkisini araştırmak için yaptıkları çalışmada; katkısız örnekleri 848⁰C'de, Gd katkılanmış örnekleri 846⁰-860⁰ C arasında 8 farklı sıcaklıkta, 120 saat (60+60) sinterlediler. Sonuçta katkılı örneklerde sıcaklıkla doğru orantılı olarak XRD deseninde (00 ℓ) piklerinin şiddetlerinin arttığı, (008) pikinin 858⁰C'den sonra azaldığı görülmüştür. Bu durum bizim çalışmamızla da uyumludur.

Lu ve arkadaşları, (2008) BSCCO süperiletken bileşiği 840-865⁰C aralığında farklı sıcaklıklarda sinterlediklerinde; 850⁰C'de manyetik alınganlık en iyi değerindedir ve XRD deseninde Bi-2223 fazının pikleri daha fazladır. Bi-2223'ün (00 ℓ) düzlemine ait pikleri en yoğun haldedir. Bu durum c eksenine kuvvetli bir yönelim olduğunu gösterir. Sıcaklık arttığında 2223 pikinin şiddetinde azalma gözlenmektedir.

Arshad ve arkadaşları, (2007) çalışmasında BSCCO süperiletken bileşiğini sol-gel yöntemiyle hazırlamışlar 300⁰C ve 800⁰C'de kalsine ederek 845⁰C ve 860⁰C'de 60 saat sinterlemişlerdir. XRD deseninde 845⁰C'de baskın faz 2212 iken 860⁰C'de baskın faz 2223'tür. Manyetik alınganlığın sıcaklığa göre değişimi incelendiğinde; 860⁰C'de 2223 fazının 108 K geçiş sıcaklığına sahip olduğu, 845⁰C'de ise 2212 fazının 80 K geçiş sıcaklığı olduğu gözlenmiştir.

2223 yüksek-T_c fazına ait piklerin şiddetlerini güçlendirmek için sinterleme işlemini manyetik alanda gerçekleştirebiliriz. Örneğin; Lu, X. Y ve arkadaşları (2006) Bi_{1,8}Pb_{0,4}Sr_{1,9}Ca_{2,1}Cu_{3,5} bileşiğinin süperiletken ve yapısal özelliklerini farklı manyetik alanda ve farklı sinterleme sıcaklıklarında incelemişlerdir. Örnekler 840⁰C'de manyetik alan yokken ve 8T manyetik alanda 240 saat, 840⁰, 850⁰, 855⁰, 860⁰C'de 10 T manyetik alanda 120 saat sinterlenmiştir.

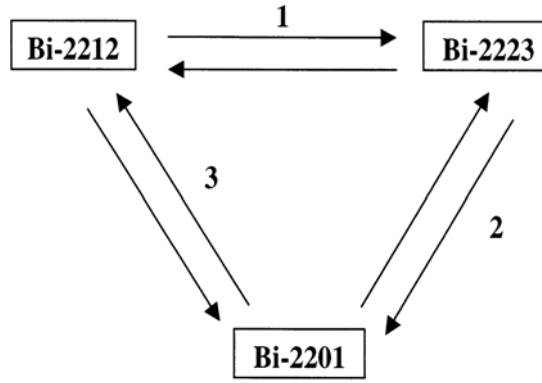
840⁰C'de 120 saat ve 10 T manyetik alanda sinterlemede 2223 fazı en iyi diamanyetik özellik gösterdiği ve XRD deseninde neredeyse tüm piklerin 2223 fazına ait olduğu gözlenmiştir. Aynı manyetik alanda sıcaklık 840⁰C'den 860⁰C'ye

doğru çıkarıldığında XRD deseninde 2223 fazına ait piklerin azaldığı, 2212 pikinin arttığı gözlenmiştir.

Yahya ve arkadaşları, (2005) $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ bileşiğinden katkısız ve % 0.01 g oranında $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ katkılanmış olarak örnekler hazırlamışlardır. Bu örnekler 830° , 840° , 845° , 850°C ' de 50 saat sinterlenmiştir. Ayrıca 845°C 'de katkılı ve katkısız örnekler 100 saat sinterlenmiştir. Gerek katkılı gerekse katkısız örneklerde sinterleme sıcaklığı 845°C 'ye yükseltildiğinde safsızlık ve 2212 fazında azalma, 2223 fazının (00 ℓ) düzlemlerine ait piklerde ve J_c değerinde artış gözlenmiştir. Örneklerin XRD deseninde 2223 fazı için en iyi sonuç 845°C 'de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ katkılı 100 saat sinterlenmiş örnektir. J_c için maximum değerde yine bu örnekte elde edilmiştir. Sıcaklık 850°C 'ye arttırıldığında 2223 fazının bozulduğu J_c değerinin azaldığı gözlenmiştir.

Sinterleme sıcaklığı değiştirilirken ara öğütme işlemlerinin birçok defa tekrarlanması ve sinterleme sürenin uzatılması 2223 fazının elde edilmesini arttırabilir.

Örneğin; Garnier ve arkadaşları, (2000) $\text{Bi}_{1.85}\text{Pb}_{0.35}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3.1}\text{O}_{10+y}$ bileşiğini, 820°C 'de 24 saat kalsine edilip ara öğütme ve pelletleme işlemlerinden sonra $830\text{-}835\text{-}840\text{-}845\text{-}850\text{-}855\text{-}860\text{-}865^\circ\text{C}$ 'de bir çok ara öğütme işlemi yapılarak 25-60-100 saat sinterlenmiştir. Kalsinasyon işleminden sonra (2201) fazının yüzdesi oldukça azalmıştır. Sıcaklık 830°C 'den 850°C 'ye çıkarıldığında ve sinterleme süresi 25 saatten 60 saate doğru çıkarıldığında Bi 2201 fazının yüzdesi neredeyse hiç değişmezken, Bi 2212 yüzdesi azalır, Bi2223 yüzdesi artmaktadır. 2201 fazı üzerine değişik sinterleme süresinin etkisi yoktur. Sinterleme sıcaklığı 850°C ve sinterleme süresi 100 saat olarak seçildiğinde 2223 fazının oranı % 75 olarak gözleniyor. Sıcaklık 850°C 'den 860°C 'ye çıkarıldığında; 2223 fazı bozularak 2201 fazının oranı % 12'den % 22'ye yükseliyor. 2212 ise % 11 olarak gözleniyor. Sıcaklık daha da arttırıldığında 2223 fazı hızla azalmaktadır.



1 yönü 830 °C-850°C, 2 yönü 830°C-865°C, 3 yönü 860°C-865°C

850°C'nin üstünde 2223 fazı bozulduğu için 2223 fazını geliştirmek için sinterleme sıcaklığı 845°C ve 850°C seçilerek ara öğütmenin etkisi incelendi. Pelletler 25/ 40/ 60/ 40 saat sinterlendikten sonra ara öğütme işlemi yapıp tekrar 60 saat sinterlendiğinde; 2201 fazının sinterleme süresi ne olursa olsun %7-12 aralığında nerdeyse sabit olduğu, 2223 fazının ise en iyi 850 °Cde %79 oranında elde edildiği gözlenmiştir.

Örnekler 850 °C'de 100 saat sinterleme yapıldıktan sonra ara öğütme yapıp pelletlenmiştir. 850 °C'de tekrar 25-100 saat aralığında sinterlendi ve tekrar öğütüldü tozlar pelletlendi. Pelletler 830-835 °C'de 25-100 saate kadar değişik zamanlarda sinterlendi. 2212 fazı en fazla %1-2'ye kadar düşürülebildi. 2223 fazı için 850 °C'de 100 saat sinterlemede %75, ikinci ara öğütme işlemi ve 850 °C'de 25 saat sinterlemede %86, 3.ara öğütme işlemi 835°C'de 25 saat sinterlemede 100+25 saat (850°C) +25 saat (835°C) bu oran %93'e çıkmıştır. Bu en iyi sonuçtur. Ancak XRD deseninde hala safsızlık fazları bulunmaktadır. 2201 fazı ise en fazla %5'e kadar düşmüştür. 2212 fazı %12'den %1'e düşmüştür. 25 saatten daha uzun süre sinterleme yapıldığında 2212 oranı sabit olarak gözlenmiştir.

Diğer bir çalışmada $\text{Bi}_{1,5}\text{Pb}_{0,5}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ formülüne %5 Sb katkısı yapılmış ve bu örneğe sinteleme süresi ve sıcaklığının etkisi incelenmiştir. Çalışma sonucunda %5 Sb katkısının $\text{Bi}_{1,5}\text{Pb}_{0,5}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ' ye olumlu etkileri olduğu belirtilmiştir. Ayrıca sinterleme 860°C' de 643 saat süreyle ve yavaş soğutma uygulanarak yapıldığında küçük

miktardaki antimon katkısının yüksek-Tc 2223 fazını yükselttiği rapor edilmiştir (Siddıqı, S. A., Akhtar, B., 2003).

Tampieri ve arkadaşları, (1999) çalışmalarında $\text{Bi}_{1.84}\text{Pb}_{0.34}\text{Sr}_{1.91}\text{Ca}_{2.03}\text{Cu}_{3.06}\text{O}_x$ bileşiğine ait örnekler 790° , 800° , 810°C sıcaklıklarında 2, 3, 4, 6 saat süre ile sinterlenmiştir. Sonuçta 2223 fazının maximum oranı %98 olarak 810°C 'de 6 saat sinterlemede görülmüştür.

Arshad ve arkadaşları, (2006) çalışmalarında $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_4\text{O}_x$ bileşiği sol jel yöntemi ile hazırlanmıştır. 845°C 'de 48, 60, 120 saat ve 855°C 'de 6, 24, 48 saat sinterlenmiştir. Bi 2223'ün hacim fraksiyonu zamanla doğru orantılı olarak yükselir. Maximum hacim fraksiyonu 845°C 'de 120 saat sinterlemede elde edilir. 855°C 'de 24 saat sinterlemede de yüksek bir hacim fraksiyonu elde edilir. 2223 fazı 855°C 'nin üzerinde durağandır. Diğer fazlarda 2212'ye dönüşür.

Deniz ve arkadaşları (2001) BPSCCO yapısına değişik oranlarda K katkılamışlar $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.3}\text{Sb}_{0.1}\text{Sr}_{2-x}\text{K}_x\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ seramik örnekleri katıhal reaksiyon yöntemiyle ve karşılaştırmak üzere iki farklı sinterizasyon koşulunda hazırlamışlardır. 850°C sıcaklıkta 192 saat sinterlenen örneklerde, 840°C 'de 120 saat sinterlenen örneklerle göre, yüksek Tc fazının daha baskın olduğunu ve katkı oranının artmasıyla birlikte süperiletken hale geçiş sıcaklığının yükseldiğini ve geçişin daha keskin olduğunu görmüşlerdir (Ekicibil, 2005).

Diğer bir çalışmada $\text{Bi}_{1.75}\text{Pb}_{0.35}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ kompozisyonlu örnekler, O_2 ve Ar atmosfer karışımında 1123, 1133, 1143 K sıcaklıkta, 1, 3, 10, 20 gün sinterlenmiş ve sonrasında oda sıcaklığına soğutulmuştur. XRD deseni incelendiğinde; 1123 K'de 20 gün sinterleme sonucunda desendeki tüm pikler kullanılarak hesaplanan hacim fraksiyonunda 2223 fazının %99 oranında elde edildiği görülmektedir. 2212 fazı tüm örneklerde mevcuttur. 1143 K sıcaklıkta, 1 gün sinterlemede bilinmeyen birçok faz ortaya çıkmakta örnek süperiletken özelliğini yitirmektedir. XRD deseninden c eksenine kuvvetli bir yönelim olduğu görülmektedir. Özdirenç 1123 K'de 20 gün sinterlenen örnekte en düşük değeri vermektedir (Saleh ve diğer., 2006).

Sinterleme süresinin değişimi 2223 fazının oranını arttırmakta etkili olabilir. Örneğin; Hamadneh ve arkadaşları, (2006) $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ bileşiği üzerinde değişik sinterleme süresinin etkisini incelemiştir. Tozlar 845°C 'de 24 saat kalsine edilmiş, pelletler 24, 48 ve 100 saat 850°C 'de sinterlenmiş ve oda sıcaklığında soğutulmuştur.

XRD deseni incelendiğinde hemen hemen tüm piklerin tetragonal yapıyı göstermekte, sürenin artmasıyla tetragonal yapının kuvvetlendiği gözlenmiştir. 2223 fazı tüm örneklerde görülmüştür. Sinterleme süresi arttırıldığında (100 saate çıkartıldığında) elektriksel direnç azalmakta en az değere ulaşmakta ve T_c geçiş sıcaklığı artarak 104 K olarak ölçülmüştür. XRD deseninde Bi-2212 fazı azalırken, Bi-2223 fazı baskın hale geldiği gözlenmiştir. Ayrıca AC manyetik alınganlığa bakıldığında süre arttıkça tanecikler arası bağlantının arttığı görülür.

Khan ve arkadaşları, (2002) çalışmalarında $\text{Bi}_{1.72}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2-x}\text{Nb}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$ bileşiği 10 saat boyunca 820°C 'de kalsine edilmiş, 840°C 'de 25 ve 240 saat sinterlenmiştir. XRD deseninden görüldüğü kadarıyla artan sinterleme süresi ile yüksek T_c 'ye karşılık gelen 2223 fazının piklerinin şiddetinin arttığı, alçak T_c 'ye karşılık gelen 2212 fazının piklerinin şiddetinin azaldığı görülmüştür. 25 saat sinterlenen örnekte hem 2223 hem de 2212 fazları varken, 240 h sinterlemede 2212 fazı hemen hemen hiç yok gibidir. 2223 pikleri daha çarpıcıdır.

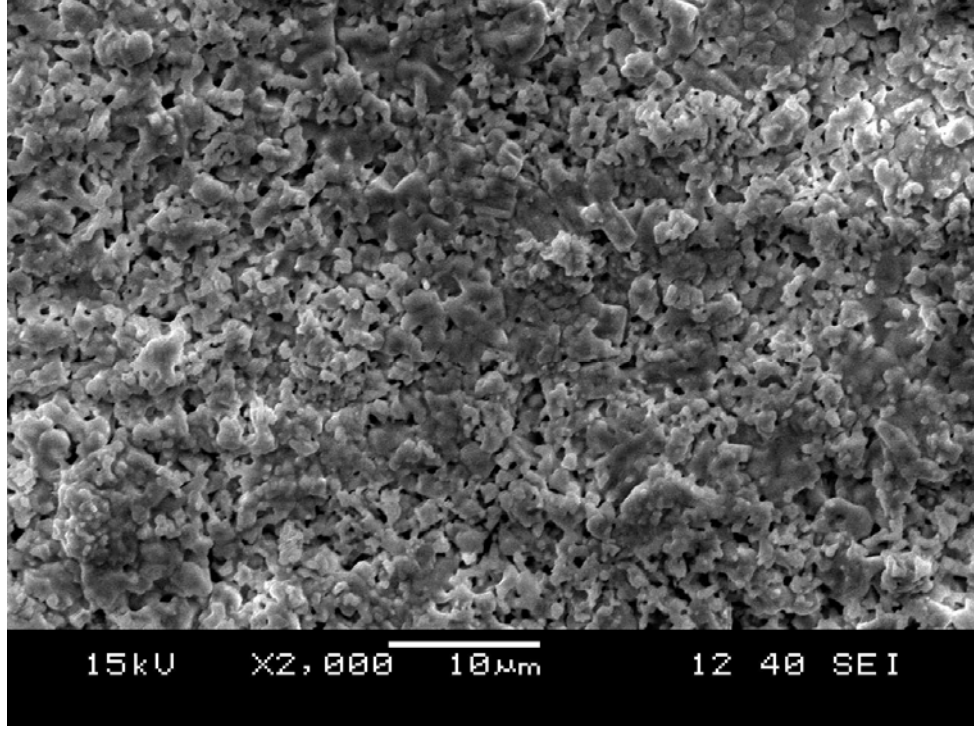
5.2 SEM Sonuçları

SEM fotoğrafları, Dokuz Eylül Üniversitesi Malzeme Mühendisliği Bölümünde, JEOL-JMS 6060 SEM taramalı elektron mikroskobu ile 1 cm'lik ölçek 5 μm 'yi gösterecek şekilde değişik büyütme oranlarında büyütme yapılarak çekilmiştir. SEM fotoğraflarından malzemenin tanecikli bir yapıda olduğu gözlenmiştir. Bu yapılar a ait SEM mikrofotoğrafları şekil 5.7'den şekil 5.11'e kadar verilmiştir.

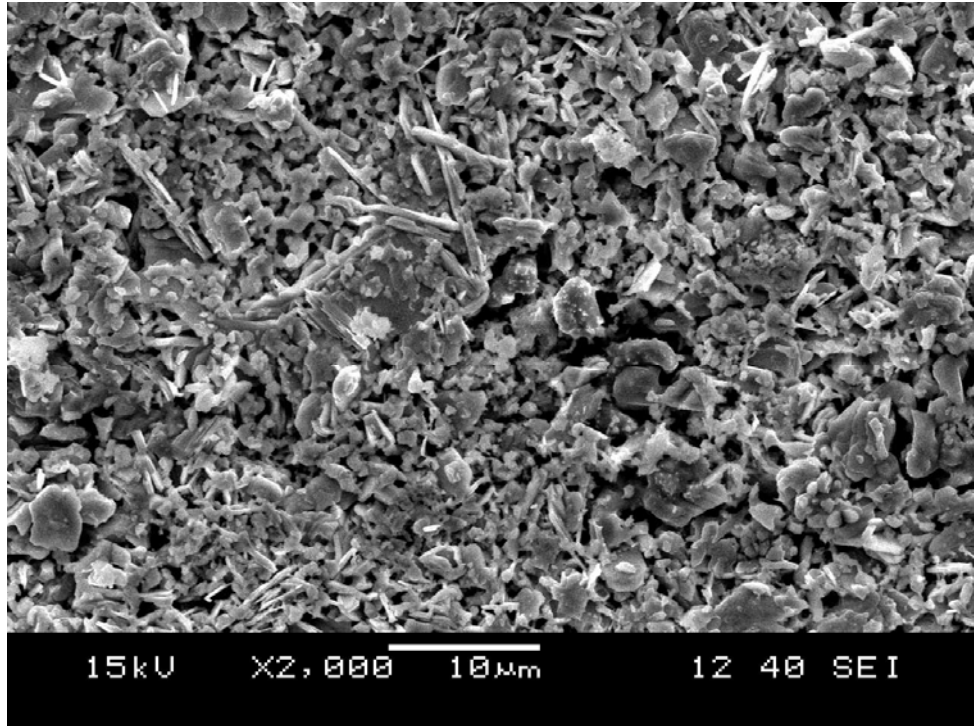
Farklı sıcaklıklarda sinterlenen örneklerin rastgele yönelmiş taneciklerden oluştuğu ve tanecik sınırlarının birbirine zayıf bağlar oluşturacak şekilde temas halinde olduğu gözlenmiştir. Bu özellik yüksek sıcaklık süperiletkenlerinin temel özelliklerinden biridir.

A, B, C, D örneklerine baktığımızda sinterleme sıcaklığı arttıkça tanecik boyutunun büyüdüğü görülmektedir. Örneğin büyük taneciklerin A örneği için boyutu yaklaşık 3 μm , B örneği için 4 μm iken, XRD deseninde en fazla 2223 fazına sahip D örneği için tanecik boyutunun artışı gözle görülebilir durumdadır (yaklaşık 14 μm). E örneğinde ise taneciklerin yapısı bozulmaktadır. Bazı taneciklerin boyutu 10 μm 'ye düşmektedir. E örneğinde kristallenmiş ve kristallenmemiş yapılar birlikte. Bu durum XRD deseni ile uyumludur.

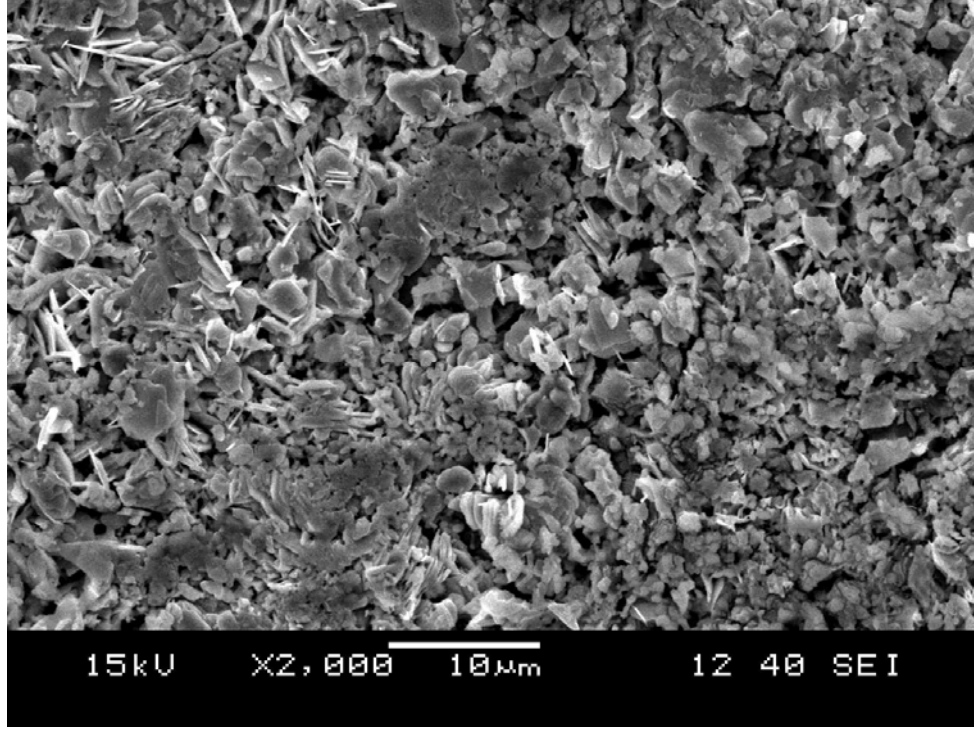
Örneklere görünen iğnemsî yapıların literatürde alçak sıcaklık fazına ait olduğu ve kritik sıcaklığı olumsuz etkilediği bilinmektedir. Bunun yanında iğnemsî bölgelerin Cu-zengini ve gri tabakalı bölgelerinde Bi-zengini fazlar olduğu bilinmektedir. Koyu gri olarak görünen tabakalar ise ana matrikse karşılık gelmektedir (Zan, 2006). Sb-katkılı A, B, C, D ve E örneklerindeki iğne şeklinde oluşan yapının ağırlıklı olarak rengi gridir. Yer yer oluşan siyah boşlukların süperiletken olmayan bölgeler olarak değerlendirildiği (poroz) ve bunların tanecikler arasındaki bağlantıların kesilmesi sonucu oluştuğu düşünülmektedir. Porozite SEM mikrofotografılarında sıcaklığının 845⁰C'ye doğru artışı ile azalmakta 855⁰C'de ise tekrar artmaktadır.



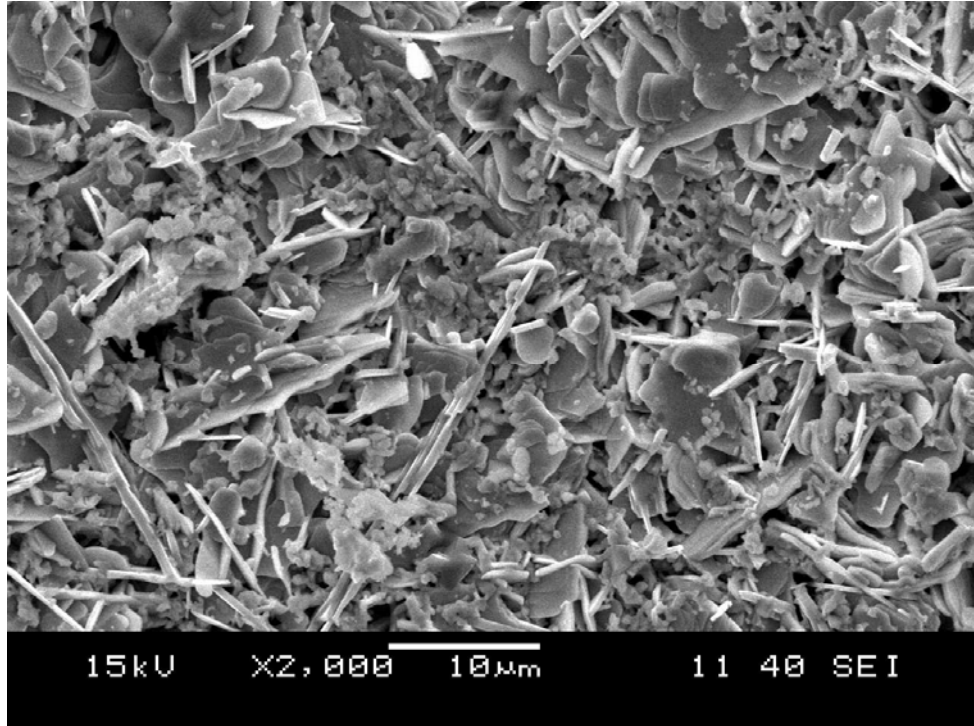
Şekil 5.7 $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.2}\text{Sb}_{0.1}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (800°C) örneği için SEM görüntüsü



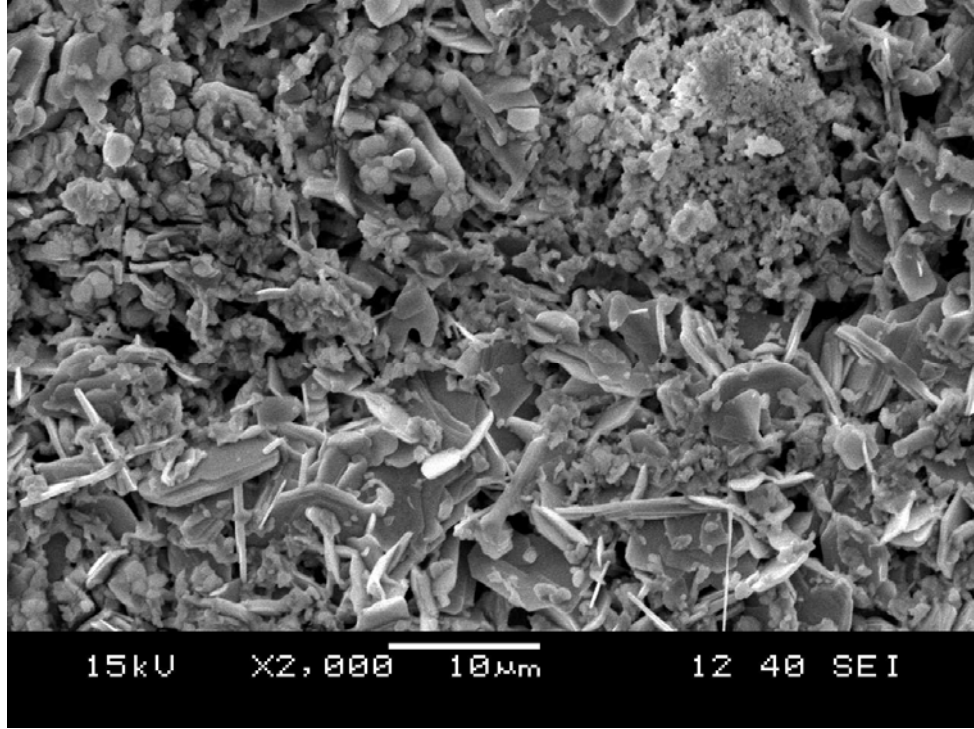
Şekil 5.8 $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.2}\text{Sb}_{0.1}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (820°C) örneği için SEM görüntüsü



Şekil 5.9 $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.2}\text{Sb}_{0.1}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (840°C) örneği için SEM görüntüsü



Şekil 5.10 $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.2}\text{Sb}_{0.1}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (845°C) örneği için SEM görüntüsü



Şekil 5.11 $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.2}\text{Sb}_{0.1}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (855°C) örneği için SEM görüntüsü

Guo ve arkadaşlarının (2000) çalışmasında sinterleme sıcaklığı arttıkça örneğin tanecik boyutunun büyüdüğü SEM fotoğraflarında gözlenmiştir. Kameli ve arkadaşları (2005) süperiletken bileşiği farklı sıcaklıklarda sinterlendiğinde sıcaklık arttıkça tanecik boyutunun büyüdüğü ancak belirli bir sıcaklıktan sonra sıcaklık arttırıldığında malzemenin eridiği gözlenmiştir.

Lu ve arkadaşları (2008) Bi-2223/Ag bantlarının üretimi için üç aşamalı sinterleme işlemi yapmışlardır. Birinci aşamada tüm örnekler 835°C 'de 24 saat sinterlenmiş, ara işlemden sonra ikinci aşamada 840 , 845 , 850 , 855 , 865 ve 865°C 'de 1 saat sinterlenmiş son olarak üçüncü aşamada 835°C 'de 120 saat sinterlenmiştir. SEM mikrofotoğraflarında sıcaklık arttıkça örneklerdeki çatlaklar azaldığı, 850°C ve üzerinde çatlak gözlenmiştir. S. Y., Yahya ve arkadaşları (2005) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ katkılanmış BPSSCO süperiletken bileşiğini farklı sıcaklıklarda sinterlediklerinde, SEM fotoğraflarında sinterleme sıcaklığının değişimine rağmen c eksenine tam bir yönelme gözlenmemiştir. Vinu ve ekibi (2008) BPSCCO süperiletkenine Gd katkılayarak, $846^\circ\text{-}860^\circ$ arasında 8 farklı sıcaklıkta, 120 saat ($60+60$)

sinterlediklerinde; katkılanmış örneklerin SEM fotoğraflarında sinterleme sıcaklığı arttırıldığında ince tabakalı yapının arttığı, boşlukların azaldığı, 858⁰C en iyi mikroyapının gözleendiği belirtilmiştir. Bu sıcaklıktan sonra 860⁰C'de tabaka yapısının bozulmaya başladığı görülmüştür.

Sinterleme süresinin değişimi 2223 fazının oranında etkili olabilir. Hamadneh ve diğer, (2006) alışmasında SEM fotoğraflarında süre artışıyla tanecikler arası boşlukların azaldığı, taneciklerin daha iyi sıralandıklarını görülmektedir. Saleh ve arkadaşlarının, (2006) alışmasında SEM fotoğrafları 2212 fazının uzun süre sinterleme sürecine bağlı olarak 2223 fazına kaydığı c eksenini yöneliminin arttığını göstermektedir. SEM ile XRD uyumludur. Sato ve arkadaşları, (2001) katıhal reaksiyon yöntemi ile hazırlanan BSCCO bileşimini 850⁰C'de 10-200 saat arasında sinterlemiştirler. Süre arttıkça; J_c değerinin arttığı ve tanecik yönelimlerinin daha düzenli olduğu SEM fotoğraflarında gözlenmiştir.

Chen ve arkadaşları, (2005) Bi_{1.8}Pb_{0.33}Sr_{1.87}Ca_{2.0}Cu_{3.0}O_{10+δ} formülündeki örnekleri 840⁰C'de %8.5 O₂ geri kalan kısmı N₂ olduğu bir atmosferde 1, 2, 3, 4, 5, 10, 20, 50 saat sinterlemiştirler. SEM fotoğrafları incelendiğinde 1 saat sinterleme sonucunda 2223 fazı gözlenmektedir. Süre 3 saat çıkarıldığında 2223'ün hacim fraksiyonu keskin bir şekilde yükselip, tabakalarının kalınlığı da artar. 10 saatten fazla sinterlemede 2212 fazı neredeyse hiç gözlenmez. 50 saatten sonra tamamen yok olmuş gibidir. 2212 fazının bozulmasıyla 2223 fazı oluşur. 2223 fazına ait tabakaların kalınlığı Cu-O düzlemine dikey olarak her yönde 10 saate kadar artar, 10 saatten sonra hızlı bir şekilde c eksenini yönünde artar. Süre arttıkça taneciklerin boyutu artar. 0-10 saat sinterlemede 2223'ün fazın hacim fraksiyonu keskin bir şekilde yükselirken 10-50 saat arası sinterlemede daha yavaş yükselir.

5.3 Yoğunluk Ölçüm Sonuçları

Yoğunluk ölçüm işlemleri Arşimet ilkesi uygulanarak yapıldı. Bu ilke saf sudaki ve hava ortamındaki ağırlıklar farkını her örnek için ayrı bularak uygulandı. Cisimlere uygulanan kaldırma kuvveti, yerini değiştirdiği saf suyun ağırlığına eşittir.

$W(a)$ = Malzemenin havadaki ağırlığı

$W(f)$ = Malzemenin sudaki ağırlığı

$\rho(a)$ = havanın yoğunluğu

$\rho(f)$ = Sıvının yoğunluğu

ρ = Malzemenin özgül ağırlığı

$\rho(a) = 0.0012 \text{g/cm}^3$

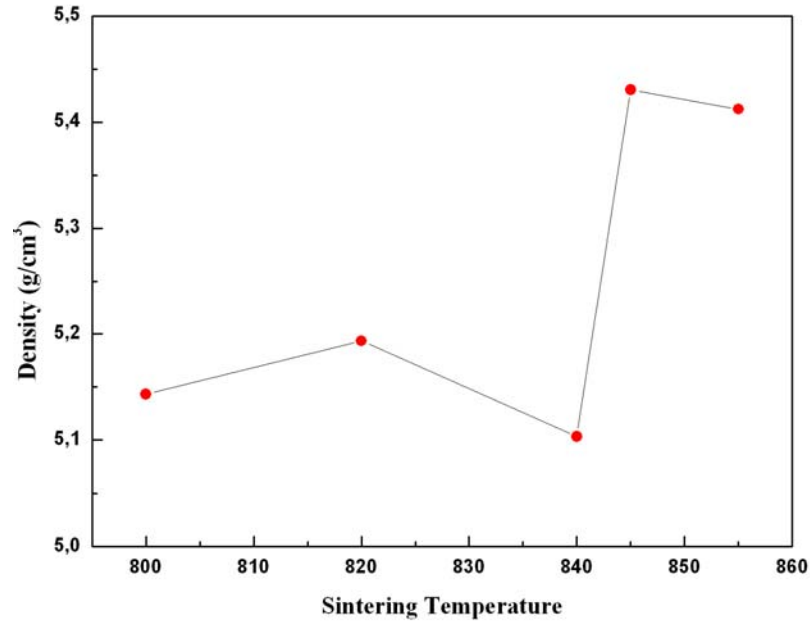
Olmak üzere;

$$\rho = \frac{W(a)[\rho(f) - \rho(a)]}{[W(a) - W(f)].0.99983} + \rho(a)$$

formülünden yararlanılarak $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.2}\text{Sb}_{0.1}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ süperiletken bileşiğinin farklı sinterleme sıcaklıklarındaki yoğunluğu hesaplandı. Tablo 5.2’de yoğunluk değerleri, şekil 5.11’de bu değerlerin sinterleme sıcaklıklarına göre değişimi gösterilmektedir.

Tablo 5.2.Farklı sinterleme sıcaklıklarında yoğunluk değerleri

Sintering Temperature($^{\circ}\text{C}$)	ρ (g/cm^3)
800	5,1431
820	5,1934
840	5,1032
845	5,4304
855	5,4123



Şekil 5.12 Sinterleme sıcaklığına göre yoğunluk değişimi.

Sinterleme sıcaklığının artırılmasının genel olarak yoğunluğu arttırdığı, en büyük yoğunluk değeri XRD deseninde de optimum 2223 fazının görüldüğü 845⁰C'de 5.4304 g/cm³ olarak gözlenmiştir. Ancak sinterleme sıcaklığı 845⁰C'den sonra arttırıldığında yoğunluk azalmaya başlamıştır. Yüksek yoğunluk süperiletkenlik için istenen bir durumdur.

Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr₂Ca₂Cu₃O_x için BSSCO sistemine Sb katkısı incelendiği bir çalışmada Arşimed yöntemi ile yoğunluk değerleri 5,1-5,4 g/cm³ olarak bulunmuştur (Kocabas ve Çiftçioğlu, 2000). Sb ve Pb katkılı BSCCO süperiletkenleri için teorik yoğunluk 6,2 g/cm³ bulunmuştur (Tingzhu ve diğer., 1990). Pb katkılı BSCCO bulk yapıları için 6,45 g/cm³ teorik sonuçları bulunmuştur (Yoo ve Mukherjee, 1993).

Bizim çalışmamızdaki yoğunluk sonuçları daha önceden bulunmuş sonuçlara oldukça yakındır. Sonuçların daha küçük çıkması örneklerin beklemesi veya üretim işlemi sırasındaki olumsuzluklara ve özellikle örneklerin poroz (gözenekli) yapısına bağlanabilir.

Yoğunluk değerlerinin iyileştirilmesi için basınç etkili olabilir. Örneğin; Bunescu ve arkadaşları (2000) sinterleme süresinin ve preslemenin BSCCO süperiletkenleri üzerindeki etkisini incelemek için $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ bileşiği tozları 8, 16 ve 24 kbar basınçta preslenerek pelletlenmiş, 860°C 'de örnekler 20, 70 ve 260 saat sinterlenmiştir. Aynı basınç farklı sinterleme sürelerinde pelletlerin yoğunluğuna bakıldığında; sinterleme süresi arttıkça yoğunluğun azaldığı, aynı sürede farklı basınçlarda bakıldığında basınç arttıkça yoğunluk arttığı gözlenmiştir. Yoğunluk için en iyi sonuç 20 saat sinterleme, 24 kbar preslemede 5.91 g/cm^3 olarak ölçülmüştür.

Tampieri ve arkadaşları, (1999) çalışmalarında katihal reaksiyon tekniği ile $\text{Bi}_{1.84}\text{Pb}_{0.34}\text{Sr}_{1.91}\text{Ca}_{2.03}\text{Cu}_{3.06}\text{O}_x$ bileşiğine ait örnekleri 790° , 800° , 810°C sıcaklıklarında 2, 3, 4, 6 saat süre ile sinterlemişlerdir. Sinterleme süresi ve sıcaklığı arttıkça örneğin yoğunluğunun arttığı, en büyük yoğunluğun 810°C 'de 6 saat sinterlemede olduğu görülmüştür.

Yoğunluk ölçümünden yararlanarak poroz miktarı hesaplanabilir. Arşimet yöntemiyle hesaplanan yoğunluk ölçümü ile örgü parametrelerinden yararlanarak hesaplanan yoğunluk arasındaki fark bize poroz miktarını verir.

5.4 BSCCO yapısına Pb ve Sb katkılanması

Fruth ve ekibinin (2004) Bi ile Pb ve Sb'nin kısmi olarak yer değiştirdiği iki süperiletken bileşik üzerinde yaptıkları çalışmada BSCCO sistemine Sb katkılanması sistemi daha tepkisel yapmış, alçak T_c fazının yüksek T_c fazına dönüşümünü hızlandırarak miktarını arttırdığı gözlenmiştir. % 10 oranından daha az oranda Sb katkılanıldığı bileşiklerde onset sıcaklığı 135 K olarak ölçülmüştür.

$\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ formülüne 0.0-0.5 aralığında değişik oranlarda Pb katkılanığında; Pb katkısının 0.3 olduğu bileşikte en iyi süperiletken özellikler gözlenmiş, katkı oranı 0.3'e kadar arttığında grainler arası bağlantının artmasına bağlı olarak porozitede bir belirgin düşüş gözlenmiş, katkı oranı daha da arttırıldığında porozitede artış gözlenmiştir. Benzer biçimde katkılanma oranı 0.3 'e

doğru arttırıldığında yüksek sıcaklık fazının hacim fraksiyonunda artış, katkılama oranının daha da arttırılmasında ise azalış görölmüştür (Khalil, 2001). Başka bir çalışmada Pb katkılı BSCCO bileşiğine Sb, Cu ile değişik oranlarda kısmi yer değiştirerek katkılanmıştır. Sb ve Cu iyonlarının boyutları birbirine yakın olduğu için Sb'nin Cu alanlarına geçişi kolay olmuştur. Sonuç olarak kritik sıcaklığın katkı oranına göre önce azaldığı daha sonra arttığı ancak katkısız olandan daha az olduğu görölmüştür. Pb katkılı BSCCO seramik süperiletkenlere Sb katkılaması kritik sıcaklığı 4 K arttırdığı görölmüştür (Kijima ve Gronsky, 1992). Yine bir diğer çalışmada $Bi_{1,9}Sb_{0,1}Sr_2Ca_2Cu_3O_y$ seramik süperiletkeninde kritik sıcaklık 132 K olarak rapor edilmiştir (Chandrachood ve diğer., 1989). Sb katkılı seramikler için yapılan başka bir çalışmada ise kritik sıcaklık 130 K olarak bulunmuş, ayrıca Sb katkısının oksijen stokiyometrsini kontrol ettiği gözlenmiştir (Agnihotry ve diğer., 1993). Bizmut ile kurşunun kısmi olarak yer değiştirmesinin sadece alçak 2212 sıcaklık fazı ile yüksek sıcaklık fazı için değil aynı zamanda her iki faz için Bi-2212 sisteminin yapısal özelliklerini etkilediği gösterilmiştir (Quidwai, 1992; Kocabaş ve Kazancı, 1994).

Başka bir çalışmada $Bi_{2-x}Pb_xSr_2Ca_2Cu_3O_y$ sisteminde Pb içeriğinin $x=0,3$ den daha fazla arttırılması Bi-O tabakalarında Bi^{3+} 'ün Pb^{2+} ile yer değiştirmesiyle Bi-O ve Cu-O iletim tabakaları arasındaki yük taşıyıcılarının oluşmasına yol açtığı gösterilmiştir (Bansal ve diğer., 1991).

Bi' un Sb ile kısmi yerdeğiştirmesi $x=0,00-0,20$ katkılama oranı aralığında incelendiği bir çalışmada, süperiletken seramik örnekler $Bi_{1,75-x}Pb_{0,25-x}Sb_xSr_2Ca_2Cu_3O_y$ formölüne uygun olarak hazırlanmıştır. Sonuç olarak $x=0,10$ katkılı örnekte Sb katkısının yapıda belirgin iyileştirmeler sağladığı görölmüş, katkı oranının $x=0,10$ 'dan sonra arttırılmasının yapıyı olumsuz etkilediği, bilinmeyen fazlarda artış oluşturduğu, süperiletken tanecikler arasındaki bağı bozduğu ve bunun kritik sıcaklık ve diğer süperiletken özellikler üzerinde de olumsuz etki gösterdiği gözlenmiştir (Kış,Çam, 2005).

Başka bir çalışmada Sb katkısının BPSCCO süperiletkenlerin yapısal özellikleri üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Cu'ın Sb ile kısmi yerdeğistirmesi $x=0,00-0,20$ katkılama oranı aralığında incelenmiştir. Sonuç olarak katkı oranının artışı ile ilk önce yüksek sıcaklık fazının hacim fraksiyonu artmakta daha sonra ise azalmaktadır (Çimen, 2006).

BÖLÜM ALTI

SONUÇLAR

6.1 Genel sonuçlar

Bu tez çalışmasında antimon (Sb) katkılı BPSCCO süperiletken örneklerin sinterleme sıcaklığına göre süperiletken ve yapısal özelliklerinin değişimi incelenmiş ve en iyi süperiletken özellik gösterdiği sinterleme sıcaklığı belirlenmeye çalışılmıştır. Seramik süperiletken örnekler $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.2}\text{Sb}_{0.1}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ formülüne uygun olarak hazırlanmıştır. Örneklerin hazırlanmasında Bi_2O_3 , PbO , Sb_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 , CuO kimyasal tozları molar oranlarda karıştırılarak, katıhal reaksiyon yöntemi ile hazırlanmıştır. Örnekler 800°C , 820°C , 840°C , 845°C ve 855°C 'de 150 saat sinterlenmiştir. Örneklerin süperiletken ve yapısal özellikleri hakkında bilgi edinebilmek için XRD desenlerinden, SEM mikrofotograflarından ve yoğunluk ölçümlerinden yararlanılmıştır.

XRD desenlerinde tüm örneklerde 2223 yüksek- T_c fazının baskın olduğu görülmektedir. Tüm örnekler genel olarak 2212 ve 2223 fazlarından oluşmaktadır. Ayrıca XRD desenlerinde sıcaklığın 845°C 'ye kadar artışı ile 2223 fazına ait piklerin şiddetlerinde artış, sıcaklığın daha da artırılmasıyla 2223 fazının piklerinde azalış görülmektedir. Örneklerin (800°C - 855°C) aralığında 2223 yüksek T_c fazına ait piklerin hacim fraksiyonları sırasıyla; % 65, % 67, % 70, % 72, % 68'dir.

SEM mikrofotograflarından sıcaklığın 845°C 'ye kadar artışı ile tanecik boyutunun 3 μm 'den 14 μm 'ye büyüdüğü daha sonra tekrar azalmaya başladığı görülmektedir. Ayrıca SEM fotoğraflarından porozitenin 845°C 'ye doğru azaldığı, sıcaklık artışı ile tekrar arttığı görülmektedir.

Son olarak Arşimet yöntemi kullanılarak yapılan yoğunluk ölçümlerinden Örneklerin yoğunlukları sıcaklık artışına göre sırayla; $5,1431 \text{ g/cm}^3$, $5,1934 \text{ g/cm}^3$, $5,1032 \text{ g/cm}^3$, $5,4304 \text{ g/cm}^3$ ve $5,4123 \text{ g/cm}^3$ olarak ölçülmüştür. Örneklerin 845°C de sinterlemesi yapıda belirgin iyileşmeler sağlamış, sıcaklığın daha da

arttırılmasının yapıyı bozduğu ve süperiletken özellikleri olumsuz etkilediği gözlenmiştir.

KAYNAKLAR

- Arshad, M. & Qureshi, A. H. (2006). Time and temperature-based study for the production of high T_c phase by sol–gel technique in Pb–BSCCO system. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. V. 83. 2, 415–419.
- Arshad, M., Qureshi, A. H., Masud, K., Qazi, N. K. (2007). Production Of BSCCO bulk high T_c superconductors by sol–gel method and their characterization by ftir and XRD techniques. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. V. 89.2, 595–600.
- Baltaş, H. (2006). *YBaCuO ve BiPbSrCaCuO süperiletkenlerinin soğurma katsayılarının incelenmesi*. Doktora tezi. Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. 104 s.
- Bansal, S., Bansal, T.K., Mendinetta, R.G., Jha, A.K. (1991). Effect of addition of lead on the superconductivity and structure of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$. *Physica C*, 173, 260.
- Bednorz, J. G., Müler K. A. (1986). Possible high T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system. *Z. phys.B-Condensed matter*, 64,189-193.
- Bilgili, Ö., Selamet, Y., Kocabaş, K. (2008). Effect of Li substitution in Bi-2223 superconductors. *J Supercond Nov Magn*, 21: 439-449.
- Boğaz, H. (2006). *$\text{Bi}_{1,6}\text{Pb}_{0,4}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2-x}\text{Sm}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($x=0,0$ ve $1,0$) Süperiletkenlerin elektriksel karakterizasyonu*. Yüksek lisans tezi. İleri Teknolojiler. Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. 60 s.
- Bunescu, M. C., Aldica, G., Vasiliu, F., Nita, P., Vasile, E. (2000). Influence of the sintering time and pressingforce of the pellets on the morphology of thesuperconducting phases in BSCCO system. *Journal Of Materials Science* .35 , 4201 – 4205.

Chandrachood, M.R., Mulla, I.S., Sinha, A.P.B. (1989). *Appl. Phys. Lett.*, 55, 1472.

Chen, X. P., Grivel, J. C., Li, M. Y., Qu, T. M., Han, Z., Liu, Q., Andersen, N. H. (2005). Formation and growth studies of the $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ phase in Ag sheathed tapes. *Journal Of Materials Science* 40, 5721–5726.

Çimen, G. (2006). *Bizmut tabanlı süperiletken seramiklerde katkı atomları ile yapı analizi*. Yüksek lisans tezi. Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. 75 s.

Chandrachood, M. R., Mulla, I. S., Sinha, A. P. B. (1989). *Appl. Phys. Lett.*, 55, 1472.

Ekicibil, A. (2005). *BSCCO süperiletkenlerine yapılan katkıların yapısal ve fiziksel özelliklerine etkileri*. Doktora tezi. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 147s.

Frutha, V., Popab, M., Ianculescuc, A., Stir, M., Predaa, S., Aldica, G. (2004). High-Tc phase obtained in the Pb/Sb doped Bi–Sr–Ca–Cu–O system. *Journal of the European Ceramic Society* 24, 1827–1830.

Garnier, V, Monot-Laffez, I, Desgardin, G. (2001). Optimization of sintering conditions on the Bi-2223 formation and grain size. *Materials Science and Engineering* . B 83, 48–54.

Guo, Y. C., Liu, H. K., Dou, S. X. (2000). Influence of Ca_2PbO_4 on phase formation and electrical properties of $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}/\text{Ag}$ superconducting composites. *J. Am. Ceram. Soc.* 83 [7] 1675–80.

Hamadneh, I., Halim, S. A., Lee, C. K. (2006). Characterization of $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ceramic superconductor prepared via coprecipitation method at different sintering time. *J Mater Sci.* 41:5526–5530, DOI 10.1007/s10853-006-0277-3.

- Horiuchi, S., Cantoni, M., Tanaka, Y., Ishizuka, M., Ben-Dor, L. (1998). Microstructures in High- T_c Bi-based superconductors. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 13, 229-232.
- Kameli, P., Salamati, H., Eslami, M. (2006). The effect of sintering temperature on the intergranular properties of Bi 2223 superconductors. *Solid State Communications* 137, 30–35.
- 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.
- Khan, M. N., Khizara, M., Mukashev, B. N. (2002). Thermal and phase characterization of Bi-2223 superconductors. *Physica B*. 321, 257–264.
- Kış, Çam, E. (2006). *BiPbSrCaCuO seramik süperiletkenlerde onsetsıcaklığının katkı oranlarına göre değişimi*. Yüksek lisans tezi. Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. 93 s.
- Kijima, N. Gronsky, R. (1992). *Jpn. J. Appl. Phys.*, 31, 182.
- Kittel, C. (1996). *Katıhal fiziğine giriş* (6. Basım). (B. Karaoğlu, Çev.). İstanbul: Güven Yayınları.
- Kocabaş, K. & Çiftçioğlu, M. (2000). The effect of Sb substitution of Cu in $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Sb}_x\text{O}_y$ superconductors. *phys. stat. sol. (a)* 177, 539.
- Kocabaş, K. (1998). Efect of Sintering Time On Sb added BiPbSrCaCuO superconducting ceramics. *Tr. J. of Physics*. 22, 437-440.
- Kolsuz, N. (2004). *Atom Molekül Fiziği Ders Notları*: Denizli Pamukkale Üniversitesi
- Kuzucu, V. (2004). *Katıhal Fiziği Ders Notları*. Denizli: Pamukkale Üniversitesi

- Lu, X. Y., Nagata, A., Sugawara, K., Watanabe, K., Nojima, T. (2006). Bi-based superconductors fabricated in high magnetic fields . *Trans. Nonferrous Met. SOC China* 16 sI I-sI9.
- Lu, X. Y., Nagata, A., Sugawara, K. (2008). Microstructure and superconducting properties of Bi-2223/Ag tapes fabricated in the two-step sintering process. *Physica C* .468. 1771–1774.
- Mikhailov, B. P., Burkhanov, G. S., Kazin, P. E. , Lennikov, V. V., Makarova, M. V., Rudnev, I. A., Khodot, A. E., Eremin, A. V., Titov, A. A. (2003). Effect of HfN microadditions on the microstructure and superconducting properties. *Inorganic Materials*. V. 39, N. 4, 379–385. *Translated from Neorganicheskie Materialy*. V. 39, N. 4, 462–468.
- Murakami, M.,(1992a). Flux pinning of melt processed YBCO superconductors and their applications in studies of high temperature superconductors, *Nova Sci. Pub.*, No: 9, New York.
- Murakami M., (1994). Melt-processing of high temperature superconductors. *Prog. Mater.Sci.*, 38, 311–357.
- Özkurt, B. (2007). *Nd ve Gd Katkılı BSCCO cam seramik süperiletken sisteminin fiziksel ve iletim özellikleri*. Doktora tezi. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 123s.
- Öztürk, O., Yegen, D., Yilmazlar, M., Varilci A., Terzioğlu, C. (2007). The effect of cooling rates on properties of $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.35}\text{Sr}_{1.9}\text{Ca}_{2.1}\text{Cu}_3\text{O}_y$ superconductors produced by solid-state reaction method. *Physica C*. 451, 113-117.
- Özyetiş, A. (2005). *X-Işınları Toz Difraksiyon Metod ile Bazı Organik Bileşiklerin Kristal Yapılarının İncelenmesi*. Kayseri: Yüksek lisans Tezi

- Quidwai, Ansar A., ve diğer. (1992), *Supercond. Sci. Technol.*, 5, 602-604.
- Saleh, S.A. (2006). Studies on sintering effect on the structural and transport properties of (2223) phase. *Physica. C* 444, 40–44.
- Sato, T., Nakane, H., Mori, N., Yoshizawa, S. (2001). Fluctuation conductivity analysis of bi-based superconductors with different sintering time. . *Physica C* ,357-360,244-247.
- Salamati, H. & Kameli, P. (2004). The effect of Bi-2212 phase on the weak link behavior of Bi-2223 superconductors. *Physica C*, 403, 60-66.
- Sıddıqı, S. A., Akhtar, B. (2003). The effect of 5% Sb doping on high T_c superconductivity in $(\text{Bi, Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ compound. *Mod. Phys. Lett. B*, 17, 199-208.
- Tampieri, A., Fiorani, D., Sparvieri, N., Rinaldi, S., Celotti, G., Bartolucci, R. (1999). Granular and intergranular properties of hot pressed BSCCO (2223) Superconductors. *Journal Of Materials Science* . 34 , 6177 – 6182.
- Tarascon, J.M., Le Page, Y., Barboix, P., Bagley, B.G., Grene, L.H., Hwang, D.M., Hull, G.W., McKinnon, W.R., Giround, M. (1988). Crystal substructure and physical properties of the superconducting phase $\text{Bi}_4(\text{Sr,Ca})_6\text{Cu}_4\text{O}_{16+x}$. *Phys. Rev. B* . V.37, N.16.
- Tingzhu, C., Jiang, L., Chengao, F., Li, Y., Yuntao, L., Guien, Z., Zhiqiang, M., Haiqian, W., Zhaojia, C., ve Yueng, Z. (1990). *Supercond. Sci. Tech.*, 3, 87.
- Taylor, J. R., & Zafaritos, C. D. (1996). Fizik ve mühendislikte modern fizik. (B. Karaoğlu, Çev.). İstanbul: Arte Güven Yayınları.

Vinu, S., Sarun, P. M., Shabna, R., Bijub, A., Syamaprasad, U. (2008). Improved microstructure and flux pinning properties of Gd-substituted (Bi,Pb)-2212 superconductor sintered between 846⁰ and 860 °C. *Materials Letters* 62, 4421–4424.

Yahya, S. Y., Jumali, M. H., Lau, K. T., Abd-Shukor, R. (2005). Transport critical current density of Bi–Sr–Ca–Cu–O/Ag superconductor tapes with addition of magnetic nanopowder γ -Fe₂O₃ . *Science and Technology of Advanced Materials*. 6, 525–528.

Yılmazlar, M.(2002). *Bi_{1,6}Pb_{0,4}Sr₂Ca_{2-x}Sm_xCu₃O_y Süperiletkenine Sm₂O₃ katkısının etkileri*. Doktora tezi. Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. 102s.

Yoo, J.M., ve Mukherjee, K. (1993). *J. Mater. Sci.*, 28, 2361.

Zan, R. (2006). *Bi_{2-x}Tb_xPb_xSr₂Ca₃Cu₄O_y Süperiletken Malzemesine Tb Katkısının Etkileri*. Yüksek lisans tezi. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. 80 s.