T.C.
HAKKÂRİ ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

3A GRUBU TOPRAK ELEMENTİ KATKILI BSCCO BULK SÜPERİLETKENLERİN KATI HAL YÖNTEMİ İLE ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Yasemin ÇETİN

Doç. Dr. Hakan GÜNDOĞMUŞ

HAKKÂRİ 2023

T.C.
HAKKÂRİ ÜNİVERSİTESİ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

3A GRUBU TOPRAK ELEMENTİ KATKILI BSCCO BULK SÜPERİLETKENLERİN KATI HAL YÖNTEMİ İLE ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Yasemin ÇETİN

Doç. Dr. Hakan GÜNDOĞMUŞ

HAKKÂRİ 2023

T.C.
HAKKÂRİ ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜNE
HAKKÂRİ

Fizik Anabilim Dalı Yüksek Lisans Programı öğrencisi Yasemin Çetin tarafından hazırlanan 3A Grubu Toprak Elementi Katkılı BSCCO Bulk Süperiletkenlerin Katı Hal Yöntemi ile Üretimi ve Karakterizasyonu başlıklı tez, 10.08.2023 tarihinde yapılan savunma sonucunda aşağıda isimleri bulunan jüri üyelerince kabul edilmiştir.

Ünvanı, Adı Soyadı	Kurumu	İmzası
Başkan : Prof. Dr. Şevket ŞİMŞEK	Hakkâri Üniversitesi	
Üye : Doç. Dr. Hakan GÜNDOĞMUŞ	Hakkari Üniversitesi	
Üye : Doç. Dr. Selami PALAZ	Harran Üniversitesi	

Jüri üyeleri tarafından kabul edilen bu yüksek lisans tezi, Enstitü Yönetim Kurulunun……. Sayılı kararıyla……tarihinde onaylanmıştır.

Prof. Dr. Mehmet ŞAHİN
Enstitü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezde sunulan tüm bilgi ve sonuçların, bilimsel yöntemlerle yürütülen gerçek deney ve gözlemler çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, çalışmada bana ait olmayan tüm veri, düşünce, sonuç ve bilgilere bilimsel etik kuralların gereği olarak eksiksiz şekilde uygun atıf yaptığımı ve kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.

10/08/2023

Yasemin ÇETİN

ÖZET

3A GRUBU TOPRAK ELEMENTİ KATKILI BSCCO BULK SÜPERİLETKENLERİN KATI HAL YÖNTEMİ İLE ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Yasemin ÇETİN
Yüksek Lisans Tezi, Fizik
Tez Danışmanı: Doç. Dr. Hakan GÜNDOĞMUŞ
2023, 86 sayfa

Birçok araştırmacı tarafından farklı elementlerin katkılanması ile yüksek sıcaklık süperiletkenlere olan etkileri incelenmiştir. Bu araştırmanın amacı, yüksek sıcaklık süperiletkenlerinin temel yapısını ve bunların T_c, J_c ve H_c gibi süperiletken özelliklerini anlamaktır, işlevselliğini iyileştirmek ve geliştirmektir. Yüksek sıcaklık süperiletkenlerinin en önemli grupları bakır oksitlerdir. Bakır oksitler arasında da BiSrCaCuO(BSCCO) sistemi yaygın olarak incelenmiştir. Bu çalışma kapsamında; süperiletken cam-seramik $(Bi_{2-x}Ga_x)Sr_2CaCu_2O_8$ sisteminde Bi ve Ga'nın kısmi yer değiştirmesinin(x=0; 0,06; 0,12; 0,20) elektriksel, manyetik, yapısal ve mekanik özelliklerine etkisi incelenecektir. Geleneksel katı hal yöntemiyle üretilen Ga katkılı BSSCO süperiletken malzeme diğer çalışmalardan farklı olarak iki defa kalsinasyon ve sinterlenerek kritik akım yoğunluğunun iyileştirilmesi amaçlanmaktadır. Toz X-ışını kırınımı (XRD) ile sentezlenen malzemelerin istenilen kalitede olup olmadığı ve kristal yapı özelliklerinin belirlendiği, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yüzey ve tane analizleri yapılmaktadır. Kritik sıcaklıklar, dört noktalı direnç yöntemi kullanılarak belirlenir ve manyetik özellikler, titreşimli bir numune manyetometresi (VSM) kullanılarak belirlenir. Üretilen malzemelerin yapısal özellikleri, süperiletken faz ve kristal kafes parametrelerinin belirlendiği X-ışını kırınımı (XRD) kullanılarak belirlenir. Düşük sıcaklıklarda da direnç (R-T) ölçümü ile belirlenecektir.

Anahtar kelimeler: BSCCO, geleneksel katı-hal yöntemi, süperiletkenlik, XRD, SEM

ABSTRACT

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF 3A GROUP EARTH ELEMENT-DOUPTED BSCCO SUPERCONDUCTORS BY SOLID STATE METHOD

Yasemin ÇETİN
Master of Science Thesis, Physics
Supervisor: Assist. Assoc. Prof. Dr. Hakan GÜNDOĞMUŞ
2023, 86 pages

Many researchers have investigated the effects of doping of different elements on high-temperature superconductors. The aim of this research is to understand the basic structure of high-temperature superconductors and their superconducting properties such as T_c, J_c, and H_c, to improve and improve their functionality. The most important groups of high-temperature superconductors are copper oxides. Among the copper oxides, the BiSrCaCuO(BSCCO) system has been extensively studied. This scope of work; In the superconducting glass-ceramic $(Bi_{2-x}Ga_x)Sr_2CaCu_2O_8$ system, the effect of partial displacement of Bi and Ga (x=0; 0.06; 0.12; 0.20) on electrical, magnetic, structural and mechanical properties will be examined. The Ga-doped BSSCO superconducting material produced by the traditional solid-state method is calcined twice and sintered to improve the critical current density. Surface and grain analyzes are performed with scanning electron microscopy (SEM) to determine whether the materials synthesized by powder X-ray diffraction (XRD) are of the desired quality and their crystal structure properties are determined. Critical temperatures are determined using the four-point resistance method and magnetic properties are determined using a vibrating sample magnetometer (VSM). The structural properties of the fabricated materials are determined using X-ray diffraction (XRD), in which the superconducting phase and crystal lattice parameters are determined. At low temperatures, it will also be determined by the resistance (R-T) measurement.

Keywords: BSCCO, conventional solid-state method, superconductivity, XRD, SEM

ÖNSÖZ

Lisansüstü çalışmalarım esnasında değerli bilgilerini ve desteğini benden esirgemeyen, eğitim alanında dersleriyle bize geniş görüşlülük katan saygıdeğer danışmanım Sayın Doç. Dr. Hakan GÜNDOĞMUŞ hocama teşekkürü bir borç bilirim. Lisansüstü eğitimim boyunca benden desteklerini esirgemeyen sevgili aileme teşekkürlerimi sunarım. Bu tez çalışması Hakkâri Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından **(FM22LTP3)** numaralı ve "**3A Grubu Nadir Toprak Elementi Katkılı BSCCO Bulk Süperiletkenlerin Katı Hal Yöntemi ile Üretimi ve Karakterizasyonu**" başlıklı proje tarafından desteklenmiştir.

Yasemin ÇETİN

İÇİNDEKİLER

TEZ BİLDİRİMİ ii
ÖZET iii
ABSTRACT iv
ÖNSÖZ iv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ viii
ŞEKİLLER DİZİNİ ix
ÇİZELGELER DİZİNİ xi
1.GİRİŞ.. 1
1.1.Tezin Amacı ve İçeriği 1
1.2.Süperiletkenliğin Tarihsel Gelişim Süreci 4
1.3.Süperiletken Malzemelerin Genel Özellikleri 6
1.3.1.Kritik Sıcaklık(Geçiş Sıcaklığı) 8
1.3.2.Kritik Manyetik Alan 9
1.3.3.Kritik Akım Yoğunluğu 9
1.4.Süperiletkenlerde BCS Teorisi ve Akımın Taşınması 10
1.5.Meissner Etkisi 14
1.6.Yüksek Sıcaklık Süperiletkenleri 18
1.7.BSCCO Ailesi 19
1.7.1.BiSrCaCuO (BSCCO) Yapısı 19
1.7.2.BSCCO Malzeme Üretim Yöntemleri 24
1.7.2.1.Çökeltme yöntemi 25
1.7.2.2.Eritme-döküm yöntemi 25
1.7.2.3.Sol-jel yöntem 26
1.7.2.4.Katı-hal tepkime yöntemi 28
1.8.Süperiletkenliğin Teknolojideki Uygulama Alanları 30
2.KAYNAK ÖZETLERİ 32
3.MATERYAL VE YÖNTEM 37
3.1.Katı-hal Tepkime Yöntemi 37
3.2.Numunelerin Hazırlanması 38
3.3.Deneysel Ölçümler 39
3.3.1.X –Işını Kırınım Analizi 39

3.3.2.EDX Analizleri 40
3.3.3.Numune Analizi 40
3.3.4.Manyetik Alınganlık Ölçümleri 41
3.3.5.Elektriksel Direnç Ölçümleri (R-T) 42
3.3.6.DC Manyetik Ölçümleri 43
4.BULGULAR VE TARTIŞMA 44
4.1.$(Bi_{2-x}Ga_x)Sr_2CaCu_2O_2$Örneğinin X-Işınları Difraksiyonu Sonuçları 44
4.2.$(Bi_{2-x}Ga_x)Sr_2CaCu_2O_2$Örneklerinin SEM Analizi Sonuçları 45
4.3.EDX Analizi Sonuçları 51
4.4.$(Bi_{2-x}Ga_x)Sr_2CaCu_2O_2$ Örneklerinin Elektriksel Direnç Ölçüm Sonuçları…. 62
4.5.$(Bi_{2-x}Ga_x)Sr_2CaCu_2O_2$Örneğinin D.C. Magnetik Ölçümleri 67
4.6.$(Bi_{2-x}Ga_x)Sr_2CaCu_2O_2$Örneğinin M-T Magnetik Ölçümleri 74
5.SONUÇLAR VE ÖNERİLER 75
5.1.Sonuçlar 75
5.1.1.$(Bi_{2-x}Ga_x)Sr_2CaCu_2O_2$ Örneğinin X-Işınları Difraksiyonu Sonuçları 75
5.1.2.$(Bi_{2-x}Ga_x)Sr_2CaCu_2O_2$SEM Analizi Sonuçları ve EDX Analizi Sonuçları…..... 76
5.1.3.$(Bi_{2-x}Ga_x)Sr_2CaCu_2O_2$ Örneklerinin Elektriksel Direnç Ölçüm Sonuçları... 77
5.1.4.$(Bi_{2-x}Ga_x)Sr_2CaCu_2O_2$ Örneğinin D.C. Magnetik Ölçümleri 77
5.1.5.$(Bi_{2-x}Ga_x)Sr_2CaCu_2O_2$ Örneğinin M-T Magnetik Ölçümleri 79
5.2.Öneriler 79
KAYNAKÇA 81
ÖZGEÇMİŞ 86

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

T:	Sıcaklık
T_c:	Kritik Sıcaklık
HT_c:	Yüksek Sıcaklık Süperiletkenleri
J_c:	Kritik Akım Yoğunluğu
H_c:	Kritik Manyetik Alan
T_{conset}:	Süperiletkenliğe Geçiş Sıcaklığı
$T_{coffset}$:	Süperiletkenlik Sıcaklığı
B:	Manyetik Alan
M:	Manyetizasyon
K:	Kelvin

Kısaltmalar

BCS:	Bardeen-Cooper- Schrieffer Teorisi
SEM:	Taramalı Elektron Mikroskobu
EDX:	Enerji Dağılımı X-Işını Spektroskopisi
XRD:	X Işını Kırınımı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Süperiletkenliğin tarihsel gelişim süreci 6
Şekil 1.2. Direnç-sıcaklık eğrisi 9
Şekil 1.3. Üçlü faz diyagramı 10
Şekil 1.4. Cooper çiftleri ve bozon oluşumu 12
Şekil 1.5. Cooper çiftleri oluşumu ve yapı içerisindeki oluşumu 13
Şekil 1.6. Cooper çiftlerinin dönüş (spin) hareketi 13
Şekil 1.7. Süperiletken ve normal malzemelerin manyetik alan içerisindeki davranışı 15
Şekil 1.8. Normal durum ve süperiletken durum 15
Şekil 1.9. I. Tip ve II. tip süperiletkenlerde manyetik alan geçişleri 16
Şekil 1.10. Dış manyetik alan (a) H<Hc1 ve (b) Hc1<H<Hc2 durumunda girdap oluşumu 17
Şekil 1.11. 850 °C' te Bi2O3-SrO-CaO-CuO sisteminin dörtyüzlü faz diyagramı 21
Şekil 1.12. Bi-2201 fazının tetrahedral kristal yapısı 22
Şekil 1.13. Bi-2212 fazının tetrahedral kristal yapısı 23
Şekil 1.14. Bi-2223 HTS'nin tetrahedral kristal yapısı 24
Şekil 1.15. sol-jel oluşum evreleri 27
Şekil 1.16. Süperiletken teknolojisinin uygulanması 31
Şekil 3.1. (a) XRD cihazı çalışma sistemi ve (b) Bragg yasası çizimi 40
Şekil 3.2. AC manyetik alınganlık ölçüm sisteminin şematik gösterimi 42
Şekil 3.3. Standart dört nokta yöntemi 43
Şekil 4.1. A, B, C ve D örneklerinin XRD sonuçları 45
Şekil 4.2. A numunesi BSCCO örneğine ait SEM görüntüleri (a) 20.00 kV,5.00KX, 10µm (b) 20.00kV, 1.00KX, 20µm (c) 20 kV,X5000, 20µm (d) 20.00kV, 20.00KX, 2µm 47
Şekil 4.3. B numunesi BSCCO örneğine ait SEM görüntüleri (a) 20.00 kV,5.00KX, 10µm (b) 20.00kV, 1.00KX, 20µm (c) 20 kV,X5000, 20µm (d) 20.00kV, 20.00KX, 1µm 48

Şekil 4.4. C numunesi BSCCO örneğine ait SEM görüntüleri (a) 20.00 kV,5.00KX, 10µm (b) 20.00kV, 1.00KX, 20µm (c) 20 kV,X5000, 20µm (d) 20.00kV, 20.00KX, 1µm 49
Şekil 4.5. D numunesi BSCCO örneğine ait SEM görüntüleri (a) 20.00 kV,5.00KX, 10µm (b) 20.00kV, 1.00KX, 20µm (c) 20 kV,X5000, 20µm (d) 20.00kV, 20.00KX, 1µm 50
Şekil 4.6. A numunesinin EDX analizi (a) objects 13 (b) objects 14 (c) objects 15 51
Şekil 4.7. B numunesinin EDX analizi (a) objects 9 (b) objects 10 (c) objects 11 (d) objects 12 54
Şekil 4.8. C numunesinin EDX analizi (a) objects 5 (b) objects 6 (c) objects 7 (d) objects 8 57
Şekil 4.9. D numunesinin EDX analizi (a) objects 2 (b) objects 3 (c) objects 4.. 60
Şekil 4.10. X=0 için (A Örneği) BSCCO örneğine ait direnç-sıcaklık eğrisi 63
Şekil 4.11. x=0.06 (B örneği) için (Bi2-xGax)Sr2CaCu2O2 sistemi için direnç-sıcaklık eğrisi 64
Şekil 4.12. x= 0.12 (C örneği) için (Bi2-xGax)Sr2CaCu2O2 sistemi için direnç-sıcaklık eğrisi 65
Şekil 4.13. x=0.20 (D örneği) için (Bi2-xGax)Sr2CaCu2O2 sistemi için direnç-sıcaklık eğrisi 66
Şekil 4.14. A numunesine ait manyetik alan-sıcaklık grafiği 68
Şekil 4.15. B numunesine ait manyetik alan-sıcaklık grafiği..... 69
Şekil 4.16. C numunesine ait manyetik alan-sıcaklık grafiği..... 69
Şekil 4.17. D numunesine ait manyetik alan-sıcaklık grafiği 70
Şekil 4.18. A, B, C, D örneklerine ait 10 K' de elde edilen histeresiz eğrileri 71
Şekil 4.19. A, B, C, D örneklerine ait 10 K' de elde edilen JC-H eğrisi 73
Şekil 4.20. A, B, C, D numunelerine ait manyetik alan sıcaklık eğrisi..... 74
Şekil 5.1.A, B, C ve D örneklerinin XRD sonuçları 76
Şekil 5.2. A, B, C, D örneklerine ait 10 K' de elde edilen histeresiz eğrileri 78
Şekil 5.3. A, B, C, D örneklerine ait 10 K' de elde edilen JC-H eğrisi 79

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Süperiletkenlik gösteren elementlerin bazıları ve geçiş sıcaklıkları... 8
Çizelge 1.2. BSCCO'larda n=1,2,3 için oluşan fazların özellikleri 20
Çizelge 4.1. Elementlerin BSSCO içerisindeki kütlece miktarı (A numunesi objects 13) 52
Çizelge 4.2. Elementlerin BSSCO içerisindeki kütlece miktarı (A numunesi objects 14) 52
Çizelge 4.3. Elementlerin BSSCO içerisindeki kütlece miktarı (A numunesi objects 15) 53
Çizelge 4.4. Elementlerin BSSCO içerisindeki kütlece miktarı (B numunesi objects 9) 55
Çizelge 4.5. Elementlerin BSSCO içerisindeki kütlece miktarı (B numunesi objects 10) 55
Çizelge 4.6. Elementlerin BSSCO içerisindeki kütlece miktarı (B numunesi objects 11) 56
Çizelge 4.7. Elementlerin BSSCO içerisindeki kütlece miktarı (B numunesi objects 12) 56
Çizelge 4.8. Elementlerin BSSCO içerisindeki kütlece miktarı (C numunesi objects 5) 58
Çizelge 4.9. Elementlerin BSSCO içerisindeki kütlece miktarı (C numunesi objects 6) 58
Çizelge 4.10. Elementlerin BSSCO içerisindeki kütlece miktarı (C numunesi objects 7) 59
Çizelge 4.11. Elementlerin BSSCO içerisindeki kütlece miktarı (C numunesi objects 8) 59
Çizelge 4.12. Elementlerin BSSCO içerisindeki kütlece miktarı (D numunesi objects 2) 61
Çizelge 4.13. Elementlerin BSSCO içerisindeki kütlece miktarı (D numunesi objects 3) 61
Çizelge 4.14. Elementlerin BSSCO içerisindeki kütlece miktarı (D numunesi objects 4) 61

Çizelge 4.15. A, B, C, D örneklerine ait 10 K’ de elde edilen JC değerleri 72

1. GİRİŞ

1.1. Tezin Amacı ve İçeriği

Bilim dünyasında yapılan her yeni çalışma teknolojide yeni buluşların ve sonraki çalışmaların temelini oluşturmaktadır. Gaz soğutma teknikleri olan fiziksel, mekanik ve kimyasal yöntem ile soğutma gibi tekniklere ek olarak, malzemelerin mutlak sıfıra yakın değerlerdeki davranışları incelenerek süperiletken malzemeler keşfedildi. Ek olarak, doğru koşullar altında yapılan deneylerle teknik açıdan önemli yeni keşifler elde edilebilir. Süperiletkenlik özelliği de bu önemli keşiflerden biridir.

Onnes tarafından yapılan keşfin ardından bu malzemelerin davranışları incelenmeye başlanmıştır. Bu çalışmalardan elde edilen bilgilere dayanarak, yeni süperiletkenlik kavramı doğdu. Süperiletkenlik, artan sayıda çalışma ile farklı bir boyut kazanmıştır.

Hollandalı olan Fizikçi Heike Kamerlingh Onnes tarafından Helyum (He)'u 1908 yılında sıvılaştırmayı başarmıştır. 1911 yılında yaptığı çalışma, bu malzemenin elektriksel özdirencinin, Hg'yi 4,15K'nin altına düşürerek ölçülemeyecek kadar düşük olduğunu kanıtladı. Hg'nin sahip olduğu, cıvanın kritik sıcaklık (T_c) olarak adlandırılan değerin altına düşürüldüğü zaman bu muazzam iletimsel özelliğine Onnes süperiletkenlik adını koymuştur.

Hg' nin süperiletkenliği keşfedildikten sonra alüminyum (Al), kalay (Sn) ve kurşun (Pb) gibi metallerin de test edildiğinde ve belirli kritik sıcaklık değerlerinin altında ölçüldüğünde süperiletkenlik sergiledikleri bulundu.

R. Ochsenfeld ve W. Meissner, süperiletkenlerin 1933 yılında muazzam iletken olmanın yanı sıra araştırmaları daha da ileri götürülerek süperiletken malzemelerin diyamanyetik özellik gösterdiklerini keşfetmiştir. Süperiletkenlik manyetik akıyı dışarlama özelliği nedeniyle enerji kaybını en aza indiren hareketleri sırasında sürtünmeden dolayı ve bununla birlikte oluşan manyetik alan içerisinde askıda durabilen malzemelerin üretilmesine olanak sağlamıştır. Harici bir manyetik akıya tepki olarak oluşan ve malzemeye bu özellikleri veren malzeme yüzeyindeki perdeleme akımdır.

Süperiletkenlik ile ilgili yapılan araştırma ve çalışmaların ilk zamanlarında genel olarak elementer yapıda olan metallerin bir tek bu özelliği taşıdığı sanılmaktaydı. Bu metallerde yalnızca çok düşük olan sıcaklıklarda süperiletken özellik gösteren malzeme haline gelebiliyordu. Soğutma işlemi yapmak için kullanılan He (helyum) gazı maliyeti fazlaca arttırmaktaydı. Daha sonrasında ise yapılan çalışmalarla çok atomlu moleküler yapılı bileşiklerin ve yarıiletkenlerin de süperiletkenlik özelliğini gösterebileceği de keşfedilmiştir. Cu-O tabanlı olan süperiletkenlerin keşfi de 1986 yılında olmuştur. 1987 yılında ise T_c değeri olarak adlandırılan yüksek kritik sıcaklık değeri 110K'e kadar çıkabilen ve tekrar Cu-O tabanlı olan Bi-Sr-Ca-Cu-O (BSCCO), Hg-Ba-Ca-Cu-O ve Tl-Ba-Ca-Cu-O' ya benzeyen yüksek sıcaklık süperiletkenlik gösteren malzemeler bulunmuştur. Bu buluş ile beraber bu malzemelerin sıvı azot ile soğutulmasıyla geçiş sıcaklığının altına düşürülmesi, bu alandaki çalışmaları oldukça yoğunlaştırmıştır. Bu malzemeler içerisinde özellikle Bizmut(Bi) tabanlı olan BSCCO süperiletken malzemeleri üzerine birçok çalışmalar ve araştırmalar yapılarak birçok tez ve makale yayımlanmıştır. Bunun sebebi ise Bizmut (Bi) tabanlı olan süperiletken malzemelerin Bi-2201, Bi-2212, Bi-2223 olan farklı fazlarının bulunması ile beraber bunlara kısmi yer değiştirme uygulamalarına ve bu malzemelere katkılama yapılmasına uygun olmasından dolayı oldukça geniş çaplı bir çalışma alanına sahip olmuştur.

Süperiletken malzemelerin bulunması ve gelişimi için birçok deneye dayalı uygulamalı çalışmalar yapılarak bu malzemeler, yapılan çalışmalarla temellendirilmiştir. Cu-O tabanlı olan yüksek sıcaklık süperiletkenlere kısmi yer değiştirme yöntemleri ve katkılamayla ilgili çalışmalara yoğunluk verilerek yeni birçok yüksek sıcaklık (HT_c) yapılar ortaya çıkmıştır. BSCCO yapısında olan örneklere vanadyum, selenyum, molibden, volfram, potasyum, tungsten, kobalt, gadolinyum ve sodyum gibi ağır metal, yarı metal ve metal gibi malzemeye katkılama yapılarak bir sürü ara yapılar oluşturulmuştur. Oluşturulan bu malzemelerin manyetik ve elektriksel özellikleri araştırılıp incelenmiştir.

Daha önceki yıllarda yapılmış olan çalışmalarla BSCCO yapılarına farklı olan birçok deneysel yöntemler ile Ga katkılaması ile malzeme üzerinde oluşan etkileri araştırılmıştır. Yapılan bu tez çalışmasında ise periyodik tablosunun geçiş

metali olan ve 3A grubunda bulunan Ga elementinin BSCCO yapısındaki Bi elementinin azaltılarak Ga elementinin arttırılması yani Bi ile kısmi yer değişiminin süperiletkenlik özelliği üzerine olan etkileri incelenmesi amaçlanarak deneysel yöntemler yapılarak birçok ölçüm alınmıştır.

Süperiletkenliğin keşfi ile beraber mevcut olan birçok teknolojik aletlerin gelişimine de fayda sağlamıştır. Süperiletken malzemelerin mükemmel olan manyetik ve elektriksel özelliklerinden dolayı MR cihazları MRI'lara MAGLEV'lere, kablolar HTSC'lere, piller ise manyetik enerji depolama SMES'lere dönüştürülmüştür.

Yapılan "3A grubu Toprak Elementi Katkılı BSCCO Bulk Süperiletkenlerin Katı Hal Yöntemi ile Üretimi ve Karakterizasyonu" adlı çalışmada, BSCCO-2212 süperiletkeni, x=0; 0,06; 0,12 ve 0,20 gibi belirlenen oranlarda Galyum-Bizmut' un kısmi yer değiştirmesi ile $(Bi_{2-x}Ga_x)Sr_2CaCu_2O_2$ yapısına sahip 3'er gramlık örnekler hazırlanmıştır. Katı-hal tepkime yöntemi ile hazırlanan numuneler 845ºC'de 2 defa kalsinasyon ve 1defa sinterleme yapılarak kristal yapı oluşturulmuştur. Geleneksel katı hal yöntemiyle hazırlanan Ga katkılı süperiletken BSSCO malzemelerini 2 defa kalsinasyon ve 1 defa sinterleme yapılarak kritik akım yoğunluğunu iyileştirmek amaçlanmıştır. Sentezlenen malzemenin istenilen kalitede olup olmadığını belirlemek için taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak yüzey ve partikül analizleri yapılmış ve toz X-ışını kırınımı (XRD) ile kristal yapı özellikleri belirlenmiştir. Kritik sıcaklıklar, dört noktalı bir direnç yöntemi kullanılarak belirlendi ve manyetik özellikler, titreşimli bir numune manyetometresi (VSM) kullanılarak belirlendi. Üretilen malzemelerin yapısal özellikleri, süperiletken faz ve kristal kafes parametrelerinin belirlendiği X-ışını kırınımı (XRD) kullanılarak belirlendi. Düşük sıcaklıkta direnç ölçümleri (R-T) ile de belirlendi.

Bu tez kapsamında birçok araştırmacı tarafından farklı elementlerin katkılanması ile yüksek sıcaklık süperiletkenlere olan etkileri incelenmiştir. Bu araştırmanın yapılmasının temel sebebi, yüksek sıcaklık süperiletken malzemelerin temel yapısını anlayabilmek ve T_c, J_c ve H_c'nin süperiletken özelliklerini iyileştirmek ve geliştirmektir. Yüksek sıcaklık süperiletkenlerinin en önemli grupları bakır oksitlerdir. Bakır oksitler arasında da BiSrCaCuO(BSCCO)

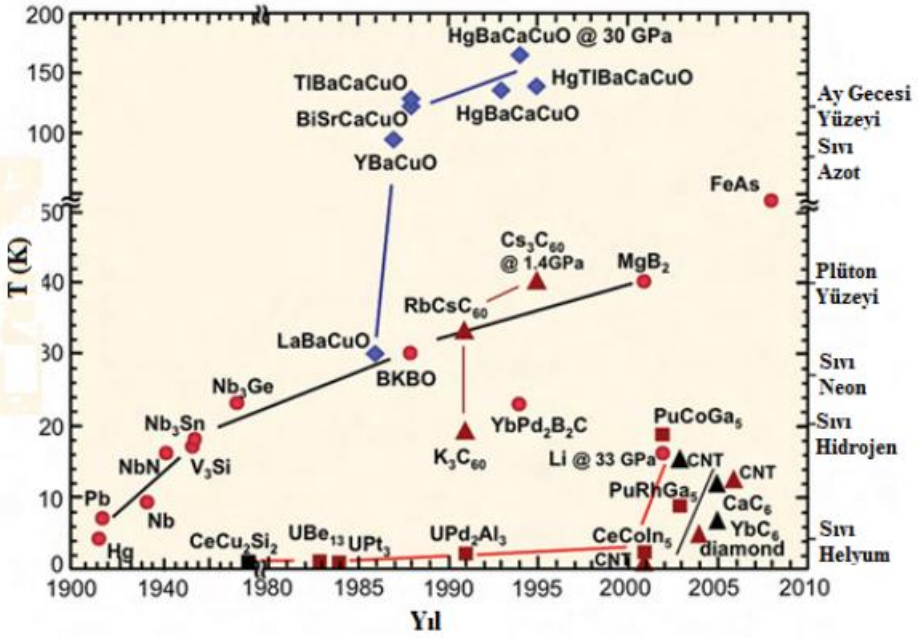
sistemi yaygın olarak incelenmiştir. Bu çalışma kapsamında da hazırlanacak olan bu tez; süperiletken cam-seramik $(Bi_{2-x}Ga_x)Sr_2CaCu_2O_8$ sisteminde Bi ve Ga' nın kısmi yer değiştirmesinin(x=0; 0,06; 0,12; 0,20) elektriksel, manyetik, yapısal ve mekanik özelliklerinin nasıl değiştiği nasıl etkilendiği araştırılmıştır.

1.2. Süperiletkenliğin Tarihsel Gelişim Süreci

Süperiletkenlik H.Kamerling Onnes tarafından 1908 yılında Helyum'u sıvılaştırması ile düşük sıcaklılar fiziği başlamıştır. Onnes helyumu sıvılaştırarak, helyumun fiziksel özelliklerini 4.2K'ye kadar düşük sıcaklıklarda da inceledi. Onnes aynı zamanda bu düşük sıcaklık bölgelerinde oluşan değişim ile metallerin elektriksel dirençlerini de incelemiştir. Özetlenecek olursa, Kamerling, metalin farklı sıcaklıklara direncini incelemek için helyumu sıvılaştırdı. 1911 yılındaki başka bir deneyde Onnes, sıcaklık 4.15K değerinin altına indiğinde cıvanın özdirencinin aynı anda sıfıra indiğini bulmuştur. Onnes yaptığı çalışmalar ve maddelerde gözlemiş olduğu bu davranışa süperiletkenlik ismini vermiştir. Böylece süperiletkenliğin başlangıcı 1911 yılı olarak kabul edilmiştir. Periyodik tablodaki elementlerin çoğu süperiletkendir. Bu elementlere örnek olarak geçiş sıcaklığı(T_c) 9,3K ile en yüksek elementin niyobyum(Nb) olduğu bulunmuştur. 1933 yılında ise Walter Meissner ve doktora öğrencisi Robert Oschenfeld, geçiş sıcaklığının altına soğutulmuş bir küre içerisinde manyetik alanın olmadığını(dışarladığını) gözlemlediler. Gözlemlenen bu özelliğe Meissner Etkisi adını vermiştir. Bu araştırmalardan sonra oluşan gelişmelerden klasik fizik ile ilgili iki teori ortaya çıkmıştır. Bu teorilerin ilki olan Fritz ve Heinz London kardeşler 1935 yılında beraber buldukları ve temelinde Maxwell denklemleri olan adını London Modeli koyan teoridir. London kardeşler buldukları teori ile beraber statik (durgun) manyetik alanın süperiletkenlik özellik gösteren yapının içine hangi oranlarda girebileceğini göstermişlerdir. Bununla beraber London sızma derinliği (λ) adı verilen süperiletkenliğin ilk karakteristik uzunluğu ifadesini geliştirmişlerdir. Bu teorilerin ikincisi de Ginzburg ve Landau tarafından 1950 yılında ortaya konulan Ginzburg-Landau teorisidir. Bu teoride London modelinde bulunan sızma derinliğinin yeni bir ifade oluşturulduğu süperiletkenlik özelliği için olan ikinci karakteristik uzunluk olan uyum uzunluğu(ζ) tanımlanmıştır. Ginzburg-Landau teorisiyle süperiletkenliğin bir düzen parametresi ile açıklamaya

çalışır. Bu, düzen parametresinin süperiletken elektron yoğunluğunun karesiyle orantılı olduğunu gösterir.

1957 yılında BCS teorisi olarak adlandırılan ve J. Bardeen, L. Cooper ve J.R. Schrieffer bilim insanlarının süperiletkenliğin ilk mikroskobik kuantum teorisini ortaya koymuşlardır. BCS teorisi, bugüne kadar süperiletkenliğin doğasını açıklıyor. BCS teorisi, süperiletken malzemelerdeki akıma bağlı elektron çiftlerine dayanır ve normal ve süperiletken durumlar arasında yasak bir enerji boşluğu olduğuna inanılır. Bu teori sayesinde 1972 yılında bu üç bilim adamı Nobel Fizik Ödülünü almışlardır. BCS teorisine göre süperiletkenliğin 30K üzerinde mümkün olamayacağını göstermiştir fakat bununla birlikte, J.G. Bednorz ve K.A. Müller' in 1986'daki çalışmaları, perovskit olarak isimlendirilen bazı seramik metal oksitlerde 35 K' nin üzerindeki sıcaklıklarda süperiletkenliğin var olabileceğini kanıtladı. Yeniden var olan süperiletkenler yeni sıcaklık süperiletkenleri olarak isimlendirilmişlerdir. Bu çalışmalarından dolayı da 1987 yılında ise Nobel Fizik Ödülünü almıştır. 1987 yılının ilk zamanlarında yaklaşık 40K olan atmosfer basıncındaki geçiş sıcaklığı olan Lantanum bileşikleri üretilmiştir. Üretilen yeni olan lantanum bileşikleri yüksek bir basınç değerinin altında 52K olan geçiş sıcaklığına çıktığı görülmüştür. Sonrasında ise geçiş sıcaklığı yaklaşık olarak 90K civarında olan $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ (Y123) bileşiği bulunmuştur. Bu bileşik, sıvı azotun kaynama sıcaklığının 77K olan ve kendi geçiş sıcaklığından az olmasından dolayı önemlidir. Bununla beraber soğutma işleminin kolay ve ucuz olması HT_c(yüksek sıcaklık) süperiletkenlerinin ticaret için yapılacak uygulamalar olarak daha cazip bir duruma gelmiştir. 1988 yılının ilk zamanlarında da geçiş sıcaklığı 110K'e ulaşan BiSrCaCuO bileşiği bulunmuştur.



Şekil 1.1. Süperiletkenliğin tarihsel gelişim süreci

Yapılan araştırmalar ilerledikçe daha sonraki zamanlarda, geçiş sıcaklığı 120–125K olan TBCCO (TlBaCaCuO) keşfedildi. Bu bileşiğin geçiş sıcaklığının 7GPa basınç altında 131.8K olduğu söylenmektedir. 1993'ten beri, geçiş sıcaklıkları 130 K' nin üzerinde olan yüksek sıcaklık süperiletkenlerinde bulunan $HgBa_2Ca_nCu_{n-1}O_{2n+4}$ (n=1.2) bileşikleri bulunmuştur. Cıvalı olan bu bileşiklerde de 10GPa basınç altında geçiş sıcaklıkları 150K olarak rapor edilmiştir. Şekil 1.1 incelendiği zaman bilim literatüründe olan 1 atm basınçtaki en üst seviyede olan T_c sıcaklığının bakır-oksit olan süperiletkenlerinden Hg-Ba-Ca-Cu-O sistemleri sıcaklığı 135K olduğu görülmektedir.

1.3. Süperiletken Malzemelerin Genel Özellikleri

Süperiletken malzemeleri öteki malzemelerden farklı olan temel özellikleri, akımın herhangi bir direnç ile karşılaşmadan iletebilmeleri ve manyetik alanlarda diyamanyetik davranışlarıdır. Süperiletkenlerin karakteristik bir özelliği, belirli bir sıcaklık miktarının aşağısında manyetik duyarlılığın aniden değişmesi ve bu sıcaklık değerinin altında akım taşınmasının gerçekleşmesidir. Bu değere T_c olarak gösterilen kritik sıcaklık değeri denilmektedir. Kritik sıcaklığın altındaki süperiletkenlerde yapısal kusurlardan kaynaklanan kirlenme, iletim

kayıpları ve örgü titreşimleri görülmez. Bununla beraber malzemenin içerisinden elektrik akımı kayıpsız bir şekilde iletilmektedir. Bu durum sıfır direnç olarak isimlendirilmektedir.

Genellikle elementer bir yapıda olan ve ilk keşfedilen süperiletkenlerin T_c değerlerinin daha fazla düşük olması da bilim adamlarının yüksek geçiş sıcaklık değerine sahip olan malzemelerin bulunmasına yönlendirmiştir.

Yapılan çalışmaların ilk zamanlarında süperiletkenlik, akım taşınırken ortaya çıkan dirençsiz iletim özelliği ile temellendirilmiştir. Daha sonraki yıllarda yapılan çalışmalar ve araştırmalarla da süperiletkenlik özellik gösteren malzemelerin bir manyetik alan içinde gösterdikleri davranışları ve normal olan iletkenlerden farklı olan özellikler gösterdikleri incelenmiş ve ortaya koyulmuştur. Belirli bir sıcaklık değerinin altında, süperiletken malzemeler manyetik alanlarda diyamanyetizma sergiler. Bir malzeme, kritik manyetik alan (H_c) olarak bilinenin üzerinde bir kuvvete maruz kaldığında, malzemenin yüzeyinde beliren ve manyetik akının dışarlanmasını sağlayan koruyucu akım (perdeleme akımı) kaybolur. Malzeme içinde akım taşınmasından sorumlu elektron çiftlerinin toplam momentumu değiştiğinde süperiletkenlik ortadan kalkar.

Süperiletken malzemeler belirli sınırlar içinde manyetik ve iletken özellik gösterirler. Bu kısıtlamalardan biri de T_c değerinin altında olma şartıdır. Diğer bir sınırlama kritik akım değeridir. Süperiletken malzemeler, özelliklerini fakat belirli bir orandaki maksimum akım yoğunluğuna kadar koruyabilirler. Bunun nedeni, yüzeyin bir kısmı ve tüm manyetik alanın oluşturduğu kritik manyetik alan değerine ulaşıldığında, akım malzeme içinden geçerken yüzeyde normal bir manyetik alan bölgesinin oluşmasıdır. Bu bölgeler artık süperiletken özelliklere sahip değildir. Akım arttıkça tüm yüzeyi etkiler ve normalleştirir. Bununla birlikte, yüzeyde zayıf manyetik alan bölgeleri kalırsa, malzeme yine de süperiletken özellikler gösterebilir. Bunun nedeni, cismin geometrisine göre oluşan manyetik alanın yüzeyinin değişen derecelerde etkilenmesidir.

Bir malzemenin süperiletkenlik gösterebilmesi için akım yoğunlukları, manyetik alan ve sıcaklıklarının kritik olan değerlerinin altında olması gerekir. Herhangi birinin kritik değerinin üstüne çıkması durumunda süperiletkenlik özelliğini kaybettiği gözlemlenmiştir.

1.3.1. Kritik Sıcaklık(Geçiş Sıcaklığı)

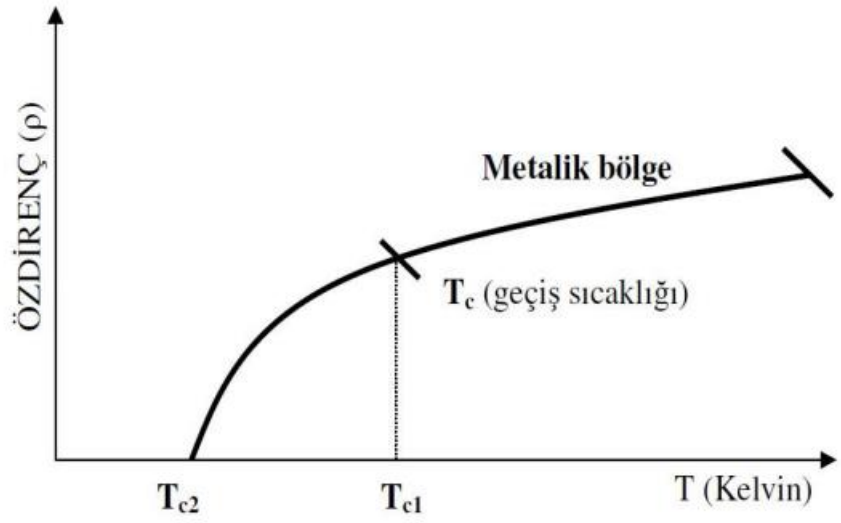
Sıcaklık düştüğünde metallerin ve metal alaşımlarının direnci azalır. Kristal kafes içindeki iyonlar soğudukça daha az titreşirler ve iletim elektronlarının hareketini daha az engellerler. Bu direnç kavramını azaltır. Ancak mutlak sıfırda bile malzeme, kristal kusurları nedeniyle akıma direnir. Bu dirence artık direnç denir. Herhangi bir malzemenin uygulanan bir akıma direncinin aniden sıfıra düştüğü sıcaklık, yani süperiletken faza geçen sıcaklık T_c ile gösterilen ve "geçiş sıcaklığı" veya "kritik sıcaklık" olarak isimlendirilir. Periyodik tablodaki birçok element süperiletken özelliklere sahip olsa da, saf olan bazı elementlerin süperiletken özellik göstermediği mutlak tahmin edilmektedir. Bu elementlere örnek verilecek olursa; Cu, Fe ve Na gibi saf olan elementler sıcaklığı çok az olan değerlerde bile süperiletkenlik özellik göstermediler.

Helyumun süperiletkenlik özelliği keşfedildikten sonra bilim insanları tarafından bu özelliğin diğer metallerin de sahip olup olmadığı araştırılmıştır. Araştırmalar doğrultusunda da bilim adamların çoğu pozitif sonuçlar elde etmiştir. Bazı saf elementler ve geçiş sıcaklıkları Çizelge 1.1'de verilmektedir.

Çizelge 1.1. Süperiletkenlik gösteren elementlerin bazıları ve geçiş sıcaklıkları

Element	Geçiş Sıcaklığı(K)	Element	Geçiş Sıcaklığı(K)
Alüminyum	1.2	Vanadyum	5.3
Niyobyum	9.3	Çinko	0.88
Kuşun	7.2	Zirkonyum	0.65
Kalay	3.7	Kadmiyum	0.5
Titanyum	0,39	Uranyum	0.2
Talyum	2.4	Tungsten	0.01

Şekil 1.2 incelendiği zaman, direnç değeri azalmaya başladığı ilk sıcaklık olarak adlandırılan T_{c1} (başlangıç) ve sıfır olarak adlandırılan sıcaklık T_{c2} (offset), $\Delta T_c = T_{c2} - T_{c1}$ ifadesi denilen geçiş sıcaklığı ortaya çıkar. ΔT_c değeri ne kadar düşükse, yani direnç-sıcaklık eğrisi sıfıra düşüşü ne kadar keskin olursa, malzeme süperiletken olarak o kadar iyi özellik gösterir.



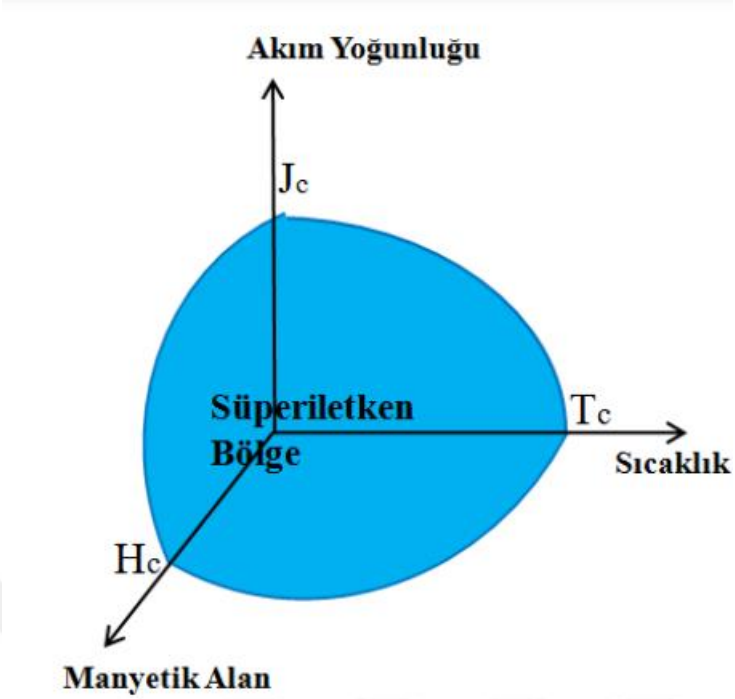
Şekil 1.2. Direnç-sıcaklık eğrisi

1.3.2. Kritik Manyetik Alan

Meissner, dışarıdan uygulanmış olan bir manyetik alanın, yapıların süperiletkenliğini yok ederek onu normal olan bir iletkene dönüştürdüğünü keşfetti. Malzemenin sıcaklığı T_c'nin altına ayarlandığında ve bir dış manyetik alan uygulandığında, süperiletken olan fazdan normal olan iletken faza geçiş gözlenir. Gözlemlenen faz değişimine neden olan manyetik alana kritik manyetik alan adı verilerek H_c ile gösterilmiştir.

1.3.3. Kritik Akım Yoğunluğu

Süperiletkenlik özelliği keşfi ile beraber ince tellerden geçen akımın miktarı ilgi görmeye başladı. Çalışma sonucunda süperiletkenlik özelliğini yok etmeden iletilebilecek elektrik miktarının bir üst sınırının olduğu tespit edildi. Ulaşılan üst sınıra kritik akım yoğunluğu denir.



Şekil 1.3. Üçlü faz diyagramı

Üçlü faz diyagramında H_c, T_c ve J_c şekil 1.3'te gösterilmiştir.

1.4. Süperiletkenlerde BCS Teorisi ve Akımın Taşınması

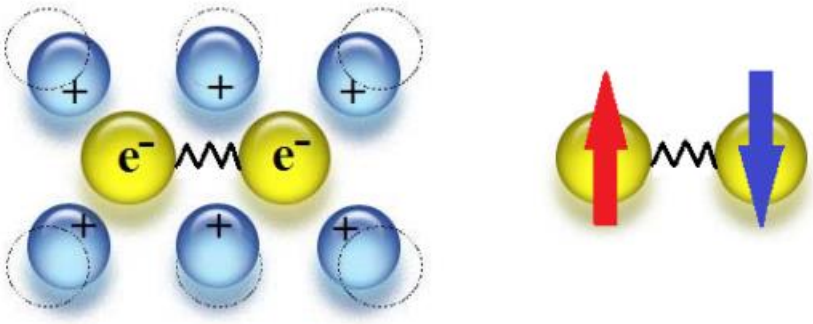
Günümüz teknolojisinde, iletkenlik özelliği iyi olan ve çoğunlukla kullanılan alüminyum, altın, bakır ve gümüş gibi metaller elektrik akımının taşınması için kullanılmaktadır. Bu metallerin kullanılmasının sebebi ise akım taşındığı zaman enerji kaybının en az seviyeye indirilmesidir. Atomlar metalik bağ oluşturarak bir araya gelir ve iyi bir iletken olan metal oluşur. Oluşan bu iyi iletken yapıda elementlerin çekirdek kısımları kümeleşerek kümeler etrafında elektron bulutları oluşur. Oluşan bu elektron bulutlarında serbest elektronlar kolayca hareket edebilirler. Safsızlık ve yapısal kusurlar gibi nedenlerden dolayı da akım iletimi olduğu zaman mutlaka enerji kaybolmaktadır.

Süperiletken malzemelerde ise elektrik akımının taşınması daha farklı oluşmaktadır. Akımın taşınıp iletilmesinde taşıyıcı yapılar Cooper çiftleridir. Cooper çifti olarak adlandırılan bu yapıda negatif yüklü olan iki elektronun birbirlerine karşı devamlı saçılma etkisi oluşturmalarına karşı elektron çiftlerinin toplam momentumu aynı kalmaktadır. Bu olay Cooper çiftleri içerisinde direnç oluşumunu engellemektedir. Bu sebeple de yapıda akım kayıpları olmamaktadır.

Normal olan metal malzemelerde iletkenlik açıklanırken, Fermi-Dirac istatistiği ve elektron hareketi göz önünde bulundurulur. Yani özetle iletim ve valans bantları arasında oluşan elektron yer değiştirmesi ile beraber elektrik akımı meydana gelmektedir. İletken için belirleyici olan etki maddenin bant aralığıdır. Süperiletkenlerde ise Cooper çiftleri ile yani birbirleri ile etkileşim içerisinde olan elektron çiftleri ile elektrik akımı sağlanmaktadır. Süperiletkenlerin karakterini daha iyi anlamak için üç bilim adamı olan John Bardeen, Leon N. Cooper ve J. Robert Schrieffer bilim adamlarının 1957 yılında BCS Teorisi olarak adlandırılan BCS teorisini öne sürmüştür. BCS teorisiyle elektronların birbirleri ile olan etkileşimlerini Cooper çiftleri ile ifade edilmiştir. Bardeen, Cooper ve Schrieffer bilim adamlarının bulduğu mikroskobik teori, sıfır değerindeki direnç ve akının dışarlanması olan süperiletken malzemelerin belirgin olan özelliklerinin anlatılmasında başarılı olmuşlardır.

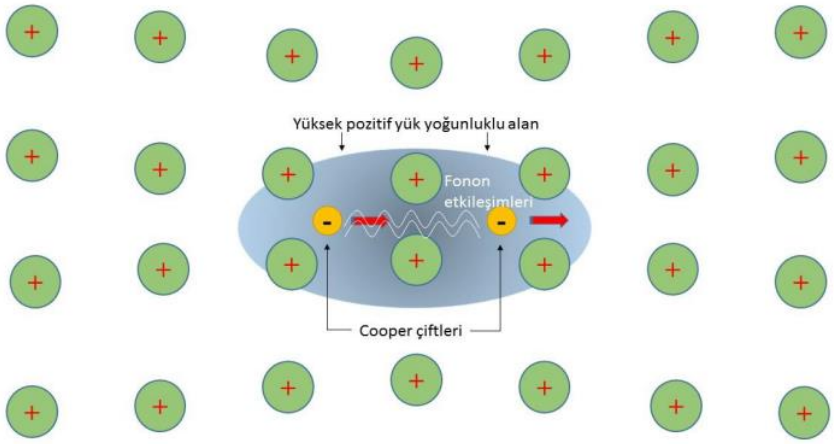
BCS teorinde normalde aynı yükler birbirini iterken, her iki yükün negatif olduğu ve birbirini itmesi gerekirken bir arada duran yükler söz konusu olmaktadır. Geçiş sıcaklığının altındaki süperiletkenlik ve makroskobik olarak tek bir kuantum yapısını işgal eden topluca bağlı Cooper çiftleri, yapı içinde hiç direnç yokmuş gibi hareket eder. Cooper çiftlerinde, yapının pozitif yüklü bölgelerindeki hızlı hareket eden elektronlar kafesteki zıt yükleri çekerek yapının büzülmesine neden olur. Bu dalgalanmanın oluşması sırasında bir başka elektron gelişen bu çekimsel alandan etkilenir ve ilk elektronu izlemeye başlar. BCS teorisine göre Cooper çiftlerinin doğrusal momentumu sıfır olmalıdır. Başka bir deyişle, elektronlar ters yönde dolaşır. Tüm elektronlar, dönüyormuş gibi görünmelerini sağlayan doğrusal bir momentuma sahiptir. Doğrusal momentum spinleri olarak adlandırılan eşleştirilmiş Cooper çiftlerine sahip elektronlar, BCS teorisine göre zıt yönlerde olmalıdır (Şekil 1.4).

Normalde elektronlar benzer kuantum yapısında bulunmayacağı için Fermi-Dirac istatistiğine uyar. Süperiletken yapıda ise Cooper çiftlerinin iki elektronun da aynı olan kuantum yapısında bulunmalarından ötürü bozonlara benzer davranırlar. Bu durumda da Bose-Einstein istatistiğine uyarlar. Fakat elektronların az bir kısmı çiftlerinin bundan dolayı örgünün hepsi Bose-Einstein istatistiğine uymaz.

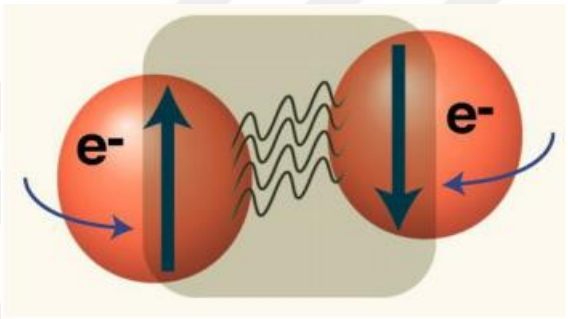


Şekil 1.4. Cooper çiftleri ve bozon oluşumu

Sıradan metallerde iletkenlik sözcüğü ifade edilirken elektron hareketleri ve Fermi-Dirac istatistiği dikkate alınır. Basitçe söylemek gerekirse, elektrik akımı, değerlik ve iletim bantları arasında elektronların transferi ile oluşturulur. Bant aralığı, malzemenin iletkenliği üzerinde belirleyici bir etkiye sahiptir. Süper iletkenlerde, birbirleriyle etkileşime giren elektron çiftleri bir akım oluşturur. John Bardeen, Leon N. Cooper ve J. Robert Schrieffer 1957 yılında, süperiletkenlerin doğasını anlamak için iyi bilinen BCS teorisini sundular ve Cooper çiftleri yoluyla elektronların etkileşimini açıkladılar. Cooper çifti adı verilen çiftler halinde negatif bir yük ile eşleştirilmiş elektronlar, akımın taşınmasında rol oynar. Cooper çiftleri şu şekilde oluşturulur; Yapının pozitif yüklü bölgesinde, kafesteki hızlı hareket eden elektron zıt yükleri çeker ve yapı büzülür. Bu salınım sırasında, Şekil 1.4'te gösterildiği gibi, ikinci elektron bu yerçekimi alanının etkisi altına girer ve birinci elektronu takip eder. Burada Cooper çiftlerinin meydana gelmesinde pozitif olan yüklerin de rol oynadığını söyleyebiliriz. Şekil 1.5'te gösterildiği gibi, Cooper çiftlerinde ters yönde olduğu için, elektronlarının her birinin dönüşünden kaynaklanan spin adı verilen doğrusal momentumun toplamı sıfır olmaktadır. Elektronlar aynı kuantum yapısında oldukları için bozonlar gibi davranırlar ve Bose-Einstein istatistiklerini takip ederler.



Şekil 1.5. Cooper çiftleri oluşumu ve yapı içerisindeki oluşumu



Şekil 1.6. Cooper çiftlerinin dönüş (spin) hareketi

Cooper çiftleri malzemelerdeki süperiletkenlik özelliğini ortaya çıkarır ve bunlar arasındaki etkileşim geçici ve zayıftır. Bu sebepten dolayı elektronlardan biri çiftinden kolay bir şekilde ayrılabilir. Sonrasında da farklı bir elektronla yeniden eşleşebilir. Küçük bir hacimde olan elektronların yüksek hızları göz önüne alındığında, örgü yapısının içindeki bütün elektronlar başka bir elektronla kocaman bir etkileşim yapısı kurabilir. Bu etkileşimden dolayı oluşan hareketler sayesinde aslında elektronlar birbirini kontrol eder. Bu sayede örgü ile oluşabilecek çarpışmaları engeller. Minimum enerjili yapılarından dolayı Cooper çiftleri safsızlıklardan ve yapısal kusurlardan dolayı gelen enerji kayıpları da ortadan kalkar. Süperiletken olan bir malzemenin özdirenci sıfır olmasıyla elektrik akımını kayıpsız iletimini BCS teorisi ile açıklanabilmektedir.

Süperiletkenliği sağlamak için yeterince büyük Cooper çiftlerinin oluşumu için aşağıdaki koşullar gereklidir:

a. Kafesteki keyfi termal fononların sayısını azaltmak için sıcaklığı düşük tutmak,

b. Elektron-fonon etkileşimi güçlüdür, bu nedenle iletken elektronların termal kafes titreşimi ile etkileşimi zayıftır, malzeme oda sıcaklığında küçük bir miktarda direnç oluşturur ve düşük sıcaklıklarda süperiletkenlerin meydana gelmesini engellemez,

c. Fermi enerjisinin hemen altında çok sayıda elektron (bunlar Cooper çiftleri oluşturabilen elektronlardır).

d. İki tane elektronun antiparalel dönüşü vardır (bu durumda elektronlar bir çift oluşturacak kadar yakındır).

e. Dışarıdan uygulanan bir elektrik alanın yokluğunda, çiftteki iki elektron eşit fakat zıt doğrusal momentuma sahiptir. (Bu, çift oluşumunda yer alan maksimum elektron sayısını kolaylaştırır.)

Sonuç olarak BCS teorisi;

a. Elektronlar arasındaki çekici etkileşimlerle oluşan temel durumdaki kristaller süperiletkendir ve E_g enerjisi ile en düşük uyarılmış durumdan ayrılır.

b. BCS teorisinde temel durum, tüm elektronlar bağ çiftleri oluşturacak şekilde ayarlanır.

c. Süperiletkenliğin nüfuz etme derinliği ve toplam uzunluk uyum özellikleri BCS teorisinin sonuçlarından biridir.

d. Bir süperiletken halkadan geçen manyetik akı kuantumludur. Akı kuantumunun London tarafınca tavsiye edilen değerin yarısına eşit bulunduğunu göstermiştir.

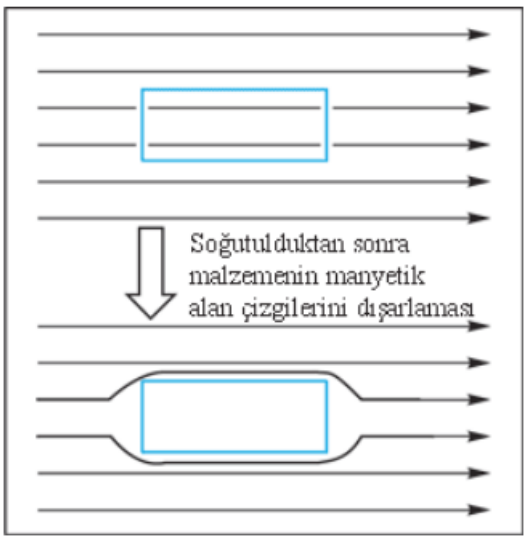
1.5. Meissner Etkisi

Süperiletkenler için önemli olan özelliklerden biri de Meissner etkisidir. Meissner etkisi manyetik alan içerisinde malzemenin davranışını açıklar. Bu özellik Meissner ve R. Ochsenfeld bilim adamlarının 1933 yılında keşfetmesidir. Meissner etkisi olarak isimlendirilen özellik ile beraber öteki iletkenlerle süperiletkenleri ayırmaktadır. Lenz kanununa göre, iletkenin manyetik bir alanda hareket eden veya değişen bir akı yoğunluğunun etkisinde olan iletken içerisinde, manyetik alan etkisinin azalış ve artışına göre kendi manyetik alanını oluşturacak

bir indükleme olur. süperiletken malzemelerde manyetik alanı dışarlama olayı, kritik alan sıcaklığının altında sürekli bir şekilde gözlenir. Bu durum şekil 1.7'de gösterilmektedir. Süperiletkenler, manyetik alan içerisinde kritik sıcaklığın altına düşürüldüğü zaman, içerisinde bulunan elektronlar, hareketlerini zıt yönde oluşturacak şekilde bir akı düzenlenmektedir. Yüzey üzerinde oluşan ve perdeleme olarak adlandırılan bu koruyucu akım dış manyetik alana eşit ve zıt yönde bir akı yoğunluğu oluşturarak net akının sıfır olmasını sağlar.



Şekil 1.7. Süperiletken ve normal malzemelerin manyetik alan içerisindeki davranışı



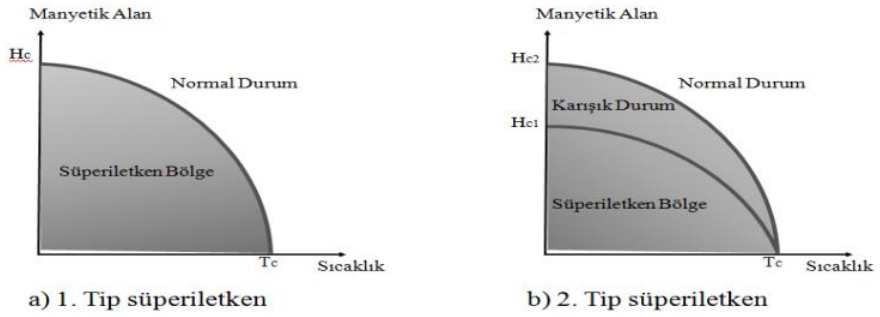
Şekil 1.8. Normal durum ve süperiletken durum

Süperiletken malzemelerde H_c olarak gösterilen kritik manyetik alan değeri farklılık gösterebilir. Bağımsız bir değişken olan sıcaklığa bağlı olarak değerler farklılık gösterir.

$$H_C(T) \approx H_C(0)[1 - (\frac{T}{T_C})^2] \qquad (1.1.)$$

Denklem 1.1'de verilen, $H_c(T)$ değeri, T sıcaklığındaki kritik manyetik alanı gösterir. Denklemde verilen T_c değeri malzemenin süperiletkenliğini devam ettirilmesinde belirleyici bir özelliği olarak üst bir sınır olarak yer alır.

Süperiletken malzemeler, manyetik alan etkisi altında oldukları kritik değere ulaştığı zaman karşılık verdiği tepkiye göre I. Tip ve II. Tip süperiletkenleri olarak adlandırılırlar. Kritik manyetik alan ve kritik sıcaklık değerlerinin altında I. Tip ve II. Tip olan süperiletken malzemeler sıfır direnci ve diyamanyetik özellikleri korur.



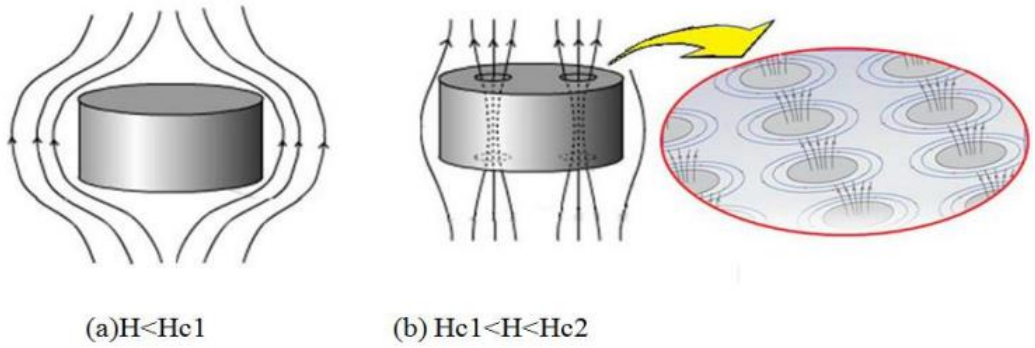
Şekil 1.9. I. Tip ve II. tip süperiletkenlerde manyetik alan geçişleri

Şekil 1.9'da görüldüğü üzere kritik manyetik alan değerinin üzerine çıkıldığı zaman I. Tip ve II. Tip süperiletken malzemelerin normal iletkenliğe geçişlerinde farklılık göstermektedir.

I. Tip olan süperiletken malzemeler genel olarak tek atomlu metallerden oluşan süperiletkenlerdir. I. Tip süperiletkenler manyetik alana maruz kaldığında H_c kritik değerinin üstündeki bir değere çıkarsa, süperiletken malzeme aniden diyamanyetik özelliğini kaybederek normal bir iletken gibi davranır. H_c olan kritik manyetik değeri düşük olduğundan dolayı gösterilen diyamanyetik özellikleri zayıftır.

II. Tip olan süperiletken malzemeler ise, birbirini izleyen bazı aşamalardan oluşmaktadır. Malzemenin süperiletken durumdan normal bir iletken hale

geçerken karışık durum olarak adlandırılan bir ara aşamadan geçmektedir. II. Tip süperiletken malzemelerde H_{c1} ve H_{c2} olarak isimlendirilen iki tane kritik manyetik alan değeri vardır. Karışık durum, manyetik alan H_{c1} değerine ulaştığı zaman başlamaktadır. Manyetik alan süperiletkenin içerisine nüfuz etmeye başladığı zaman normal halin oluştuğu dairesel bölgeler oluşmaya başlamaktadır. Buna rağmen süperiletkenlik özellik gösterme durumunu sürdürmektedir. Bu bölgelerde oluşan yoğun bir manyetik akı, silindirik bir biçimde olan tüpler oluşturur. Ancak daha yüksek akı değerleri süperiletkenliği ortadan kaldırabilir. Bu silindirik tüpler, dönen süper akımlarla çevrilidir. Girdaba benzediği için girdap (vorteks) olarak adlandırılır. Helezoik bir şekilde olan ve malzemenin içerisine işleyen bir manyetik bir akı ile sarılmış olan tüplere girdap denir. Bununla beraber vorteksler birbirleri ile etkileşim yaparak düzenli yapılar halinde girdap kristallerini oluşturur.



Şekil 1.10. Dış manyetik alan (a) $H<H_{c1}$ ve (b) $H_{c1}<H<H_{c2}$ durumunda girdap oluşumu

Şekil 1.10(a)'da görüleceği gibi dışarıda bulunan manyetik alan kritik manyetik alan H_{c1} değerinin aşağısında olduğundan girdap oluşumu yoktur. Şekil 1.10(b)'de ise manyetik alan H, $H_{c1}<H<H_{c2}$ arasında olduğu için akı tüplerini çevreleyerek yüksek akımlı olan girdaplar oluşturur. Oluşmuş bu girdaplar nedeniyle normal olan bölgeler ile bozulmamış olan süperiletken olan bölgeler arasında bulunan negatif olan enerji ara yüzeyler bulunur. H_{c1} olan manyetik seviyesinin üstünde oluşan girdap süperiletken malzemenin enerjisini düşürerek kararlı olan yapısını korumayı sürdürür. Sonuç olarak karışık durum olarak adlandırılan evrede süperiletkenlik özelliği korunduğu ortaya çıkmaktadır. II. Tip

olan süperiletkenler H_{c2} değerine kadar diyamanyetik özelliğini korur. Bu değerin üstünde ise sıfır direnç ve diyamanyetik alan özelliklerini kaybeder ve normal duruma döner. II. Tip süperiletkenlerin, süperiletkenlik özelliğini daha yüksek değerde olan alanlarda koruyabilmesi için diyamanyetik özellikleri daha güçlüdür.

1.6. Yüksek Sıcaklık Süperiletkenleri

Süperiletkenlik kavramını Hollandalı H.K. Onnes tarafından 1911 yılında Hg metalinin 4.15K değerinin aşağısında olan bir özdirencinin ölçemeyecek kadar düşük olduğunu bulmuş ve süperiletkenliği tanımlanmıştır. Bunun üzerine yapılan birçok çalışmada farklı metallerin de belirli olan bir kritik sıcaklık değerinin aşağısında aynı özellikleri gösterdiğini incelemişlerdir.

BCS teorisi kullanılarak yapılan matematiksel hesaplamalar sonucunda, sıcaklık değerin 30K'i geçtiği zaman süperiletkenliğinin olmadığını göstermiştir. Ancak bu durum 1986 yılında yaklaşık olarak 30K'de süperiletken özellik gösteren bir bileşik keşfedildi. 1986 yılına kadar keşfedilmiş olan süperiletkenlerin kritik sıcaklık değerleri 30K değerinin altındaydı. Bu durumda da bu sıcaklık değerinin altına düşebilmek için sıvı olan He kullanımı, malzemenin üretim maliyetinin daha fazla olmasına neden olmaktaydı. J.G Bednorz ve K. A Müller 1986 yılında keşfettikleri La-Ba-Cu-O olan bileşiğin 30K değerinde süperiletkenlik özelliği gösterdiğini göstermişlerdir. Burada asıl önemli olan bir süperiletken malzeme üretilirken bakır oksidin kullanılmasıdır. Yapılan bu çalışma daha sonrasında Cu-O tabanlı olarak yapılacak süperiletkenler için temel oluşturmuştur. Bunun üzerine, Y-Ba-Cu-O fazı 93K değerinde süperiletkenlik özellik gösterdiği 1987 yılında keşfedilmiştir. Bu malzemeler üzerinde Cu-O tabakasının olumlu sonuçlar gösterdiğini ispatlamışlardır. Bunlardan sonra 100K değerinde ve üzerine çıkan Hg-Ba-Ca-Cu-O ve Bi-Sr-Ca-Cu-O olan bakır-oksit tabakalı malzemeler keşfedilmiştir. Bu malzemeler artık kritik sıcaklık değerine bakılmadan tüm bakır-oksit tabanlı olan bu malzemelere yüksek sıcaklık süperiletkenleri (HT_c) olarak adlandırılmıştır.

Doğada çok fazla sayıda bulunan ve kolay edilen, 77K değerinde olan kaynama sıcaklığıyla sıvı azot soğutucu olarak kullanılmaya başlanmıştır. Sıvı azot deneysel çalışmalar içinde çok daha kolay ve ucuz hale gelmiştir.

HT_c'ler devasa yükseklikte olan alana karşı oldukça dirençlidir. Çok büyük değerlerde bile bu özelliklerinin korurlar. Bu malzemeler yapı gereği II. Tip süperiletkenlerdir. Malzeme H_{c1} değerine ulaştığı zaman belirli bir zaman aralığında karışık durum evresinde süperiletkenlikleri devam eder. Bu malzemelerin sinterleme sıcaklık aralığı çok hassas ve dardır. Süperiletkenliğe geçiş sürecinde malzeme sıcaklığının aynı değerde tutulması gerekir. Oluşabilecek küçük bir sıcaklık değişimi bile farklı moleküler yapılı ara ürünlerin oluşmasına neden olur. Bununla beraber tekrar sinterleme yapıldığı zaman ortama verilmiş olan oksijen gazıyla malzeme içinde Cu-O ve CuO_2 bağlarının oluşumları olmaktadır. Bu bağ yapıları da süperiletkenliği belirler. HT_c'ler genel olarak seramik yapılıdır. Bu nedenle de hassas, kırılgan ve esnek olmayan bir yapıya sahiptirler. Bundan dolayı da uygulama alanları sınırlı ve işlemleri zordur. Bu çalışmanın konusu olan BSCCO süperiletkenleridir.

1.7. BSCCO Ailesi

1.7.1. BiSrCaCuO (BSCCO) Yapısı

BSCCO ailesi, ilk olarak Bi tabanlı ve Ca içeriği olmadan Mitchell ve arkadaşları tarafından 1987 yılında keşfedilmiştir. Bu yapı nadir toprak elementleri içermeyen, Cu-O tabakası içermesine rağmen yaklaşık olarak 20K gibi değeri epey düşük olan bir kritik sıcaklığı vardır. Maeda ve Tanaku 1988 yılında malzemeye Ca(kalsiyum) ekleyerek süperiletkenlik yapısına geçiş sıcaklığının 110K'e kadar arttırdığını keşfetmişlerdir. Deneysel çalışmalarda, Ca içerikli olan bu yapıların 77K üzerindeki kritik sıcaklık değerine sahip olan azot kullanımını sağlamıştır. Genel formülü $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$olan BSCCO yapılı süperiletken malzemeler değerlerine göre 3 temel fazdan oluşur. n=1,2 ve 3 olan bu fazlar, "n" oluşan kristal yapısı tetragonal yapı içerisinde süperiletkenlik özelliğini en çok içeren Cu-O tabaka sayısını belirler. Yapı içerisinde bulunan Cu-O tabaka sayısı, farklı kristal büyüklüğüne sahip ve farklı kritik sıcaklık değerine sahip olan fazların meydana gelmesini sağlar. n=1 değeri için genel formülü $Bi_2Sr_2Cu_1O_6$ ile 20K değerinde kritik sıcaklık değerine sahip Bi-2201 fazı meydana gelmektedir. n=2 fazı için olan genel formülü ise $Bi_2Sr_2Ca_1Cu_2O_8$ olan Bi-2212 fazı 85K olan kritik sıcaklığına sahiptir. n=3 içinde genel formülü

$Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$ olan ve 110K değeri ile en yüksek kritik sıcaklık değerine sahip olan Bi-2223 fazı meydana gelmektedir.

BSCCO yapısının oluşumu sırasında Cu-O tabakalarının meydana çıkması oldukça önemlidir. Bunun nedeni ise süperiletkenliğin bu tabakalar üzerinde gözlemlenmesidir. Malzemenin eriyik olarak hazırlandığı fırınlanma evresinde kaybolan oksijen tekrar malzemeye kazandırılabilmesi için, sinterleme işlemiyle kristal yapının oluştuğu sırada malzemenin üstüne oksijen gazı verilir. Bu aşama en hassas olan aşamalardan biridir. Ortamda oluşacak olan fazı, oksijen gaz yoğunluğu, sinterleme zamanı ve fırın sıcaklığı belirler. Bununla beraber oksijen gazının yoğunluğundaki farklılık ve sıcaklık birden çok faz oluşmasına ya da başka bileşiklerin (yapıların)ortaya çıkmasına sebep olabilir.

Faz belirleyici unsur olarak, BSCCO süperiletken malzemelerinin içerisinde bulunan Cu-O tabakaları ve Ca' nın oranlarıdır. Genel formül olarak $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ temelinde elde edilen 2201, 2212 ve 2223 fazların genel özellikleri aşağıda verilen Çizelge 1.2'de verilmiştir.

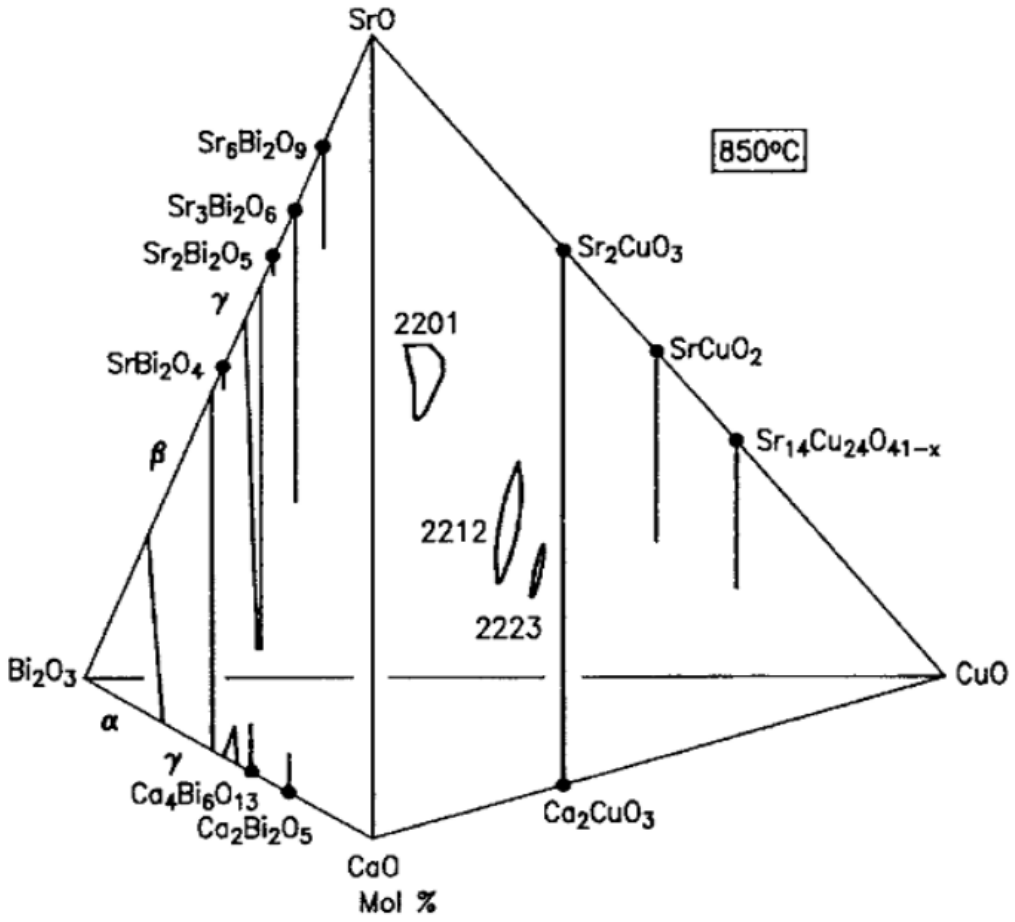
Çizelge 1.2. BSCCO'larda n=1,2,3 için oluşan fazların özellikleri

Yapı	Faz	Kritik sıcaklık(K)	Cu-O tabaka sayısı (n)	Kristal yapı	Örgü paramatreleri
$Bi_2Sr_2CuO_6$	Bi-2201	<20	1	Tetragonal	a=3.79 c=24.40 a=5.40 c=24.40
$Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$	Bi-2212	85	2	Ortorombik Tetragonal	a=5.40 c=30.80 a=3.80 c=30.60 a=5.41 c=30.60
$Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$	Bi-2223	110	3	Tetragonal	a=5.40 c=37.09

BSCCO süperiletkenlerinin yapısında bulunan n değeri 1'den 3'e kadar kritik sıcaklık değeri de gittikçe değeri artış göstermektedir. Ancak n' nin 3'ten büyük değerleri için süperiletkenlik malzemelerde kristalleşme gözlenmemektedir.

BSCCO yapılı olan süperiletken malzemeler üretilirken oluşum evrelerinde birçok farklı ara ürün meydana gelmektedir. Şekil 1.11'de verilen faz diyagramı kullanılarak bu şekilde oluşan kimyasal tepkimeler oluşum karakterleri

açıklanmaktadır. Fazlasıyla heterojen bir yapının malzeme adımlarını gösteren, Bizmut tabanlı olan süperiletken malzemelerin faz çizgesinde bulunan, Bi_2O_3, CaO, SrO ve CuO olan temel bileşiklerle beraber BSSCO fazlarıyla beraber ara ürünlerde meydana geldiği görülmektedir.



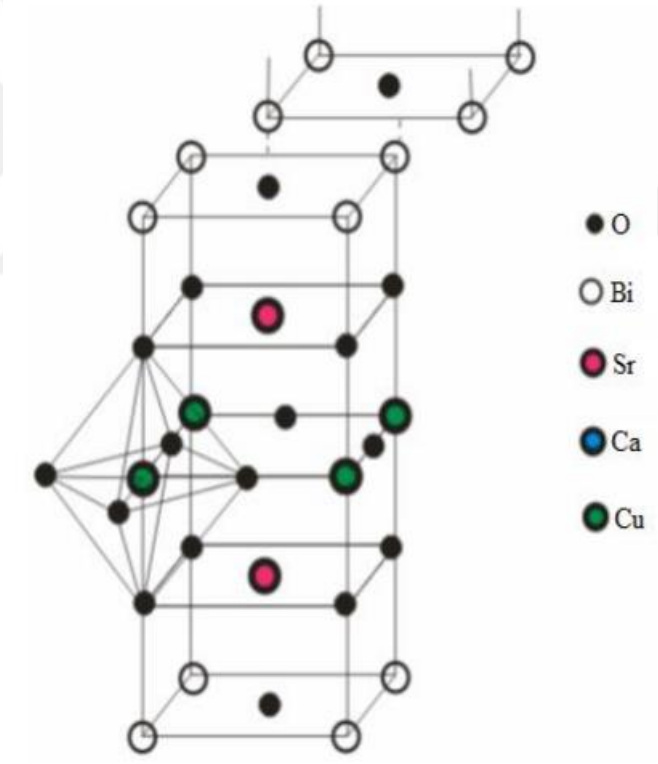
Şekil 1.11. 850 °C' te Bi2O3-SrO-CaO-CuO sisteminin dörtyüzlü faz diyagramı

Şekil 1.11'de verilen 4 yüzlü faz diyagramında 2201, 2212 ve 2223 olan fazların meydana geldiği bölgeleri verilmektedir. Şekilden de anlaşılacağı gibi bu bölgelerin dar olması o fazların elde edilmesinin zor olduğunu göstermektedir. Şekilde de görüldüğü gibi 2223 fazının alanının dar olması o fazın daha da zor elde edildiğini göstermektedir.

Kristallerin oluşum sıcaklığı 800ºC -850ºC arasında olan birçok bileşiğin ortaya çıktığı ve burada da istenilen fazların elde edilmesinin ne kadar zor olduğu verilen faz diyagramında da anlaşılmaktadır. İstenilen fazların kolay elde edilmesi için bu malzemelere üretim aşamasında Pb (kurşun) katkısı yapılmıştır.

Katkılanmış veya Bi-Pb'nin kısmi- yer değiştirmesi, oluşacak olan fazların erime noktalarının başka oluşacak olan ara bileşiklerin eriyik olan malzemelerin içinde çözdürülmesi sağlanmaktadır. Katkılanan kurşun maddesi süperiletkenlik özelliğini iyileştirir.

BSCCO' nun $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ olan genel formülü için, n=1 değeri ile elde edilen $Bi_2Sr_2CuO_6$ formülü ile verilen Bi-2201 fazında Ca tabakası oluşmamaktadır. En dışarıda Bi-O düzlemleri bulunan ve arasında Sr-O düzlemleri bulunan ve ortada bulunan Cu-O düzlemleri şekil 1.12'da gösterilen tetragonal bir yapıya sahiptir. Merkezde bulunan Cu atomu, 4 tane O atomuyla oluşturulan düzlemde, aynı zamanda beş tane O atomuyla da piramidal bir yapı oluşmaktadır. İlk olarak keşfedilen Bi tabanlı bu malzemenin kritik sıcaklığı yaklaşık 20K'dır.

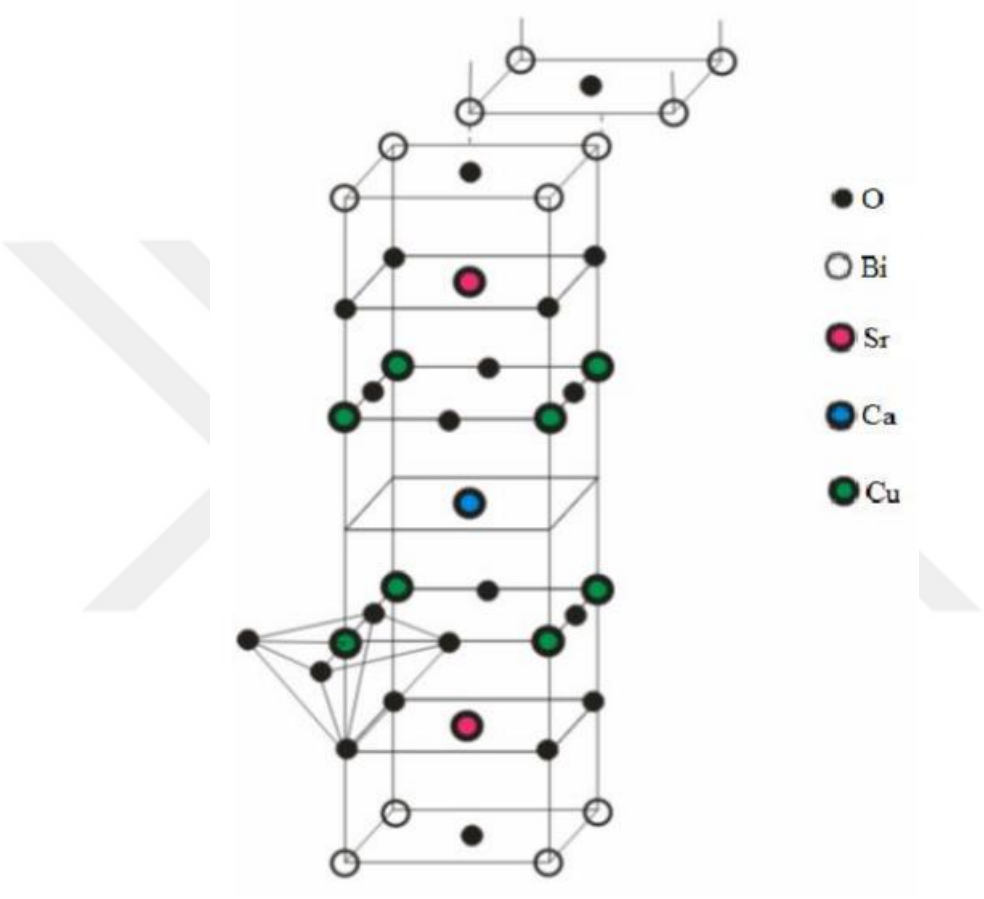


Şekil 1.12. Bi-2201 fazının tetrahedral kristal yapısı

Kristal yapının örgü parametreleri düşey doğrultuda c=2.4nm, yatay doğrultuda ise a=b=0.54nm olduğu Şekil 1.12'da gösterilmiştir.

Bi-2212 fazında ilk olarak Ca tabakası oluşumu meydana gelmektedir. n=2 değerine göre, $Bi_2Sr_2Ca_1Cu_2O_8$ bileşiği oluşmaktadır. Şekil 1.13'den de görüldüğü

gibi, iki Cu-O düzlemleri arasında ve tetragonal yapının tam merkezinde Ca tabakası vardır. Yapının alt ve üst tabanlarını Bi-O ve Sr-O düzlemleri oluşturmaktadır. Kristal yapı içlerinde Cu atomları dört tane O atomuyla beraber Cu-O tabakalarını oluşturur. Aynı zamanda da beş tane oksijen atomuyla da piramidal bir yapı oluşturmaktadır. Bu malzemenin süperiletkenliğe geçiş için olan kritik sıcaklık değeri 85K olarak verilmektedir.

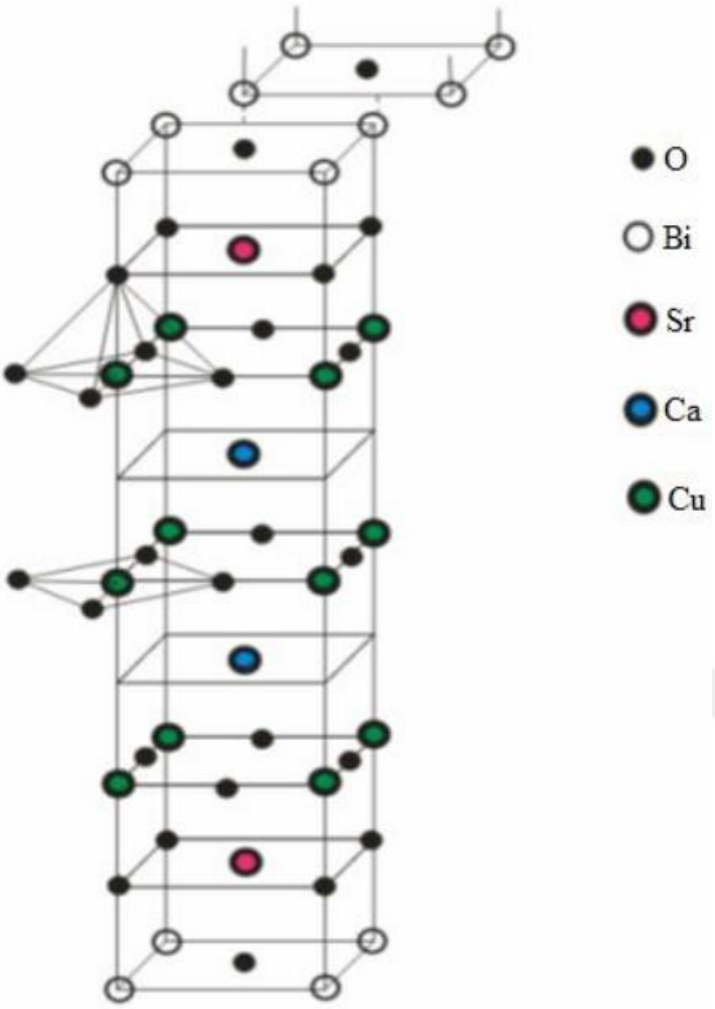


Şekil 1.13. Bi-2212 fazının tetrahedral kristal yapısı

Bi-2212'nin kristal yapısı ortorombik yapıda, düşey doğrultuda c=3nm, yatay doğrultuda ise a=b=0.38nm olan örgü parametreleri şekil 1.13'te görülmektedir.

Bi tabanlı olan süperiletken malzemeler içerisinde n=3 değerine sahip Bi-2223 fazı en yüksek kritik sıcaklık 110K değerine sahiptir. Şekil 1.14'te de verildiği gibi faz diyagramında da dar alanları olduğundan Bi-2223 fazı elde edilmesi en zor olan yapıdır. Bu faz şekil 2.14'te verilen tetragonal yapıda bulunan Cu-O düzlemi bulunur. Katmanlar halinde dizilen ve yapının tam

ortasında bulunan Cu-O düzlemleri arasında Ca düzlemleri yerleşmişlerdir. Bi-O ve Sr-O düzlemleri tarafından alttan ve üstten çevrelenmiş tetrahedral bir kristal yapıya sahiptir. Cu atomları dört tane O atomuyla dörtgen, 5 tane O atomlarıyla da piramidal olan iki farklı tür oluşturur.



Şekil 1.14. Bi-2223 HT_c' nin tetrahedral kristal yapısı

Örgü parametreleri, a=b=0.54nm ve c=3.7nm olan ve en uzun olan Bi-tabanlı kristal yapı şekil 1.14'te verilmiştir.

1.7.2. BSCCO Malzeme Üretim Yöntemleri

Süperiletken malzemeler hazırlanırken, çökeltme metodu, katı-hal tepkime metodu, eritme-döküm metodu ve sol-gel metodu yaygın olarak kullanılmaktadır. Hazırlanan Bi-tabanlı süperiletkenler hazırlanırken kullanılan bu yöntemler

farklılık gösterse bile yöntemlerin üçünde de sinterleme ve ısıl işlemler yapılırken benzer aşamalar vardır.

1.7.2.1. Çökeltme yöntemi

Pek yaygın olmayan bir yöntem olsa da, numune hazırlanırken, aşamaların kolay kontrol edilebilmesi ve kısa sürede hazırlanmasından dolayı çökeltme yöntemi tercih edilen bir yöntemdir. Üretilecek olan malzemeyi oluşturacak olan maddeler ile birlikte ve kullanılacak bu maddeler kadar amonyum nitrat bir beher içerisinde karıştırılarak 180ºC-200ºC sıcaklıklarda akışkan bir hale getirilmesiyle karışım oluşturulur. Çözelti hazırlandığı sıralarda N_2O, N_2 ve CO_2 gibi zehirli gaz çıkışı gözlemlenir. Üretimin ilk aşamasında hazırlanan çözelti içerisine katılan su ve amonyum nitrat gibi maddelerin ayrışıp uzaklaştırılıncaya kadar karıştırılarak kabın alt kısmında siyah renkli olan bir çökelti oluşmaktadır. Elde edilmiş olan bu çökelti öğütülme işlemi yapılarak toz haline getirilir. Bu işlemden sonra önce kalsinasyon yapılır daha sonra presleme ve ondan sonra da sinterleme işlemi de yapılarak istenilen malzeme üretilmiş olur.

1.7.2.2. Eritme-döküm yöntemi

Cam seramik olan süperiletken malzemelerin yapımında en çok kullanılan ve kullanışlı olan yöntem eritme-döküm yöntemidir. Bu yöntemde malzeme hazırlanırken her aşama üretilecek olan malzemeyi etkileyebilir bundan dolayı stokiyometrik tartımdan, sinterleme aşamasına kadar çok hassas olunmalıdır. İlk aşamada hazırlanmak istenen malzemenin kimyasal formülü göz önünde bulundurularak kullanılacak olan elementlerin kütle değerine göre başlangıç malzemelerinden, hassas bir terziyle, belirlenen stokiyometrik miktarlarda tozlar hazırlanarak bir karışım oluşturulur. İhtiyaç halinde ise malzemeye kalsinasyon işlemi yapılarak istenmeyen yabancı maddeler malzemeden uzaklaştırılabilir. Bu işlemler yapıldıktan sonra malzemenin iyi bir şekilde homojen bir yapı elde edebilmek için toz karışımı otomatik bir karıştırma cihazı veya elde karıştırılarak istenilen şekilde karıştırılır. Hazırlanmış olan bu homojen karışım yüksek sıcaklıklara dayanıklı olan bir potaya bırakarak 1100ºC-1200ºC arasındaki homojen ve eriyik bir malzeme elde edilebilmesi için fırınlama işlemi yapılır. Fırınlama yapılırken kullanılan kap, numunelerle reaksiyona uğramayacak şekilde

seçilmelidir. Malzeme bu aşamaya kadar tüm eritme-dökme yöntemi kullanılırken yapılan tüm işlem aşamaları aynıdır. Bundan sora ise malzemenin hazırlanması iki farklı yöntem ile devam edilir.

a. Fırınlamadan sonra hazırlanan eriyik malzeme kendisine yakın sıcaklıkta olan başka bir fırında bulunan bakır kalıplara dökülerek, serbest soğutma yapılarak oda sıcaklığına kadar soğutulması gerçekleştirilir. Son olarak malzeme istenilen biçimdeki kalıplara dökülerek şekillendirilir.
b. Fırınlama yapılırken oluşturulan eriyik numuneler daha önceden -18ºC'ye kadar soğutulmuş metal plakalar üstüne dökülür. Soğuk olan ikinci plaka da hiç bekletilmeden malzeme üstüne koyulur. Bu uygulama yapılırken çok dikkatli olunmalıdır. Bunun sonucunda ise kalınlığı 0.6-0.8nm olan çok ince bir tabakaya sahip olan cam malzeme üretilmiş olur.

Yukarıda verilen metotlardan herhangi biri ile elde edilmiş malzemeler, sinterleme adı verilen ikinci bir pişirme işlemine tabi tutulur. Yaklaşık 850°C sıcaklıktaki yatay boru fırına konulan malzeme, fırında 1lt/dk O_2 gazı ile 120 saat sinterlenerek süperiletken kristal yapı oluşturulur. Malzemenin içindeki bileşikler O_2 gazı ile birleşerek kristal bir yapı oluşmasını sağlar. Sinterleme işleminin sonunda, malzeme fırında doğal olarak oda sıcaklığına kadar soğur ve işin miktarına bağlı olarak toz veya dökme halde kullanılabilir.

1.7.2.3. Sol-jel yöntem

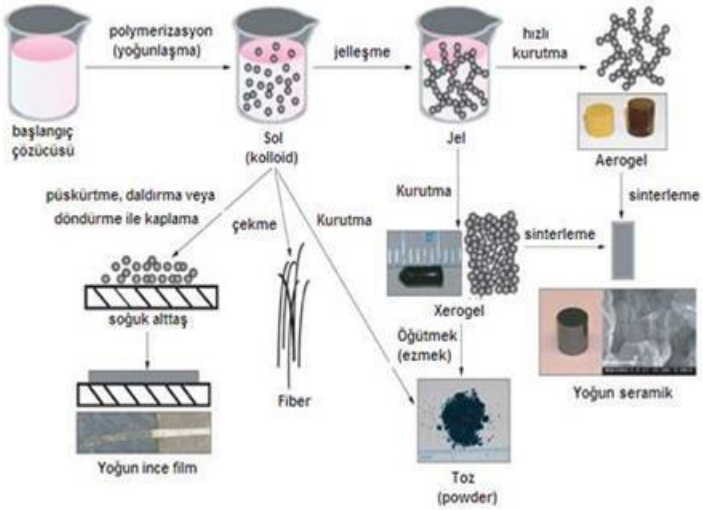
Sol-jel metodu, süperiletken üretimi için oldukça pratik bir metottur. Sol-jel yönteminde genellikle sistem sıvı halden (sol) katı hale (jel) geçer. Yapılan işlem ile birçok seramik ve cam malzeme üretilebilir. Ebelmen sol-jel sürecini ilk olarak 1846' da tesadüfen keşfetti. Dönemin fizikçilerinin ilgisini çekmemiştir. 1939'da Geffcken, SiO_2'nin sol-jel yöntemiyle film oluşturmak için kullanılabileceğini göstererek bu metot için oldukça önemli bir harekette bulunmuştur. Sol-jel yöntemi 1953 yılından sonra çok fazla kullanılmaya başlandı.

1970'lerde, düşük sıcaklıklarda monolitik inorganik jeller oluşturan ve bunları camlara dönüştüren sol-jel işlemi yeniden ilgi gördü. Neredeyse bir asır sonra Alman Schott şirketi cam üretimi için sol-jel tekniğini kullandı.

Sol-jel metodu anlatılırken metal alkoksit çözeltileri, metal tozları, nitratlar, hidroksitler ve oksitler benzer biçimde doğal olmayan bileşikler istenilen oranlarda seçilir. Bir çözelti oluşturmak için bu bileşikleri su ve asitle karıştırılır. Bu çözeltiyi karıştırmak için belirli bir sıcaklık vardır. Bu sıcaklıklarda karıştırma, çözeltide bir dizi kimyasal reaksiyonun meydana gelmesine neden olur. Bu reaksiyonların bir sonucu olarak, parçacıklar, yüzey yüklerinin elektrokimyasal etkileşimleri yoluyla ağlar oluşturur. Bu ağ sistemin tüm noktalarına ulaşır ve bir jel oluşturur.

Solda; bu, sıvı içindeki kolloidal parçacıkların bir süspansiyonudur. Kolloidal parçacıklar, 500 nm'den küçük ve çıplak gözle görülemeyecek kadar küçük parçacıklardır. Bu nedenle boyutu ışığın dalga boyu kadardır ve normal bir optik mikroskopla görülemez. Jel, koloidal parçacıkların çökelmesiyle oluşan bir tortudur.

Katı ve sıvı fazlar arasında bir faz vardır. Sol-jel yönteminin en büyük özelliği. Başlangıç malzemesi olarak bir metal bileşiğinin sulu bir çözücü içinde dağıtılmasından oluşur. Bu nedenle, başlangıç malzemeleri farklıdır. Başlangıç malzemeleri metal-organik malzemeler ve inorganik malzemeler olarak ayrılabilir. Metal-organik maddeler, organik çözücülerdeki metal alkoksitlerden meydana gelir. İnorganik maddeler şunlardır: Sulu çözeltide metal tuzlardan elde edilmiştir. Bu yöntem daha ucuzdur, ancak kontrol edilmesi daha zor olma dezavantajına sahiptir.



Şekil 1.15. Sol-jel oluşum evreleri

Sol-jel oluşumu pek çok işlem sonucunda oluşur. Bu süreçlerde ilk adım çözüm üretmektir. Bu adım, homojen bir çözelti elde etmek için çeşitli başlangıç malzemelerinin uygun bir çözücü ile reaksiyona sokulmasını içerir. Çözelti hazırlamadan sonraki sol-jel adımları; hidroliz, polimerizasyon, yoğuşturma, jelleşme, yıkama ve yaşlandırmadır.

a. **Hidroliz reaksiyonları**

   Sol-jel yöntemi başlangıçta homojen bir saf başlangıç malzemesi çözeltisi verir. Alkokside su eklenerek hidroliz meydana gelir.

b. **Yoğunlaştırma reaksiyonu**

   Yoğunlaşma reaksiyonlarında hidrolize olan maddeler oksijen ile bağlanır.

c. **Jelleşme**

   Bir çözelti aniden akışkanlığını kaybedip esnek bir katı haline geldiğinde jelleşme, reaksiyonun hızına ve morfolojisine bağlı olarak gerçekleşir. Bu sayede mikro yapısı kontrol edilebilir. Jelleşme, hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyonları yoluyla gerçekleşir.

d. **Yaşlanma**

   Yaşlandırma; sol-jel prosesinde jelleşmeden sonraki aşamadır. Yaşlanma, ıslak jelin içerdiği kimyasallarla reaksiyona girmesi ve stabilize olması için geçen süredir.

e. **Kurutma**

   Kurutma; sol-jel'in en önemli aşamalarından biridir. Kurutma işlemi sırasında gözeneklerin içindeki solvent yok edilir. Kurutma kılcal basınç ile kontrol edilir. Bu basınç jelin büzülmesine neden olur.

f. **Sinterleme**

   Ara yüzey enerjisinden kaynaklanan bir yoğuşma uygulamasıdır. Bu, katı-buhar fazlar arasında viskoz akış veya difüzyonla maddenin transferi olup, yüzey alanında azalma ve gözeneklilik kaybı ile sonuçlanır. Jeller için bu aralık çok daha geniştir. Bu nedenle itici güç, düşük sıcaklıklarda bile sinterlemeye izin verecek kadar büyüktür.

1.7.2.4. Katı-hal tepkime yöntemi

Bu metodun malzeme yapım aşamaları kontrol edilebilir, ucuz ve basittir. Bu nedenlerle en fazla önerilen ve yaygın olarak kullanılan tekniktir. Bu işlem

için başlangıç malzemeleri çoğunlukla karbonatlar ve oksitler gibi bileşiklerdir. Kimyasal formüle göre hesaplanan hammaddelerden, imal edilecek malzemenin cinsine göre belirli oranda stokiyometrik olarak ölçülüp alınır. Havanda homojen bir toz haline getirilen karışım, kalsinasyon işlemine tabi tutularak içindeki nem, karbondioksit ve oksitler uzaklaştırılır. Karıştırılan başlangıç malzemesi, üretilen malzemenin türüne (BSCCO, YBCO, TBCCO, vb.) bağlı olarak 750°C ile 950°C arasında ısıtılan sıcaklık kontrollü bir fırında numune ile birlikte reaktif olmayan bir potaya yerleştirilir. Bir süre bu sıcaklıkta tutulup, ara sıra çıkarıp karıştırılır ve tekrar fırına verilir. Nem ve istenmeyen maddeler giderilene kadar bu işlem birkaç kez tekrarlanır. Birincil ısıl işlemi tamamlayan homojen karışım, pelet oluşturmak için 4 ila 6 ton basınçla kalıplanır. Son olarak, ikinci ısıl işlem O_2 gazı ile sinterlemeyi içerir. Süperiletken kristallerin oluşumu burada bekleniyor. Kalsinasyon ve sinterleme işlemi fırın sıcaklığını ve süresini dikkate alınmalıdır. Bu metot en fazla istenilen metottur. Çoğu araştırma grubu, üretim basitliği ve düşük maliyeti nedeniyle bu yöntemi kullanır. Bu yöntem oksitler, karbonatlar, nitratlar vb. bazlı bileşikler üretir. İyi sonuçlar için başlangıç maddesinin saf olmasına özen gösterilmelidir. Birinci aşama olarak, tozlar oksitlere dayalı stokiyometrik miktarlarda karıştırılır ve homojenlik için öğütülür. Öğütmenin bir başka nedeni de karışımı ince bir toz haline getirmektir. Bu tozlar oda sıcaklığında stabildir ve süperiletken sistemler tarafından sinterlenir. Kalsinasyon işlemi, nemi ve karbondioksit gibi uçucuları gidermek için malzemeyi erime noktasının altında ısıtır. BSCCO sisteminde kalsinasyon işlemi yaklaşık olarak 775-850°C'de gerçekleşir ve 10-100 saat sürer. Homojenliği daha fazla olan bir çözelti oluşturabilmek ve karbonatları uzaklaştırmak için öğütme ve pişirme işlemi birkaç kez tekrarlanabilir. Bu işlemler sırasında numunenin renginde bir değişiklik gözlemlenir. Son olarak, toz numune tabletler halinde işlenir. Nihai pelet, yapının kristal oluşumunu tamamlamak için 1-400 saat boyunca belirli bir sıcaklıkta sinterlenir (tavlanır). Sinterleme işlemi, gözenekli yapıdaki tozun yüzey alanını küçülten ve parçacıkların temas noktalarını arttıran, buna bağımlı olarak gözenek şeklinde değişikliğe ve gözenek hacminde azalmaya neden olan bir ısıl uygulamadır. Karışımı meydana getiren atomlar arasındaki bağları güçlendirmek, polikristaller oluşturmak ve kristal kusurlarını azaltmak için bir sinterleme işlemi

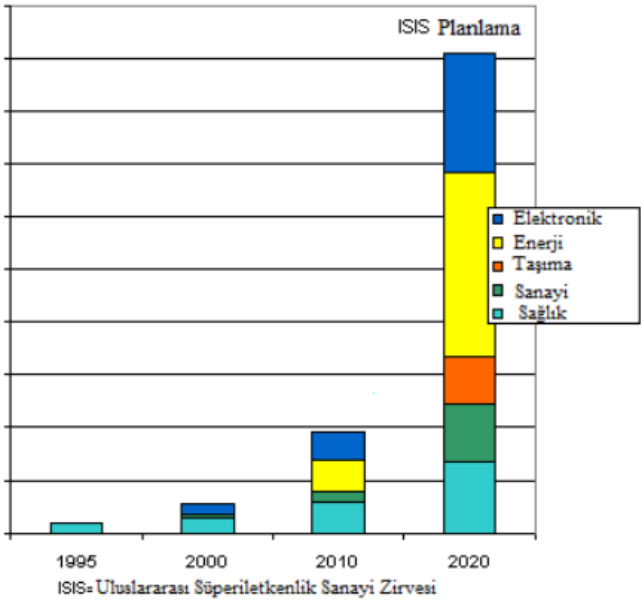
gerçekleştirilir. Sinterleme sabit bir gaz atmosferi altında gerçekleşir. Burada kullanılacak olan gaz atmosferi mühimdir. Çünkü hızlı oksitlenen malzemeler için argon gazı, oksijen gerektiren yapılar için hidrojen gibi oksijen gazı gibi uygun bir atmosfer kullanılmalıdır. Isıl işlemlerden olan sinterleme aşamasında önemli olan bir diğer husus soğutma aşamasıdır. Soğutma aşamasının yavaş olmalıdır. Çünkü yavaş çalışırsanız, malzeme çatlamaz veya kaymaz. Dikkat edilmesi gereken başka bir konu ise, seçilen potanın yüksek sıcaklıklarda olmasıdır. Malzeme difüzyonu potadan gerçekleşeceği için önem gerektiren bir parametredir.

1.8. Süperiletkenliğin Teknolojideki Uygulama Alanları

Şimdiye kadar keşfedilen süperiletken malzemelerin kritik sıcaklığı çok düşük. Bu, önemli uygulamaları çalıştırmamızı engeller. Bu engel ortadan kalktığında dünya mevcut enerji krizinden çıkacaktır.

Şekil 1.16'da görülebileceği gibi, süperiletken malzemelerin teknolojideki uygulama alanları enerjinin santrallerden şehirlere verimli bir şekilde iletilmesi, güçlü mıknatıs gerektiren uygulamalar (manyetik rezonans, maglev trenleri vb.) ve mıknatısların yığın halinde depolanmasıdır. Manyetik alan olarak enerji, mikroelektronikte istenmeyen ısının önlenmesi, nükleer manyetik rezonans spektroskopisi (NMR). Süperiletken mıknatısların kullanıldığı bir diğer alan ise kesintisiz güç kaynaklarıdır.

Diğer alanlar arasında manyetik ayırma teknolojisi, süper ekspres gibi yukarı doğru manyetik yerçekimi kullanan taşıma teknolojisi, proton terapisi kullanan kanser tedavisi gibi tıbbi uygulamalar (yüksek parçacık fiziği ve serbest elektron lazer teknolojisi uygulamaları) vb.



Şekil 1.16. Süperiletken teknolojisinin uygulanması

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Maeda ve arkadaşları (1998) yaptıkları bu çalışmada; herhangi bir nadir toprak elementi içermeyen Bi-Sr-Ca-Cu-O sisteminin yeni bir yüksek T_c oksit süperiletkenini keşfettik. $BiSrCaCu_2O_x$ oksit, yaklaşık 105K T_c'ye sahiptir ve $Yba_2Cu_3O_7$'ninkinden 10K'dan fazla yüksektir. Bu oksitte, yüksek T_c elde etmek için Sr ve Ca'nın bir arada bulunması gereklidir.

Kazin ve arkadaşları (1999) yaptıkları bu çalışmada; Bi–Sr–Ca–Cu–Ga–O sistemindeki faz ilişkileri 850º–900ºC' de araştırıldı. Ga içeren iki fazın Bi-2212 ile uyumlu olduğu bulundu. Bu fazların bileşimleri $Bi_{0.2}Sr_{1.8-x}Ca_xGa_2O_z$ ve $Bi_{1.7}Sr_{2.3}Ca_{0.6}Cu_{1.6}Ga_{0.4}O_z$ olarak tahmin edilmiştir. Bi-2212'deki Ga içeriği mol olarak %15-25 ile sınırlandırılmıştır. Bi-2212'nin Ga içeren fazlarla karışımı 870°C civarında erimeye başladı ve 890°C' de sıvı ve $(Sr, Ca)_3Ga_2O_6$ fazı verdi. Süper iletken kompozitler Bi-2212/$Bi_{0.2}Sr_{1.8-x}Ca_xGa_2O_z$, kısmi eritme prosedürü kullanılarak hazırlandı. Katkı maddesinin T_c üzerinde çok az bir etkisi oldu, malzemedeki akı sabitlemesi hiç gelişmedi.

Deniz ve arkadaşları (2001) yaptıkları çalışma ile$Bi_{1.6}Pb_{0.3}Sb_{0.1}Sr_{2-x}K_xCa_2Cu_3O_y$ yapısının süperiletkenlik özellikleri seramik yapılara x=0, 0.01, 0.02, 0.03 ve 0.04 mol oranları eklenerek elde edilmiştir. Faz içi yüksek sıcaklık süperiletkenleri Bi(2223), Sr yerine Manyetik hassasiyet ölçümü ile analiz edilirler. Numuneler iki farklı sinterleme koşulunda katı hal reaksiyonu yöntemiyle hazırlandı. 850°C' de 192 saat sinterlenen numunelerde yüksek T_c fazının, 835°C'de 120 saat sinterlenen numunelere göre daha baskın olduğunu gözlemlediler. Ayrıca katkı maddelerinin eklenmesiyle süperiletken duruma geçiş sıcaklığının arttığını ve geçişin daha keskinleştiğini gözlemlemişlerdir.

Balcı ve arkadaşları (2001), cam-seramik metodu ile BSCCO yapısında (3223), Pb(3223) ve (2223) bileşiklerini üreterek, numunelerin parça ve toz halindeki termal analizleri DSC, DTA ve kullanarak gözlemlemişlerdir. Bu karışımlara ait olan aktivasyon enerjilerin Kissenger, Takhor ve Augiss-Benett modellerini kullanarak hesaplamalar yapmışlardır. Bunun haricinde de termal analiz sonuçlarından yararlanılarak kristalleşme mekanizmalarını tartışmışlardır.

Kölemen ve arkadaşları (2001) yaptıkları çalışma ile katı-hal tepkime metodu kullanılarak yüksek sıcaklık süperiletkenleri olan ve başlangıç bileşiği $Bi_{1.74}Pb_{0.26}Sr_2Ca_3Cu_4O_y$ ve $Bi_{1.74}Pb_{0.26}Sr_{2-x}K_xCa_3Cu_4O_y$ (x= 0.1) olan yapıları hazırlamışlardır. Üretilen numunelerin element analizi EDXRF ile analizi yapılmıştır. Aynı zamanda numunelerin R-T analizi, yapısal analizi XRD ile ve bir I-V akım voltaj karakteristiğini de incelemişlerdir. Yapılan bu analizlerden faydalanılarak düşük sıcaklık fazı olan 2212 fazına sahip olan örnekler için R-T eğrisi ile T_c, XRD analizi ile de a, b, c olan örgü parametreleri ve I-V akım voltaj karakteristiğinden ise kritik akım yoğunluğu olan J_c'yi hesaplamışlardır.

Öztürk ve arkadaşları (2010) yaptıkları çalışma ile katı-hal tepkime yöntemi kullanılarak $Bi_{1.8}Pb_{0.35}Sr_{1.9}Ca_{2.1}Cu_3O_y$yapısını hazırlamışlardır ve yapı üzerinde, Bi-(2223) fazının mekaniksel özelliklerinde yayılma tavlama sıcaklığı, süperiletkenlik özelliği ve Au katkılaması yaparak yapı üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Bi-(2223) fazına katkılama yapılarak peletler oluşturmuşlardır ve peletler sinterleme süresince buharlaştırılan altın filmlerde altın yayılımı özelliğini devam ettirdiğini söylemişlerdir. Yapılan çalışmada, DC direnç, SEM ve sertlik ölçümlerinin analizleri yapılmıştır. R-T ölçümleri oda sıcaklığındaki direnç değerleri ile sinterleme sıcaklığının 830ºC'den 500ºC'ye azaltılmasıyla, düştüğünü ve G830, G800, G750, G700, G650 ve G600 olarak numuneler adlandırılmıştır. Numunelerin sırasıyla 104K, 80K, 98K, 95K, 102K ve 103K'nin sıfır direnç geçiş sıcaklıklarıyla başlangıç kritik geçiş sıcaklıklarının yukarısında direnç davranışı gösterdiğini belirtmişledir. Numunelerin mekanik özelliklerini test etmek için, 0,245-2940N'de test yükünün bir fonksiyonu olarak köşegen uzunluğu ölçtüler. Numunelerin mekanik özellikleri (mikro sertlik, Young modülü, mukavemet ve çatlak direnci), yayılma tavlama sıcaklığı ve yüklemenin bir fonksiyonu olarak bulunmuştur. Ek olarak, numunelerin yükten bağımsız sertliğini, Young modülünü, mukavemet kazancını ve çatlak direncini hesapladılar. Au yayılımı ve tavlama sıcaklığından dolayı süperiletkenliğin mekanik özelliklerinde gözlenen değişikliklerin olası nedenleri tartışılacaktır.

Yazıcı ve arkadaşları(2012) yaptıkları çalışmada, eritme-döküm yöntemiyle (BiPb)VSrCaCuTiO bileşiklerini üretmişlerdir. 185 ve 192 saat olan farklı 2 sinterleme süreleri için bileşiğe vanadyum ve Ti katkılaması yapılarak

SEM, elektriksel direnç, manyetik ölçümleri ve XRD desenleri ile beraber yapı üzerindeki etkileri incelenmiştir. Bu farklı iki zaman değeri için(185 ve 192 saat), x=0.2 ve y=0.05 katkılama miktarı ile 845°C'de ısıl işleme tabi tutularak numunelerin 2223 olan yüksek sıcaklık süperiletken fazını bulmuşlardır. Ancak Ti'nin katkı oranının artmasıyla 2223 fazı kademeli olarak 2212 fazına dönüştüğünü görmüşlerdir. Sinterleme süresinin artmasıyla beraber ve Ti' nin katkılama oranın artması histeresiz eğrilerinin daraldığını gözlemlemişlerdir. Bununla beraber elde edilen verilerle kritik akım yoğunluğu olan J_c'nin azaldığını görmüşlerdir.

S. Altın ve arkadaşları(2012) yaptığı bu çalışmada, $Bi_2GaSr_2Ca_2Cu_3O_x$ öncülünün eritilerek söndürülmesiyle tavlanarak Bi-2212 süperiletken bıyık üretildi. 6–15μm kalınlık, 60–95μm genişlik ve 3–9mm uzunlukta bıyıklar elde edildi. Kristalleşme aktivasyon enerjisi, Ea, Kissinger yöntemi kullanılarak 362 kJ mol^{-1} olarak hesaplandı. Farklı ısıl işlemler sonucunda oluşan yapısal ve/veya mikroyapısal değişimler SEM, EDX ve XRD analizleri ile incelenmiştir. Başlangıç bileşimindeki Ga iyonlarının bıyık yapısına yayılmadığı, kütle taşınımını arttırdığı ve bıyık büyümesini hızlandırdığı bulunmuştur. XRD analizi, bıyıkların yüksek oranda c ekseni yönelimli tek kristalli $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ fazından oluştuğunu gösterdi. SEM analizinden bıyıkların çatlak ve dislokasyon olmaksızın oldukça düzgün bir yüzeye sahip olduğu görülmüştür. Bıyıkların T_c ve T_0 değerleri sırasıyla 93.1K ve 88.2K olarak bulundu. Mıknatıslanmanın (M–H) uygulanan manyetik alan bağımlılığı 10, 20 ve 30K' da araştırıldı. Beans denklemi kullanılarak bıyık J_c'si hesaplandı ve 10K, 20 K ve 30 K' de sırasıyla $2{,}27\times10^6$ A cm^{-2}, $1{,}99\times10^6$ A cm^{-2} ve $0{,}81\times10^6$ A cm^{-2} bulundu.

Nihal Türk (2012) yaptığı çalışmayla BSCCO süperiletken yapılarının katı-hal tepkime yöntemi ile yapıya tungsten katkılamasının nasıl etki gösterdiğini incelemeyi amaçlamıştır. Bu amaç doğrultusunda da çalışmasında ilk olarak süperiletken teorileri hakkında bilgi vermiştir. Sonrasında ise yapıya Tungsten katkılayarak yüksek sıcaklık süperiletkenleri olan BSCCO yapısı üzerinde SEM, XRD, R-T, EDX, M-H analizlerini yapmıştır. Yaptığı bu analizlerle sonuçta tungsten katkısının BSCCO yapısı üzerinde süperiletkenlik özelliğinin olumsuz yönde etkilediğinin gözlemlemiştir.

Selçuk İzmirli (2019) yaptığı çalışmada; BSCCO 2212 süperiletken sisteminin, geliştirilmeye müsait bir yapı olmasından dolayı kısmı yer değiştirme ve katkılama yöntemleri ile yapılarak ve bu sistem üzerine yapılmış olan bir sürü makale ve çalışma hazırlanmıştır. Yapılan bu çalışmada ise BSCCO 2212 süperiletkeninde belirlenmiş olan bazı oranlarda Bi-Ga kısmi yer değişimi yapılmış olup, Ga oranında arttırılma yapılarak hazırlanmış numuneler üzerinde, Ga' nın, yapıdaki süperiletkenlik özelliği üzerindeki etkisini incelenmek için alınganlık ölçümleri yapılmıştır. Tüm numunelerin mekanik özellikleri Vickers mikrosertlik ölçümleri ile incelenmiştir. Tüm örneklerin X-ışını kırınımı (XRD) analiz sonuçları değerlendirilerek, yapısal özellikleri belirlenmiştir. Kristal yapı oluşumları ise taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri ile gözlemlenmiştir.

Durak bulut (2019) yaptığı çalışmada, cam ve cam seramik olan yapılar hakkında genel bilgilendirmelerini yapmış ve bu yapıların daha rahat anlaşılmasına olanak sağlamıştır. Bu çalışmada, Ga katkı oranı x=0,0; 0,025; 0,1; 0,2 şeklinde alınarak $Bi_{1,8-x}Ga_xPb_{0,2}Sr_2CaCu_2O_y$ sistemi üzerinde katkılama yapılmıştır. Yapılan katkı oranları ile numunelerin üzerinde, termal özelliklerinin etkisi incelenmiştir. Diferansiyel termal analiz (DTA) yöntemi ile termal özelliklerin belirlenmiştir. Oksijen gazı akışı altında yapılan ölçümler sırasında numunelerdeki kütle kazancı Termogravimetrik analiz (TGA) yöntemi ile hesaplanmalar yapılmıştır. Ayrıca, elde edilen numunelerin cam kontrolü için X-ışını analizi yapılmıştır. Çalışmanın sonunda ise elde edilen tüm sonuçlar termal analizi tarafından daha öncesinde yapılan çalışmalar ile karşılaştırılıp değerlendirilmiştir.

Şükrü Çavdar ve arkadaşları (2022) yaptıkları çalışmada; ekleme ve kısmi değiştirme yöntemlerine açık olan BSCCO 2212 süperiletken sistemi bir yapıya sahip olduğu için bu konu hakkında birçok araştırma yapılıp makaleler yayımlanmıştır. Bu çalışmada ise, BSCCO 2212 süperiletkenin yapısında belirli bir miktarda bizmut ve galyum arasında kısmi yer değiştirme yapılarak numuneler hazırlanmıştır. Hazırlanan numuneler üzerinde duyarlılık ölçümü ve galyumun süperiletken yapı üzerindeki etkisi incelenmiştir. Her bir numunenin Vickers

mikro sertlik ölçümleri kullanılarak mekanik özellikleri incelenmiştir. Numunelerin x-ışını kırınımı (XRD) ile yapısal özelliklerini belirlemek amacıyla analiz sonuçları değerlendirilmiş ve kristal yapı oluşumları da taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri ile gözlenmiştir.

Neslihan Turan ve arkadaşları (2022) yaptıkları bu çalışmada; Bu makale, BSCCO 2212 süperiletken sisteminin kristal yapısı üzerindeki Bi-Ga kısmi yer değiştirmesinin yapısal, mekanik ve manyetik özelliklerindeki değişimi sunmaktadır. İlk olarak BSCCO kristal yapısının üretim aşamaları anlatılmaktadır. Daha sonra farklı Bi-Ga kısmi yer değiştirme oranlarına sahip numuneler üretilmiştir. Malzemelerin morfolojik özellikleri SEM görüntüleri ile malzemelerin yapısal özellikleri ise XRD yöntemi ile incelenmiştir. Ayrıca mekanik özellikler Vickers mikrosertlik ölçümleri ile manyetik özellikler ise duyarlılık ölçümleri ile belirlenmiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada stokiyometrik oranlardaki saflığı yüksek elementler kullanılarak, en uygun yöntem belirlenerek malzemeler katı hal reaksiyon yöntemiyle üretilmiştir. Sentezlenen malzemelerin istenilen kalitede olup olmadığı ve kristal yapı özellikleri, X-ışını toz kırınım yöntemiyle, yüzey ve grain analizleri Taramalı Elektron Mikroskobu(SEM) ile yapılmıştır. Kritik sıcaklıkları 4. Nokta direnç yöntemiyle, manyetik özellikleri titreşen örnek manyetometresi (VSM) ile belirlenmiştir.

3.1. Katı-hal Tepkime Yöntemi

Bu metot en çok tercih edilip uygulanan metottur. Çoğu araştırma grubu, üretimin basit ve düşük bir maliyetinin olmasından dolayı bu yöntemi kullanır. Bu yöntem oksitler, karbonatlar, nitratlar vb. bazlı bileşikler üretir. İyi sonuçlar için başlangıç maddesinin saflığına özen gösterilmelidir. İlk olarak, tozlar oksitlere dayalı stokiyometrik miktarlarda karıştırılır ve homojenlik için öğütülür. Öğütmenin bir başka nedeni de karışımı ince bir toz haline getirmektir. Bu tozlar oda sıcaklığında stabildir ve süperiletken sistemler tarafından sinterlenir. Kalsinasyon işlemi, nemi ve karbondioksit gibi uçucuları gidermek için malzemeyi erime noktasının altında ısıtır. BSCCO sisteminde kalsinasyon işlemi yaklaşık olarak 775-850 °C'de gerçekleşir ve 10-100 saat sürer. Homojenliği daha fazla olan bir çözelti oluşturabilmek ve karbonatları uzaklaştırmak için öğütme ve pişirme işlemi birkaç kez tekrarlanabilir. Bu işlemler sırasında numunenin renginde bir değişiklik gözlemlenir. Son olarak, toz numune tabletler halinde işlenir. Nihai pelet, yapının kristal oluşumunu tamamlamak için 1-400 saat boyunca belirli bir sıcaklıkta sinterlenir (tavlanır). Sinterleme işlemi, gözenekli yapıdaki tozun yüzey alanını küçülten ve parçacıkların temas noktalarını arttıran, buna bağımlı olarak gözenek şeklinde değişikliğe ve gözenek hacminde azalmaya neden olan bir ısıl uygulamadır. Karışımı meydana getiren atomlar arasındaki bağları güçlendirmek, polikristaller oluşturmak ve kristal kusurlarını azaltmak için bir sinterleme işlemi gerçekleştirilir. Sinterleme sabit bir gaz atmosferi altında gerçekleşir. Burada kullanılacak olan gaz atmosferi mühimdir. Çünkü hızlı oksitlenen malzemeler için argon gazı, oksijen gerektiren yapılar için hidrojen

gibi oksijen gazı gibi uygun bir atmosfer kullanılmalıdır. Isıl işlemlerden olan sinterleme aşamasında önemli olan bir diğer husus soğutma aşamasıdır. Soğutma aşaması yavaş olmalıdır. Çünkü yavaş çalışırsanız, malzeme çatlamaz veya kaymaz.

Dikkat edilmesi gereken bir diğer nokta ise potaların yüksek sıcaklıklarda kullanım için seçilmesidir. Potadan malzemeye difüzyon meydana gelir, dolayısıyla bu dikkate alınması gereken bir parametredir. Zira yüksek sıcaklıklar altında gerçekleştirilen ısıtma işlemleri boyunca kabın yapıldığı malzemeden süperiletken yapıdaki malzemeye sızmalar görülebilir. Bu metotta numunenin sinterleme ve kalsinasyon öğütülme sıcaklığı ve süresi süperiletken malzemenin çeşidine göre değişiklik göstermektedir. Kalsinasyon esnasında sıcaklık TBCCO ve BSCCO aileleri için 750 ila 850^0C arasında ve YBCO ailesi için ise 850 ila 950^0C arasında değişmektedir.

3.2. Numunelerin Hazırlanması

$(Bi_{2-x}Ga_x)Sr_2CaCu_2O_2$ (x=0, 0.06, 0.12, 0.20) numunelerini hazırlamak için % 99 saflıktaki Bi_2O_3, $SrCO_3$, CaO, CuO, Ga_2O_3 ve $CaCO_3$ kimyasal tozlar uygun stokiyometrik oranlarda tartıldı. Her katkı için 3'er gramlık örnekler hazırlandı. Karışımı oluşturacak tozlar, hassas bir terazide tartıldı. Bütün tozlar bir havan içerisine konularak homojen bir karışım elde etmek amacıyla tüm tozlar yaklaşık olarak 1.30-2' şer saat öğütüldü. İlk kalsinasyon işlemi için 12 saatlik ısıl işlem uygulandı. Fırından oda sıcaklığında çıkarılan numunelerin ilk kalsinasyon işlemi sonrasında tekrar yaklaşık olarak 2 saat homojen bir karışım elde etmek adına tekrar karıştırıldı. Tekrar bir ısıl işlem uygulamak adına ikinci bir kalsinasyon işlemine tabi tutulan numuneler 750°C'de 12 saat boyunca fırında bekletildikten sonra fırından çıkarılmıştır. Fırından alınan numuneler havan içerisine alınarak tekrar 1'er saat öğütüldü. İyice öğütülen numuneler 4000kg/cm^2 basınçlar uygulanarak pelet haline getirildi, Elde edilen peletler kroze içerisinde silindir bir yüksek sıcaklık fırınına sinterleme aşaması için konuldu. Numuneler 25ºC'lik oda sıcaklığından 100 dakikada 845ºC'ye sıcaklık artışı yapıldı ve 60 saat boyunca numuneler fırında bu sıcaklıkta bekletildi. Daha sonrasında 100 dakikada bu sıcaklıktan 750ºC'ye düşürülüp bu sıcaklıkta da 12 saat bekletilmiştir. Numuneler 100 dakikada 750ºC'den 25ºC'lik oda sıcaklığına

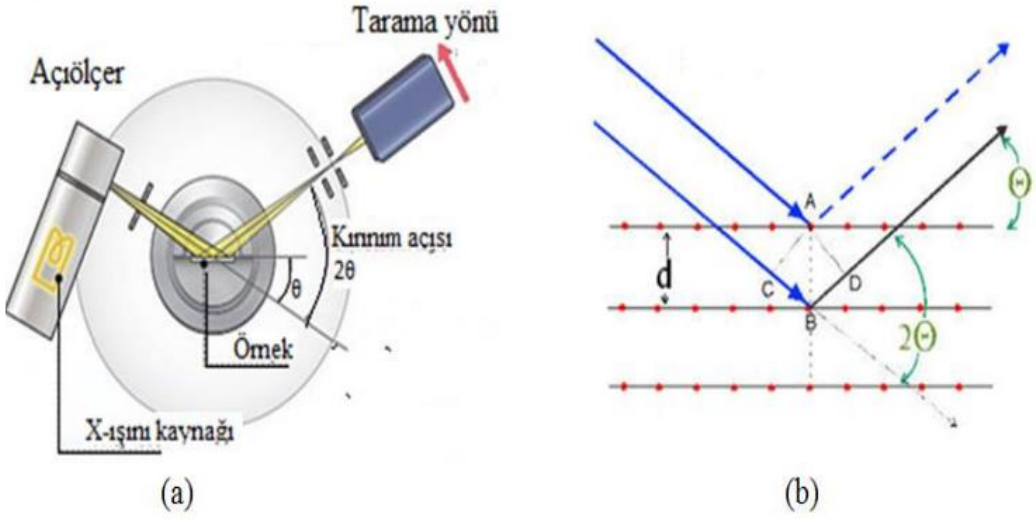
düşürülüp fırından alınmıştır ve ölçüm için hazır duruma gelmiştir. Örnekler herhangi bir karışıklık olmaması adına bundan sonra A, B, C ve D olarak adlandırılmıştır.

3.3. Deneysel Ölçümler

3.3.1. X –Işını Kırınım Analizi

Kristal yapıları incelemek için X-ışını kırınım analizi kullanılır. Üretilen malzemenin amorf veya kristal olup olmadığını belirlemek ve kristal malzemenin kristal yapı (faz) veya kristal yapı parametrelerini belirlemek için kullanılır. Başka bir deyişle, kristal yapıları incelemek için çok önemli olan bir uygulamadır. Kristalin malzemeler keskin X-ışını kırınımı sergiler. Bununla birlikte, camlar, yani amorf malzemeler, keskin çizgiler olmadan çok geniş tepe noktaları verir. Bu teknik, çeşitli fazların bolluğu hakkında bilgi sağlar ve ayrıca tepe noktalarının genişliğine göre kristal boyutunun belirlenmesine izin verir.

Kristal bir yapıya sahip olan cam-seramik, X-ışını kırınım analizi, malzemenin kristalografisi ile ilgili önemli bilgiler verir. Kristal malzemeler gelen X-ışınlarını kırar. Bu kırınım keskin demetlerde meydana gelir. XRD cihazları da bu temelde çalışmaktadır. Şekil 3.1(a)'da gösterilen X-ışını kaynağına sahip bir makine, cam üzerine yerleştirilmiş ezilmiş bir numuneyi ışın bombardımanına tutar. Bu ışınlar tarafından kırılan belirli dalga boylarındaki ışınlar detektöre çarpar. Yansıtılan ışının dalga boyuna bağlı olarak detektörün içindeki gaz iyonlaşarak detektörün bağlı olduğu devrede bir akım oluşturur. Bragg yasasına göre 2θ grafiği, Şekil 3.1(b)'de gösterildiği gibi "$n\lambda=2d\sin\theta$" denklemi üzerine çizilmiştir. Kullanılan X-ışını demetinin "λ" dalga boyu bilindiği için, hesaplanmış olan kırınım açısına göre d-aralığı bulunur. Bu parametrelerden hangisinin önceden bilinen bileşiklere karşılık geldiğine bakılmaksızın, ilişkileri sonuçlandırılır ve numune analizi tamamlanır.



Şekil 3.1. (a) XRD cihazı çalışma sistemi ve (b) Bragg yasası çizimi

3.3.2. EDX Analizleri

Farklı dalga boylarındaki X-ışınları her elemente dağılır. Elektron mikroskobundan yayılan elektron demeti numunenin yüzeyindeki atomlarla etkileştiğinde farklı dalga boylarında X-ışınları üretilir. Bu nedenle yapılar içinde oluşan fazları belirlemek, nokta analizi yapmak ve haritaları ve atomik yüzde dağılımlarını belirlemek için kullanılır. Araştırmacılar, EDX kullanılarak bir örneğin kimyasal bileşimi, içerdiği elementler ve bu elementlerin dağılımı ve yoğunluğu hakkında hızlı bir şekilde bilgi edinilebilir.

SEM analizinde, farklı sinyaller analiz edilen numune hakkında farklı bilgiler verir. Örneğin, geri saçılmış elektronlar (BSE) atom numarası farklılıkları hakkında bilgi içeren zıtlık görüntüler üretir ve ikincil saçılmış elektronlar (SDE) numunenin topografyası hakkında bilgi sağlar. Bununla birlikte, SEM cihazına bir EDX detektörü dâhil edildiğinde, ortaya çıkan X-ışınları, incelenmekte olan numunenin kimyasal yapısı hakkında bilgi üretir.

3.3.3. Numune Analizi

SEM teknolojisi, malzemelerin yüzey morfolojisini incelemek için yaygın olarak kullanılan bir araçtır. Cihazın içindeki vakum bölgesine yerleştirilen numuneye yüksek voltajla hızlandırılan bir elektron ışını gönderilerek yüzey taranır. Yüzeye çarpan elektronlar ise numune atomları ile etkileşerek farklı dalga

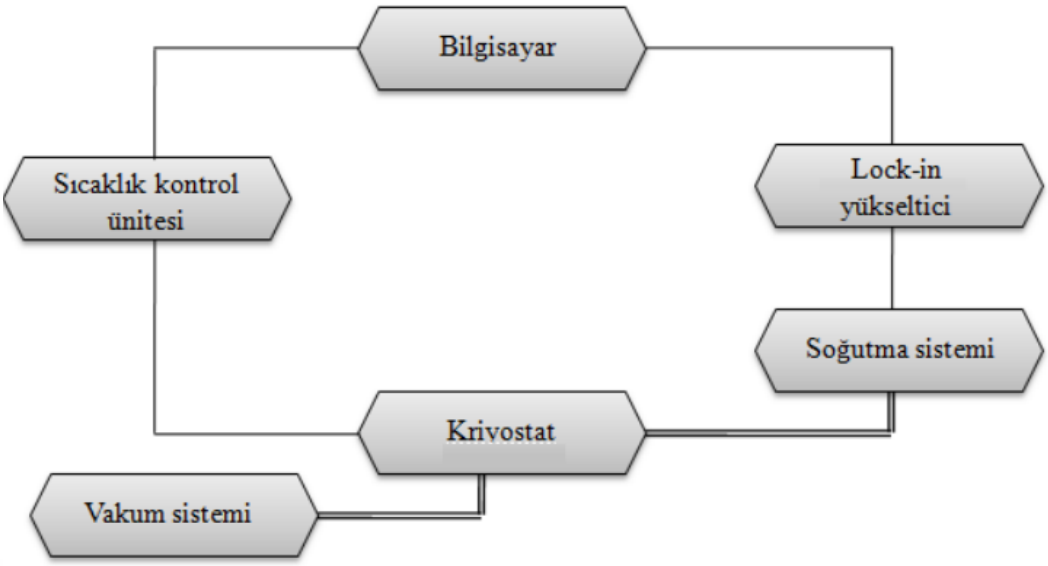
boylarında X-ışınları üretirler. Bu saçılan ışınlar bir mikroskop detektörü tarafından yakalanır ve görüntülenir. Bu, optik mikroskopla görülemeyecek kadar küçük olan kristal yapı sınırlarını ortaya çıkarır.

3.3.4. Manyetik Alınganlık Ölçümleri

Süperiletken malzemelerin iyi olan karakteristik özelliği iyi bir diyamanyetizma olmasıdır. Manyetik duyarlılık ölçümleri için bu özellik, bir malzemenin harici bir manyetik alana sıcaklığa bağlı tepkisine göre süperiletken olup olmadığını belirlemek için kullanılabilir. Süperiletkenlik için T_c değerini ölçülür. Vakum ortamında, malzemede oluşan yüzey akımlarının, alternatif bir akımın ürettiği güçlü bir dış manyetik alana maruz kaldığında manyetik alanı ne ölçüde reddedebildiği ile malzemelerin kalitesi hakkında bilgi elde edilebilir. Burada kalite diyamanyetik anlamına gelir. Dış manyetik alanların reddi, süperiletken bölgenin yapıya hâkim olduğu malzemelerde de yüksektir.

Tez çalışmamızda Lake Shore 7300 AC susceptometer sistemi kullanılmıştır. Kapalı devre sıvı helyumlu soğutma sistemlerinde, sıkıştırılmış ve genleştirilmiş helyum gazının ortamdan ısı çekmesi sağlanır ve 10K'a kadar soğutma işlemlerine olanak sağlar.

Sistemin en önemli parçası olan lock-in amplifier (yükseltici) kısmında örneğin yerleştirildiği bobinler sayesinde manyetik ölçümler yapılmaktadır. Sistemin sıcaklığı ayrı bir test ünitesi üstünden test edilir. Ölçülen araç-gereç üstünde doğru sonuçlar almak için sıcaklık kaybının önlenmesi gerekir. Bunun için numunenin konulduğu bölgede havasız bir ortam oluşturmak için vakum sistemi kullanılır. AC duyarlılık ölçüm sisteminin bir şeması Şekil 3.2'de verilmektedir.



Şekil 3.2. AC manyetik alınganlık ölçüm sisteminin şematik gösterimi

3.3.5. Elektriksel Direnç Ölçümleri (R-T)

Hazırlanmış olan örneklerin ısıl işlemi bitirildikten sonra numunelerin elektriksel özellikleri, direncin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülmesiyle bulunur. Bu ölçüm, numunenin süper iletken geçiş sıcaklığını belirledi. Ölçümler sırasında A.C. standart 4 nokta yöntemi kullanıldı. Kontaklar gümüş boya ile yapılmıştır. Silindirik numuneye gümüş pasta uygulanarak bakır tel temas ettirildi (Şekil 3.4). Ölçüm sonuçlarındaki hataları en aza indirgemek için kontakların eş doğrusal ve aynı mesafede olmasına özen gösterildi. Kullanılan numuneler, 290K'den numunelerin süperiletken geçiş sıcaklığına kadar yavaşça soğutuldu ve ölçümler yapıldı. Soğutma işlemi sırasında elde edilen veriler doğrudan bilgisayara aktarılarak sıcaklığa karşılık gelen direnç diyagramı oluşturulmuştur.



Şekil 3.3. Standart dört nokta yöntemi

3.3.6. DC Manyetik Ölçümleri

Yaptığımız örnekler için yapılması gereken en önemli ölçümlerden biri manyetik ölçümdür. Bütün malzemeler harici olarak uygulanan manyetik alanlara tepki verir. Harici olarak uygulanan bir manyetik alan, malzeme içinde mıknatıslanmayı indükler. Her numune, uygulanan bir manyetik alana karşı benzersiz bir mıknatıslanmaya sahiptir. Bu, malzemenin uygulama alanına olan hassasiyeti ile alakalıdır. Uygulama yapılacak bölgenin uygulandığı sıcaklık önemlidir. Bunun nedeni düşük sıcaklık fiziğinde malzemelerin kritik T_c sıcaklığının altında ve üstünde değişik özelliklere sahip olmasıdır ve bu T_c sıcaklığı faz dönüşümlerinin meydana geldiği sıcaklıktır.

VSM cihazının çalışma prensibi, belirli bir frekansta titreşen bir örneğin yakınındaki bir sensör bobinindeki akı değişiminin ölçülmesine dayanır (Lake Shore 7300 Serisi Kullanım Kılavuzu).

Hazırlanan numunelerin manyetik ölçümleri, bir LakeShore VSM sistemi model 7304'te yapıldı. VSM sistemlerimiz 9 K ile 300 K arasındaki sıcaklıklarda 1,45 Tesla'ya kadar olan alanlarda çalışmakta ve gerekli sıcaklık ve manyetik alanda ölçüm yapabilmektedir.

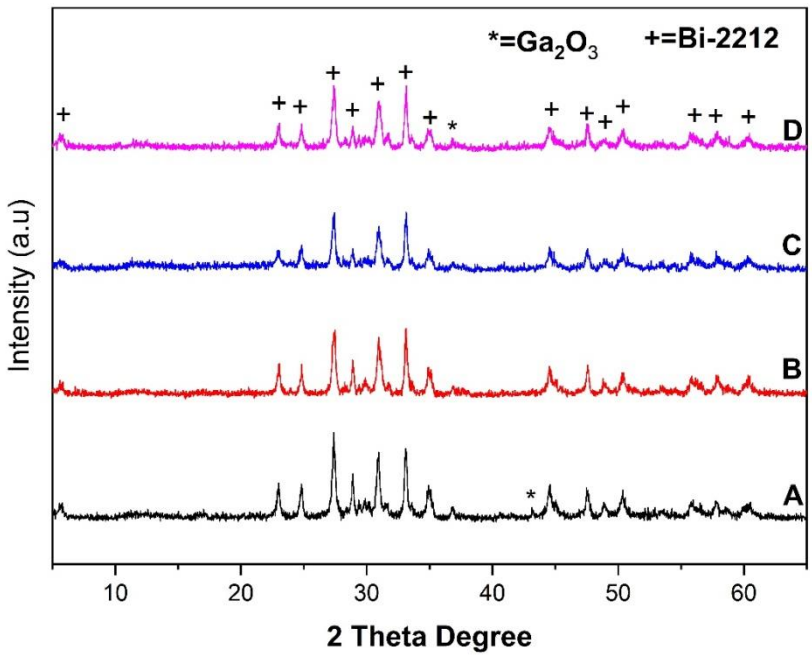
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde, BSCCO 2212 süperiletkeni, x=0; 0,06; 0,12 ve 0,20 olacak şekilde(numuneler sırasıyla A, B, C, D olarak adlandırılmıştır.) Galyum-Bizmut kısmi yer değişimi ile $(Bi_{2-x}Ga_x)Sr_2CaCu_2O_2$ yapısına sahip 3'er gramlık örnekler hazırlanmıştır. Katı-hal tepkime yöntemi ile hazırlanan numuneler 845ºC'de sinterlenerek kristal yapı oluşturulmuştur. Üretimi yapılan malzemenin kritik sıcaklık değerleri belirlemek amacıyla manyetik alınganlık ölçümleri yapılmıştır. Ga'nın süperiletkenlik özelliği üzerinde olan etkileri araştırılıp incelenmiştir. Elde edilen numunelerin yapısal özelliklerini anlamak amacıyla XRD ölçümleri yapılmıştır. Yapılan ölçümlerle malzemelerde oluşan kristal yapıların özellikleri ve birleşik türleri bulunmuştur. Elde edilen numunelerin direnç ve SEM görüntüleriyle beraber Bi eksiltmeli Ga'nın kısmi yer değiştirmenin yüzey morfolojisiyle de üzerindeki etkisi incelenmiştir.

4.1. $(Bi_{2-x}Ga_x)Sr_2CaCu_2O_2$ Örneğinin X-Işınları Difraksiyonu Sonuçları

Seramik süperiletken malzemelerin kristal yapısının incelenmesinde X-ışını analizi, çok önemlidir. Bu numunelerde çekirdeklenme aşamasından son kristalleşme aşamasına kadar tüm kristalleşme olayları XRD kullanılarak izlenebilir. Bu analizler ayrıca numune içindeki farklı kristal fazların tanımlanmasında ve işleme sırasında uygun sıcaklık koşullarının tanımlanmasında büyük avantajlar sağlar.

X-ışını kırınım analizi, süperiletken malzemelerin kristal yapısını incelemek için uygundur. Hazırlanan numunelerin tüm kristalizasyon olayları XRD kullanılarak izlenebilir. Yaptığımız analizler sayesinde numune içindeki çeşitli kristal fazlar için uygun sıcaklık koşullarını anlayabiliyoruz. Şekil 4.1, katkısız bir $(Bi_{2-x}Ga_x)Sr_2CaCu_2O_2(Bi_2Sr_2CaCu_2O_y)$ süperiletken örneğinin XRD sonuçlarını göstermektedir.



Şekil 4.1. A, B, C ve D örneklerinin XRD sonuçları

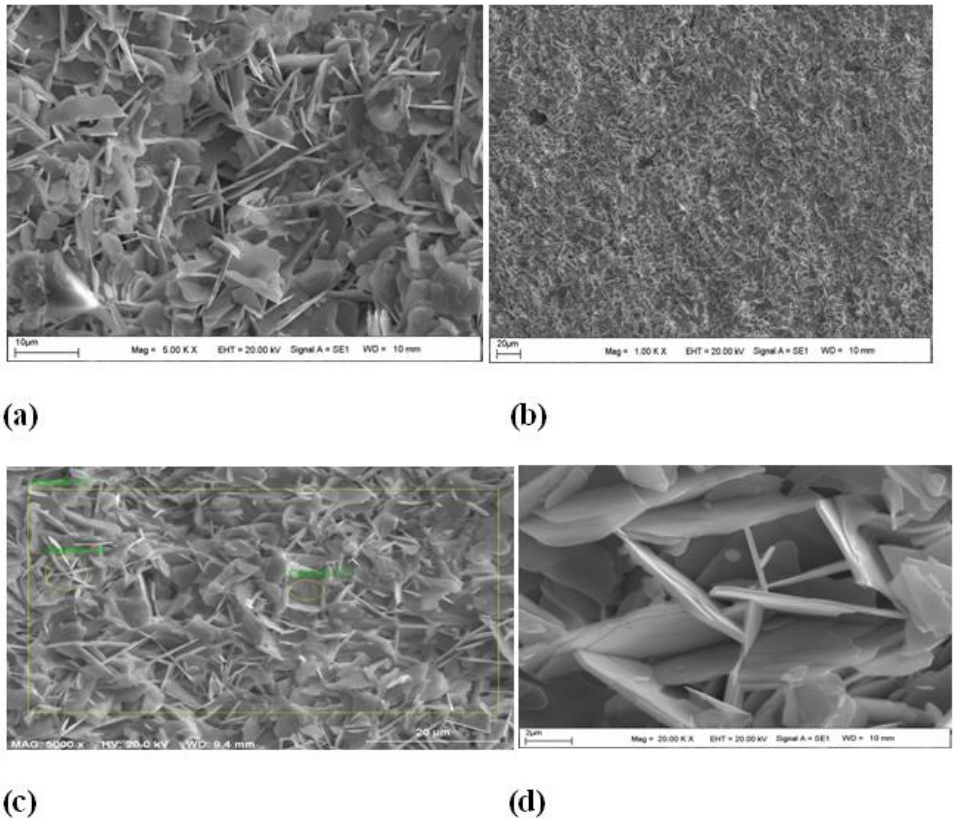
A, B, C ve D numunelerinin oda sıcaklığındaki X-ışını kırınım modelleri Şekil 4.1'de gösterilmektedir. Şekil 4.1 incelendiği zaman, Bi-2212 fazının baskın faz olduğu görülmektedir. Bi-2212 fazının karakteristik 2θ değerleri verilen şekilde görülen açı değerlerinde 2θ=23.04º, 24,09º, 31,06º, 35,18º' de piklerine rastlanılmıştır. A ve D numunelerinde ikincil faz olarak Ga_2O_3 fazı da ortaya çıkmaktadır. Ortaya çıkan bu ikincil faz, Ga'nın tam olarak malzemeye yerleşemediğini söyleyebiliriz. Sonuç olarak verilen şekilde A, B, C ve D numunelerinde 2212 fazı yapıya hâkim olmuş olduğu görülmektedir. Yapıda en yüksek pik değeri 2θ=27.02º'de görülmüştür. Azalan kristal büyüklükleri tanecikler arasındaki bağlantıları arttıracak bunun sonucunda da daha büyük direnç oluşturacak. Bu sonuçlar R-T grafiği ile uyum içerisindedir.

4.2. $(Bi_{2-x}Ga_x)Sr_2CaCu_2O_2$ Örneklerinin SEM Analizi Sonuçları

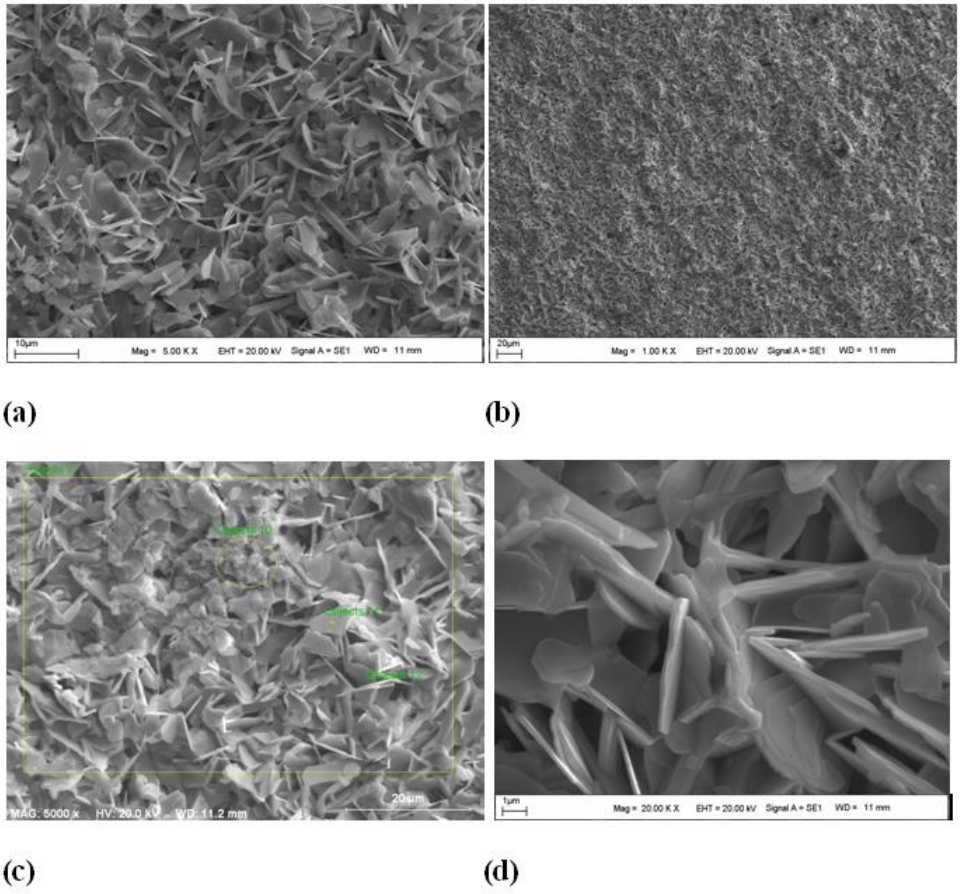
Materyallerde ısıl işlemler süresince SEM ölçümleri sonucu meydana gelmiş olan kristal yapılar, atomik yüzdeler gibi oluşabilecek değişikler hakkında bilgiler vermektedir. SEM analizinin bulunduğu bu bölümde, elde edilmiş olan numunelerin, ısıl işlemlere tabi tutularak, yapılarında herhangi bir oluşabilecek

değişiklilerin ortaya çıkması yapılan ölçümler ile birlikte analizleri yapıldı. Bu çalışmada $(Bi_{2-x}Ga_x)Sr_2CaCu_2O_2$ için formülde x=0, 0.06, 0.12 ve x=0,20 değerleri girilerek A, B, C ve D olarak adlandırılan toz numuneler hazırlanmıştır. Kısmi Bi-Ga kısmi yer değiştirmesinin Bi-2212 kristal yapısının oluşumu üzerindeki etkisini incelemek için, tüm numunelerin yüzeyinin farklı bölümlerinin farklı büyütme oranlarında görüntüleri alındı. Malzemenin manyetik özelliklerini belirlemek için manyetik duyarlılık ölçümleri bu görüntülerle birlikte değerlendirilmiştir.

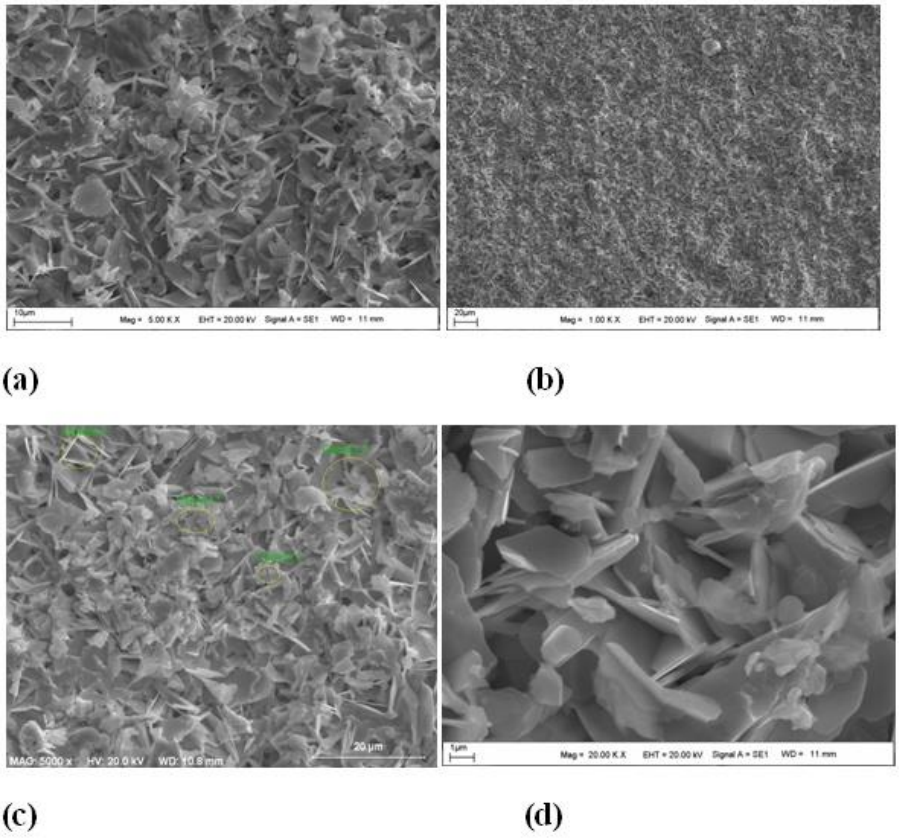
Saf olan A numunesi(x=0) $(Bi_{2-x}Ga_x)Sr_2CaCu_2O_2$ yapısına sahip A numunesi için ve belli oranlarda kısmi yer değiştirme yapılarak üretilmiş olan $(Bi_{2-x}Ga_x)Sr_2CaCu_2O_2$ süperiletken malzemelerin SEM fotoğrafları şekil 4.2, 4.3, 4.4 ve 4.5'te gösterilmektedir. Şekillerde gösterilen SEM fotoğrafları yüzeye yakın olan bölgelerin tavlama zamanından sonra belirli bir hızla büyütülen boyuna parlatılmış bölümlerine aittir.



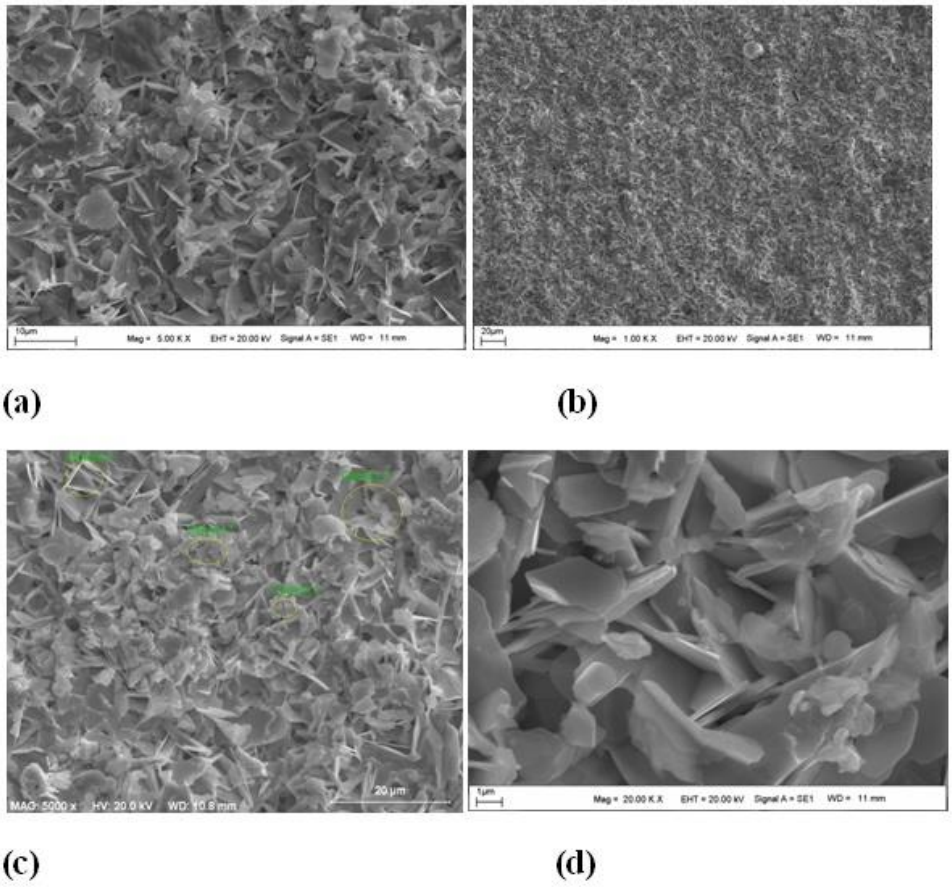
Şekil 4.2. A numunesi BSCCO örneğine ait SEM görüntüleri (a) 20.00 kV,5.00KX, 10µm (b) 20.00kV, 1.00KX, 20µm (c) 20 kV,X5000, 20µm (d) 20.00kV, 20.00KX, 2µm



Şekil 4.3. B numunesi BSCCO örneğine ait SEM görüntüleri (a) 20.00 kV,5.00KX, 10µm (b) 20.00kV, 1.00KX, 20µm (c) 20 kV,X5000, 20µm (d) 20.00kV, 20.00KX, 1µm



Şekil 4.4. C numunesi BSCCO örneğine ait SEM görüntüleri (a) 20.00 kV,5.00KX, 10µm (b) 20.00kV, 1.00KX, 20µm (c) 20 kV,X5000, 20µm (d) 20.00kV, 20.00KX, 1µm

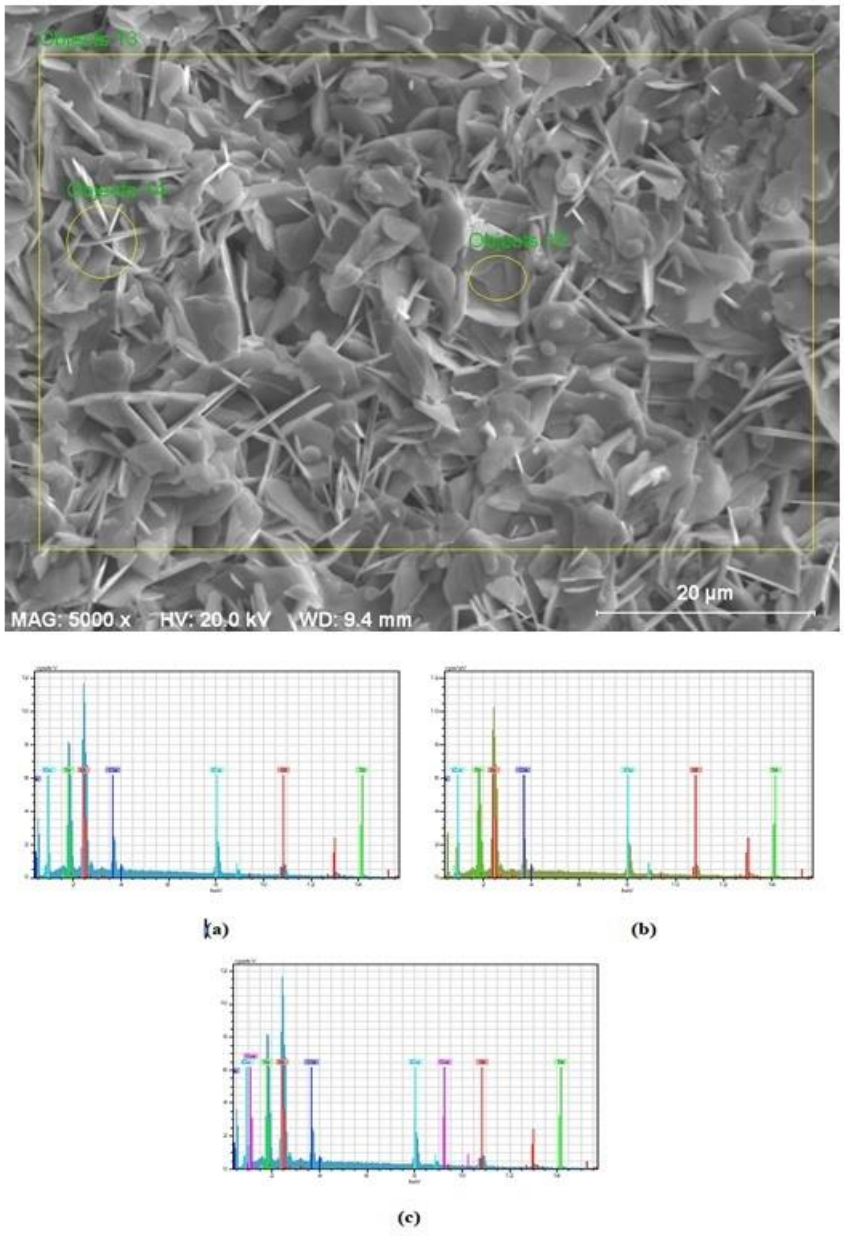


Şekil 4.5. D numunesi BSCCO örneğine ait SEM görüntüleri (a) 20.00 kV,5.00KX, 10µm (b) 20.00kV, 1.00KX, 20µm (c) 20 kV,X5000, 20µm (d) 20.00kV, 20.00KX, 1µm

Bi-Ga kısmi yer değiştirme yapılarak üretilen malzemelerde $(Bi_{2-x}Ga_x)Sr_2CaCu_2O_2$ örneğine ait SEM fotoğrafları incelendiğinde tabakalı bir yapıda olduğu izlenilmektedir. Katmanlı bir yapı, BSCCO sistemleri için ortak bir yapıdır. Yer değiştirme yapıldıkça homojenlik bozulur ve iğnemsi yapılar ortaya çıkar ve taneciklerde de küçülme meydana gelmiştir. Taneciklerde küçülme olması durumunda bağlantının bozulmuş olduğunu ve iletimin zayıfladığını bu sebeple ifade edebiliriz. SEM görüntüsünden katmanlı bir yapı oluştuğu, Bi-Ga kısmi yer değiştirme oranı arttıkça iğnemsi yapının arttığı gözlendi. Parçacıkların daha sonra büzüldüğü gözlemlenir, bu da parçacıklar arasındaki bağların kırıldığını ve iletimin zayıfladığını gösterir. Bu sonuçlar, XRD ölçüm sonuçlarıyla uyumludur.

4.3. EDX Analizi Sonuçları

Araştırmacılar, EDX kullanılarak bir örneğin kimyasal bileşimi, içerdiği elementler ve bu elementlerin dağılımı ve yoğunluğu hakkında hızlı bir şekilde bilgi edinilebilir.



Şekil 4.6. A numunesinin EDX analizi (a) objects 13 (b) objects 14 (c) objects 15

Bi-Ga kısmi yer değiştirme yapılmış örneklere ait EDX analizi ise şekil 4.6, 4.7, 4.8 ve 4.9'da gösterilmiştir. Örnekler üzerine yapılan EDX analizi A numunesi için BSCCO yapısının oluştuğu şekil 4.6(a)'da verilen EDX analizine

bakıldığında yapının yüzdece ağırlık miktarı Bi için 46.69, Sr'nin 20.29, Cu'nun 19.04 ve Ca'nın 4.23'tür. Örnekler üzerine yapılan EDX analizi A numunesi için BSCCO yapısının oluştuğu şekil 4.6(b)'de verilen EDX analizine bakıldığında yapının yüzdece ağırlık miktarı Bi için 44.71, Sr'nin 16.49, Cu'nun 20.38 ve Ca'nın 4.38'dir. Şekil 4.6(c) için ise verilen EDX analizine bakıldığında yapının yüzdece ağırlık miktarı Bi için 56.30, Sr'nin 22.47, Cu'nun 17.65 ve Ca'nın 4.76'dır. EDX analiz sonuçlarına göre kimyasalların yapı içerisindeki kütlece ağırlıkları çizelge 4.1-3'te verilmektedir.

Çizelge 4.1. Elementlerin BSSCO içerisindeki kütlece miktarı (A numunesi objects 13)

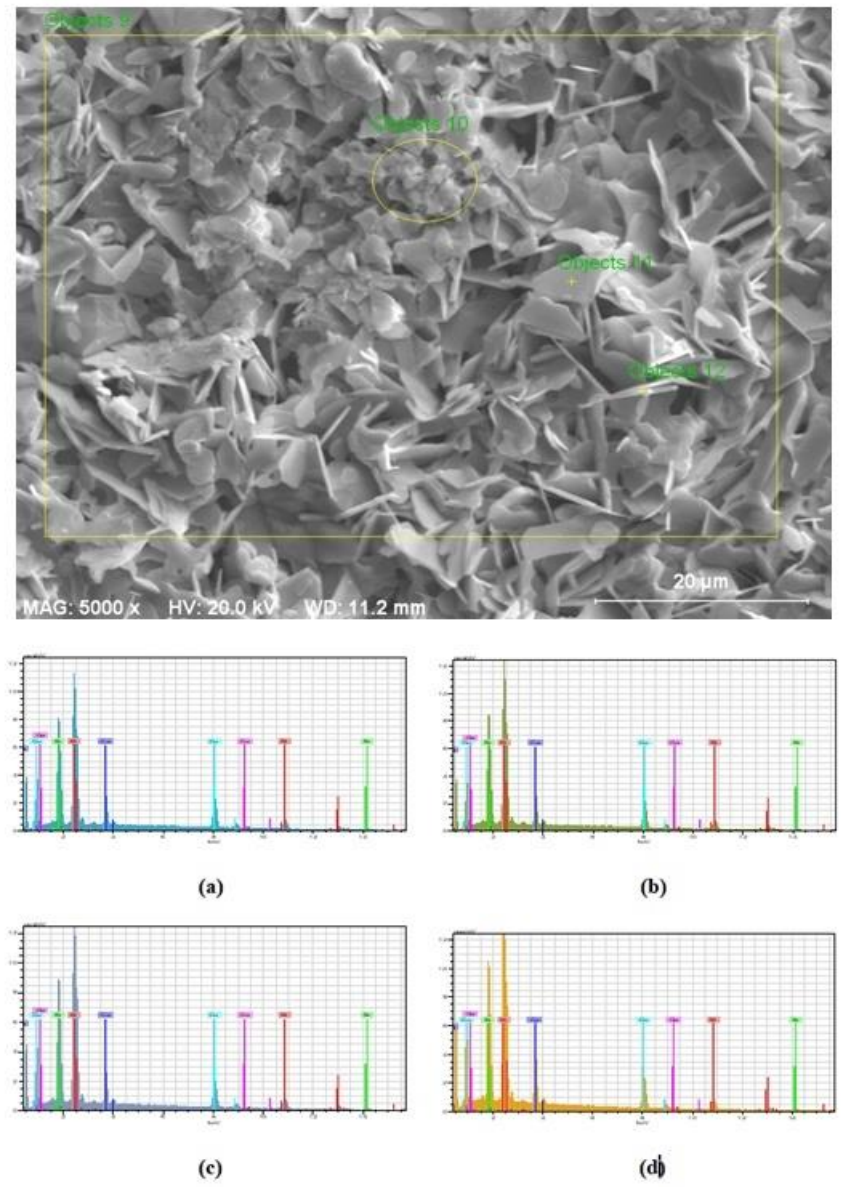
Element	**Seri**	**%Ağırlık**			**%Hata**
Bi 83	M	49.69	53.28	27.19	2.3
Sr 38	L	20.29	21.76	26.47	1.0
Cu 29	K	19.04	20.42	34.26	0.6
Ca 20	K	4.23	4.54	12.08	0.2
Toplam		93.26	100.0	100.0	

Çizelge 4.2. Elementlerin BSSCO içerisindeki kütlece miktarı (A numunesi objects 14)

Element	**Seri**	**%Ağırlık**			**%Hata**
Bi (83)	M	44.71	52.01	25.71	2.1
Sr (38)	L	16.49	19.19	22.62	0.8
Cu (29)	K	20.38	23.71	38.54	0.6
Ca (20)	K	4.38	5.09	13.13	0.2
Toplam		85.96	100.0	100.0	

Çizelge 4.3. Elementlerin BSSCO içerisindeki kütlece miktarı (A numunesi objects 15)

Element	**Seri**	**%Ağırlık**			**%Hata**
Bi (83)	M	56.30	55.65	29.21	2.6
Sr (38)	L	22.47	22.21	27.80	1.1
Cu (29)	K	17.65	17.44	30.11	0.5
Ca (20)	K	4.76	4.71	12.88	0.2
Toplam		101.18	100.0	100.0	



Şekil 4.7. B numunesinin EDX analizi (a) objects 9 (b) objects 10 (c) objects 11 (d) objects 12

Örnekler üzerine yapılan EDX analizi B numunesi için BSCCO yapısının oluştuğu şekil 4.7(a)'da verilen EDX analizine bakıldığında yapının yüzdece ağırlık miktarı Bi için 48.83, Sr'nin 20.23, Cu'nun 20.40, Ca'nın 4.41 ve Ga'nın 1.75'tir. Şekil4.7(b)'de verilen EDX analizine bakıldığında yapının yüzdece ağırlık miktarı Bi için 51.29, Sr'nin 20.80, Cu'nun 17.82, Ca'nın 4.51 ve Ga'nın 1.50'dir. Şekil4.7(c)'de verilen EDX analizine bakıldığında yapının yüzdece ağırlık miktarı Bi için 57.05, Sr'nin 22.90, Cu'nun17.69, Ca'nın 4.83 ve Ga'nın

1.28’dir. 4.7(d)’de verilen EDX analizine bakıldığında yapının yüzdece ağırlık miktarı Bi için 59.96, Sr’nin 25.80, Cu’nun 19.16, Ca’nın 7.58 ve Ga’nın 0.7 dir. EDX analiz sonuçlarına göre kimyasalların yapı içerisindeki kütlece ağırlıkları çizelge 4.4-7’de verilmektedir.

Çizelge 4.4. Elementlerin BSSCO içerisindeki kütlece miktarı (B numunesi objects 9)

Element	**Seri**	**%Ağırlık**			**%Hata**
Bi (83)	M	48.83	51.07	25.38	2.3
Sr (38)	L	20.23	21.16	25.0	1.0
Cu (29)	K	20.42	21.33	34.86	0.6
Ca (20)	K	4.41	4.61	11.95	0.2
Ga(31)	K	1.5	1.83	2.73	0.1
Toplam		95.62	100.0	100.0	

Çizelge 4.5. Elementlerin BSSCO içerisindeki kütlece miktarı (B numunesi objects 10)

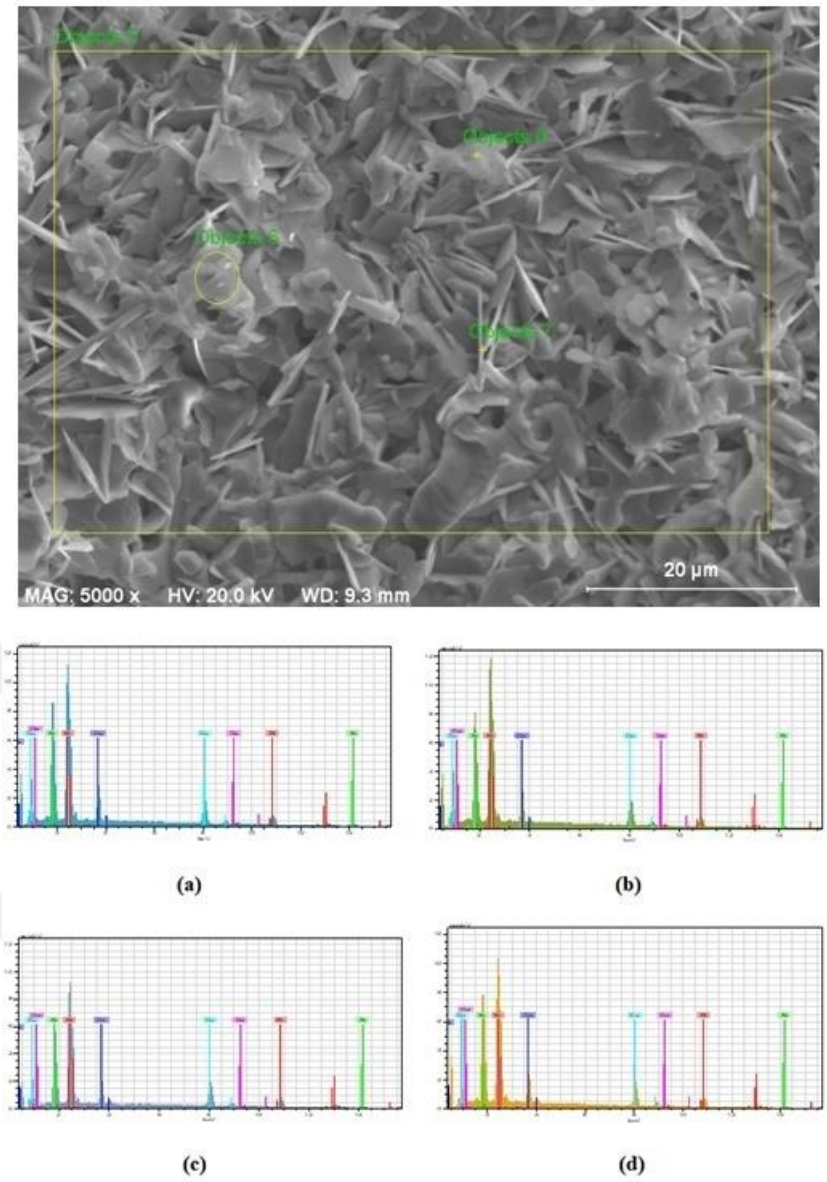
Element	**Seri**	**%Ağırlık**			**%Hata**
Bi (83)	M	51.29	53.47	27.35	2.2
Sr (38)	L	20.80	21.68	26.45	1.0
Cu (29)	K	17.82	18.58	31.26	0.5
Ca (20)	K	4.51	4.70	1.53	0.2
Ga(31)	K	1.50	1.57	2.40	0.1
Toplam		95.92	100.0	100.0	

Çizelge 4.6. Elementlerin BSSCO içerisindeki kütlece miktarı (B numunesi objects 11)

Element	**Seri**	**%Ağırlık**			**%Hata**
Bi (83)	M	57.05	54.98	28.68	2.5
Sr (38)	L	22.90	22.07	27.46	1.1
Cu (29)	K	17.69	17.05	29.25	0.5
Ca (20)	K	4.89	4.66	12.67	0.2
Ga(31)	K	1.28	1.23	1.93	0.1
Toplam		103.76	100.0	100.0	

Çizelge 4.7. Elementlerin BSSCO içerisindeki kütlece miktarı (B numunesi objects 12)

Element	**Seri**	**%Ağırlık**			**%Hata**
Bi (83)	M	59.96	52.94	26.50	2.4
Sr (38)	L	25.80	22.78	27.19	1.2
Cu (29)	K	19.16	19.92	27.85	0.6
Ca (20)	K	7.58	6.69	17.46	0.3
Ga(31)	K	0.77	0.68	1.01	0.1
Toplam		101.18	100.0	100.0	



Şekil 4.8. C numunesinin EDX analizi (a) objects 5 (b) objects 6 (c) objects 7 (d) objects 8

Örnekler üzerine yapılan EDX analizi C numunesi için BSCCO yapısının oluştuğu şekil 4.8(a)'da verilen EDX analizine bakıldığında yapının yüzdece ağırlık miktarı Bi için 48.65, Sr'nin 21.42, Cu'nun 15.86, Ca'nın 4.68 ve Ga'nın 2.73'tür. Şekil4.8(b)'de verilen EDX analizine bakıldığında yapının yüzdece ağırlık miktarı Bi için 52.80, Sr'nin 20.97, Cu'nun 18.27, Ca'nın 4.88 ve Ga'nın 1.66'dır. Şekil4.8(c)'de verilen EDX analizine bakıldığında yapının yüzdece ağırlık miktarı Bi için 42.55, Sr'nin 19.51, Cu'nun 19.50, Ca'nın 3.76 ve Ga'nın

2.53'tür. Şekil4.8(d)'de verilen EDX analizine bakıldığında yapının yüzdece ağırlık miktarı Bi için 51.44, Sr'nin 22.97, Cu'nun17.60, Ca'nın 4.73 ve Ga'nın 2.23'tür. EDX analiz sonuçlarına göre kimyasalların yapı içerisindeki kütlece ağırlıkları çizelge 4.8-11'de verilmektedir.

Çizelge 4.8. Elementlerin BSSCO içerisindeki kütlece miktarı (C numunesi objects 5)

Element	**Seri**	**%Ağırlık**			**%Hata**
Bi (83)	M	48.65	52.12	2.37	2.3
Sr (38)	L	21.42	22.95	27.69	1.0
Cu (29)	K	15.86	16.99	28.27	0.5
Ca (20)	K	4.68	5.01	13.23	0.2
Ga(31)	K	2.73	2.93	4.44	0.1
Toplam		93.34	100.0	100.0	

Çizelge 4.9. Elementlerin BSSCO içerisindeki kütlece miktarı (C numunesi objects 6)

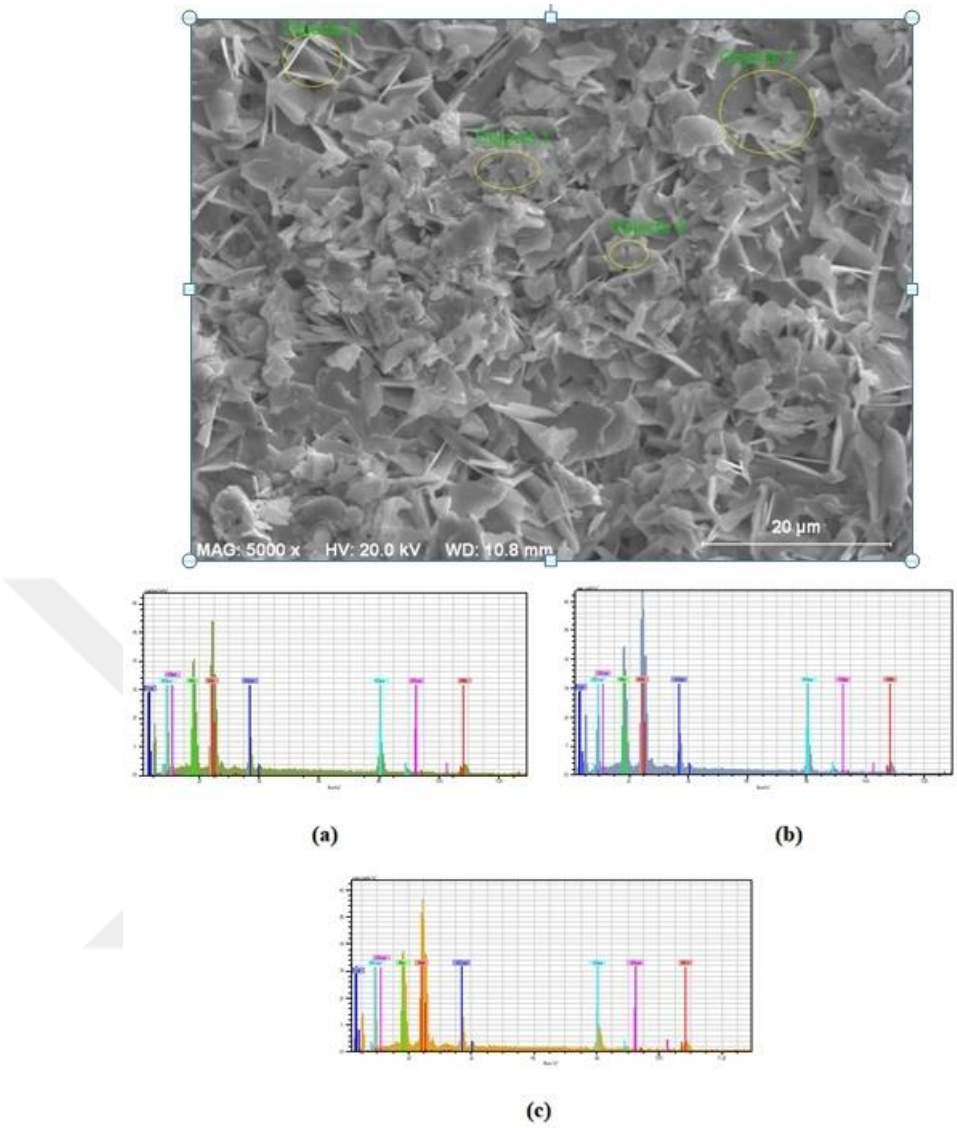
C Numunesi objects 6					
Element	**Seri**	**%Ağırlık**			**%Hata**
Bi (83)	M	52.80	53.57	27.32	2.5
Sr (38)	L	20.97	21.27	25.88	1.0
Cu (29)	K	18.27	18.53	31.08	0.5
Ca (20)	K	4.88	4.95	13.16	0.2
Ga(31)	K	1.66	1.68	2.57	0.1
Toplam		98.57	100.0	100.0	

Çizelge 4.10. Elementlerin BSSCO içerisindeki kütlece miktarı (C numunesi objects 7)

Element	**Seri**	**%Ağırlık**			**%Hata**
Bi (83)	M	42.55	49.56	24.23	2.1
Sr (38)	L	17.51	20.39	23.77	0.9
Cu (29)	K	19.50	22.71	36.50	0.6
Ca (20)	K	3.76	4.38	11.17	0.1
Ga(31)	K	2.53	2.95	4.32	0.1
Toplam		85.85	100.0	100.0	

Çizelge 4.11. Elementlerin BSSCO içerisindeki kütlece miktarı (C numunesi objects 8)

Element	**Seri**	**%Ağırlık**			**%Hata**
Bi (83)	M	51.44	51.98	26.32	2.2
Sr (38)	L	22.97	23.1	28.03	1.2
Cu (29)	K	17.60	17.73	29.62	0.6
Ca (20)	K	4.73	4.78	12.61	0.2
Ga(31)	K	2.23	2.25	3.4	0.2
Toplam		98.98	100.0	100.0	



Şekil 4.9. D numunesinin EDX analizi (a) objects 2 (b) objects 3 (c) objects 4

Örnekler üzerine yapılan EDX analizi D numunesi için BSCCO yapısının oluştuğu şekil 4.9(a)'da verilen EDX analizine bakıldığında yapının yüzdece ağırlık miktarı Bi için 47.50, Sr'nin 20.03, Cu'nun 20.91, Ca'nın 4.60 ve Ga'nın 2.46'dır. Şekil 4.9(b)'de verilen EDX analizine bakıldığında yapının yüzdece ağırlık miktarı Bi için 55.10, Sr'nin 21.96, Cu'nun 18.18, Ca'nın 4.75 ve Ga'nın 2.10'dur. Şekil 4.9(c)'de verilen EDX analizine bakıldığında yapının yüzdece ağırlık miktarı Bi için 50.40, Sr'nin 18.77, Cu'nun 17.86, Ca'nın 4.52 ve Ga'nın 1.95'tür. EDX analiz sonuçlarına göre kimyasalların yapı içerisindeki kütlece ağırlıkları çizelge 4.12-14'te verilmektedir.

Çizelge 4.12. Elementlerin BSSCO içerisindeki kütlece miktarı (D numunesi objects 2)

Element	**Seri**	**%Ağırlık**			**%Hata**
Bi (83)	M	47.50	49.73	24.31	2.7
Sr (38)	L	20.03	20.97	24.44	1.1
Cu (29)	K	20.91	21.90	35.19	0.7
Ca (20)	K	4.60	4.82	12.28	0.2
Ga(31)	K	2.46	2.58	3.78	0.2
Toplam		95.51	100.0	100.0	

Çizelge 4.13. Elementlerin BSSCO içerisindeki kütlece miktarı (D numunesi objects 3)

Element	**Seri**	**%Ağırlık**			**%Hata**
Bi (83)	M	55.10	53.97	27.78	2.9
Sr (38)	L	21.96	21.51	26.41	1.1
Cu (29)	K	18.18	17.81	30.14	0.6
Ca (20)	K	4.75	4.65	12.49	0.2
Ga(31)	K	2.10	2.06	3.18	0.1
Toplam		102.10	100.0	100.0	

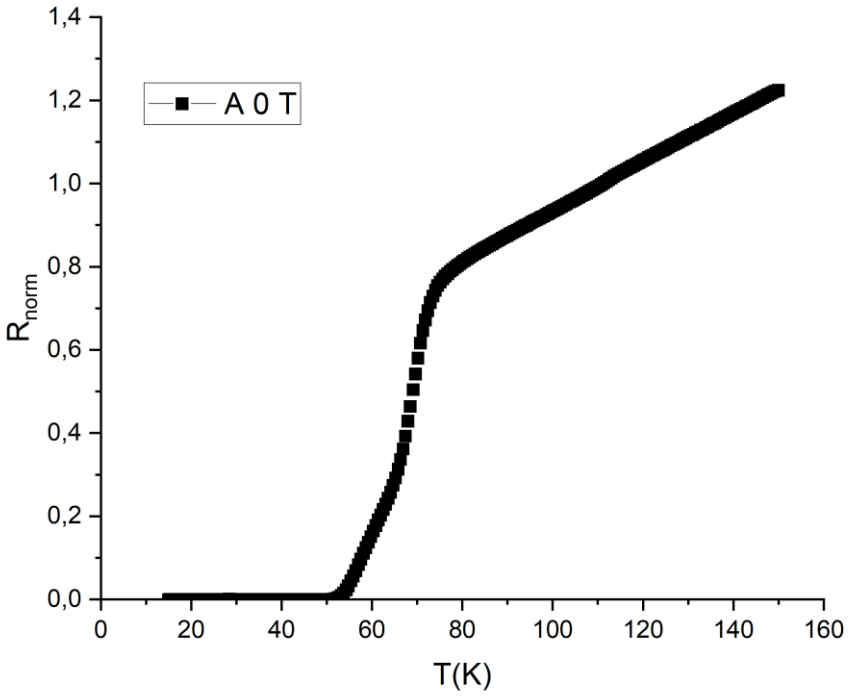
Çizelge 4.14. Elementlerin BSSCO içerisindeki kütlece miktarı (D numunesi objects 4)

Element	**Seri**	**%Ağırlık**			**%Hata**
Bi (83)	M	54.40	53.90	27.50	2.7
Sr (38)	L	18.77	20.08	24.43	1.0
Cu (29)	K	17.86	19.10	32.04	0.6
Ca (20)	K	4.52	4.83	12.85	0.2
Ga(31)	K	1.95	2.09	3.19	0.1
Toplam		93.50	100.0	100.0	

Bu yapıdaki herhangi bir yerden alınan SEM örneği ve EDX sonuçları bize elementlerin kütlece ağırlıklarını verir. Numunenin 1 molündeki oluşan kütlece içerisine koyduğumuz malzeme miktarı bize sistemin oluşup oluşmadığını söyler. Bu durum da XRD ile uyum göstermektedir. Bu sonuçlar incelendiği zaman istediğimiz yapının oluştuğunu ve bütün elementlerin sisteme girmiş olduğunu görmekteyiz. Eksik olan Ga_2O_3'tür. Bundan dolayı da XRD' de gördüğümüz ikincil faz ortaya çıkmıştır.

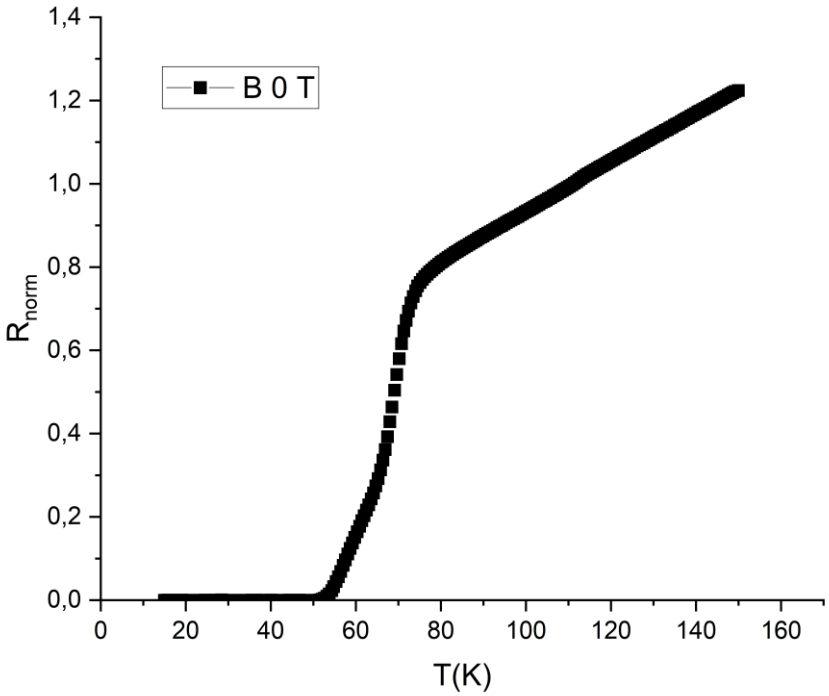
4.4. $(Bi_{2-x}Ga_x)Sr_2CaCu_2O_2$ Örneklerinin Elektriksel Direnç Ölçüm Sonuçları

Katı hal tepkime yöntemi ile üretilmiş numunelerin iletkenlik analizleri, sıcaklığa bağlı olarak direnç değerlerinin ölçülmesi sonucunda elde edilmiştir. X=0 için A numunesi olarak adlandırılan$(Bi_{2-x}Ga_x)Sr_2CaCu_2O_2$numunesine ait R-T eğrisi şekil 4.10'da gösterilmiştir. Şekil 4.10'da görüldüğü üzere katkı yapılmamış saf numune A için normalize edilmiş grafik çizilmiştir. A numunesi için süperiletkenlik özellik göstermeye başlayan geçiş sıcaklığı olarak adlandırılan $T_{c.\ onset}$ değeri yaklaşık olarak 70K civarında iken, $T_{c.\ offset}$ sıcaklığı 55K'dir. Aynı zamanda süperiletken haline geçiş aralığı olan ΔT ($T_{c.onset}$- $T_{coffset}$)= 15 K'dir.



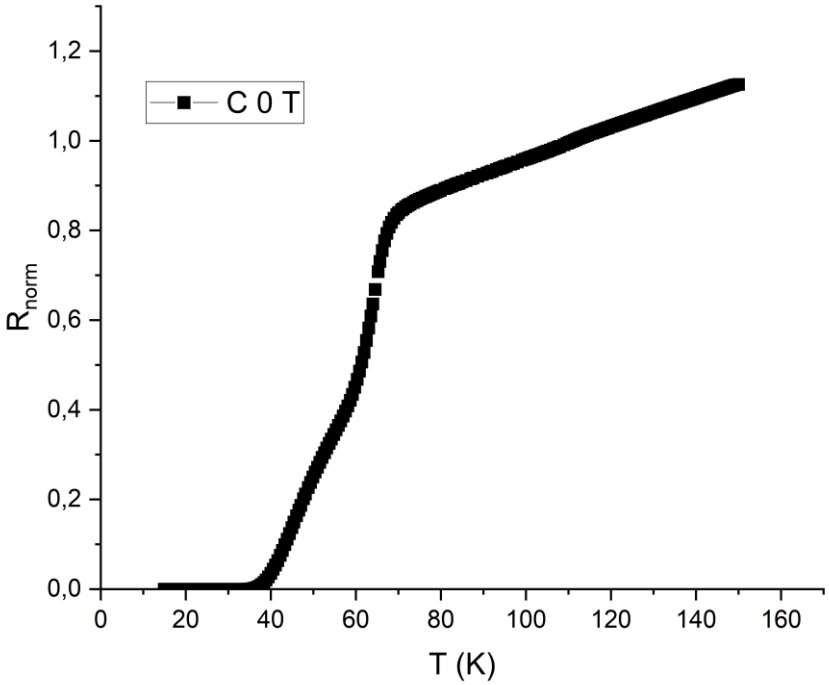
Şekil 4.10. X=0 için (A Örneği) BSCCO örneğine ait direnç-sıcaklık eğrisi

Ga-Bi kısmı yer değiştirmesi yapılan bileşik için B, C ve D numuneleri için ölçüm sonuçları normalize edilmiş bir şekilde şekil 4.10'da gösterilmektedir.



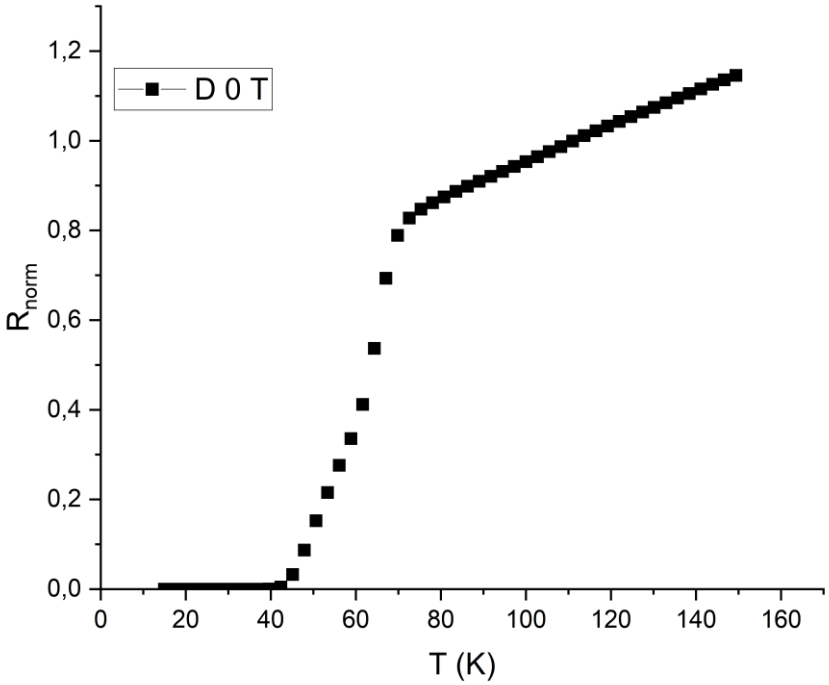
Şekil 4.11. x=0.06 (B örneği) için (Bi2-xGax)Sr2CaCu2O2 sistemi için direnç-sıcaklık eğrisi

Ga-Bi kısmı yer değiştirmesi yapılan bileşik için B numunesi için ölçüm sonuçları normalize edilmiş bir şekilde şekil 4.11'de gösterilmektedir. B numunesi (x= 0.06) için, T_{conset} değeri yaklaşık olarak 70 K, $T_{coffset}$ değeri ise yaklaşık olarak 55 K olduğu grafikte gösterilmektedir. Bu numunenin süperiletken duruma geçiş sıcaklığı ΔT= 15 K olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.12. x= 0.12 (C örneği) için (Bi2-xGax)Sr2CaCu2O2 sistemi için direnç-sıcaklık eğrisi

Ga-Bi kısmı yer değiştirmesi yapılan bileşik için C numunesi için ölçüm sonuçları normalize edilmiş bir şekilde şekil 4.12'de gösterilmektedir. C numunesi (x= 0.12) için, T_{conset} değeri yaklaşık olarak 68.75 K, $T_{coffset}$ değeri ise yaklaşık olarak 40K olarak grafikten görülmektedir. Süperiletken duruma geçiş aralığı ise ΔT= 28.5K olarak hesaplanmıştır



Şekil 4.13. x=0.20 (D örneği) için (Bi2-xGax)Sr2CaCu2O2 sistemi için direnç-sıcaklık eğrisi

Ga-Bi kısmı yer değiştirmesi yapılan bileşik için D numunesi için ölçüm sonuçları normalize edilmiş bir şekilde şekil 4.13'te gösterilmektedir. D numunesi (x= 0.20) için, T_{conset} değeri yaklaşık olarak 61.75 K, $T_{coffset}$ değeri ise yaklaşık olarak 43.12K olduğu grafikte gösterilmektedir. Bu numunenin süperiletken duruma geçiş sıcaklığı ΔT= 18.63K olarak hesaplanmıştır.

Şekillerden de görüleceği gibi tüm numunelerde elektriksel direnç sıcaklık eğrileri gösterilmektedir.

Tüm numuneler için T_c değerleri birbirine yakındır. A ve B numuneleri için geçiş sıcaklığı aynı değer olarak hesaplanmıştır. Buradan da yaptığımız x=0.06 olan katkılamanın yapıya etki etmediğini ve yapıda herhangi bir iyileştirme ve yapıda bozulma olmadığını ifade edebiliriz. Tüm numuneler için tek bir faz geçişi gözlenmektedir. Bir başka durumda da tüm numuneler oda sıcaklığında yani geçiş sıcaklığı üzerinde metalik davranış sergilemiştir. Soğutulmaya başlandığı zamanda süperiletkenlik özelliği göstermiştir.

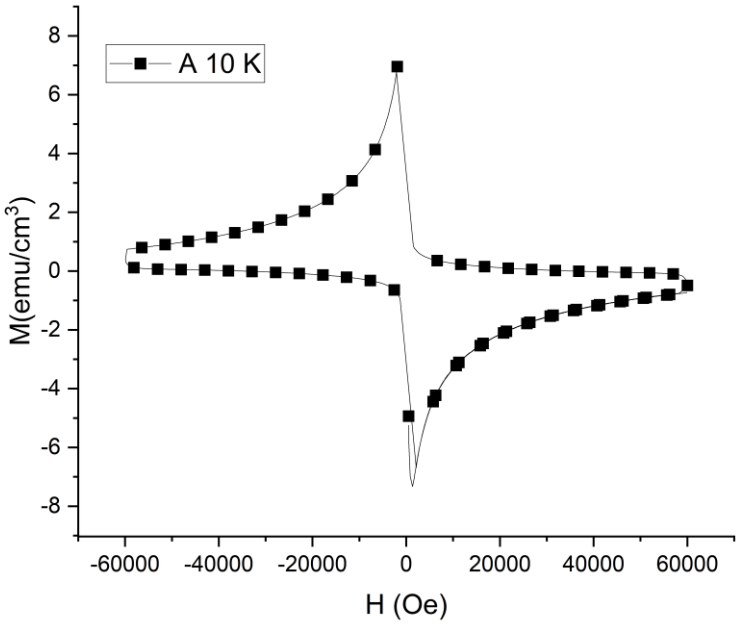
Hazırlanan numunelerde Bi-Ga kısmi yer değiştirmesinin artmasıyla süperiletkenliğin T_{Conset} ve direncin sıfır olduğu $T_{coffset}$ sıcaklığı A ve B numuneleri için aynı C ve D numunesinde artmaktadır. Süperiletken geçiş sıcaklığı yani ΔT'nin değeri de bu doğrultuda değişmektedir. ΔT'nin artması demek süperiletken özelliğinin bozulması anlamına gelir. Elektriksel direnç ölçüm sonuçları bize Bi-Ga kısmi yer değiştirme yapılmasının bir kısmında süperiletken özelliklerin kötüleştirdiğini göstermektedir. Bu en belirgin özelliklerinden biridir. Elektriksel direnç ölçümleri XRD ve SEM analizleri ile uyum göstermektedir. Süperiletkenin olumsuz bir yönde gelişmesini ΔT olan süperiletkenliğe geçiş sıcaklığının numuneler içerisinde olan süperiletken tanecikler arasında az katkılı fazların, tanecikler arasında oluşan boşlukların veya süperiletken özellik göstermeyen ikincil fazların ortaya çıkması olarak yorumlanabilir.

Yapılmış olan bu çalışmanın amacı süperiletkenlere yapılan çeşitli katkılamalarla kritik geçiş sıcaklığını arttırmaktır. Bu şekilde kritik geçiş sıcaklığının yükseltilerek, süperiletkenlerin teknolojideki kulanım alanlarının genişletilmesi istenmektedir.

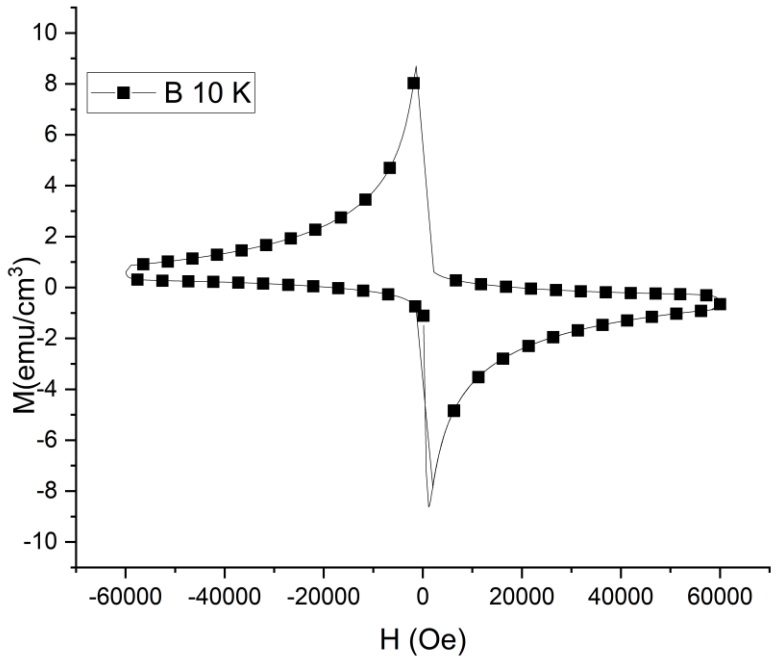
4.5. $(Bi_{2-x}Ga_x)Sr_2CaCu_2O_2$ Örneğinin D.C. Magnetik Ölçümleri

Ga-Bi kısmi yer değiştirme yapmış olan numunelerin manyetik histerezis ölçümleri. A, B, C ve D numuneleri için, sıfır manyetik alan altında 10K aynı sıcaklık değerinde, ardından ±10kOe'den düşük dış manyetik alan değerleri ile soğutma gerçekleştirildi. Ölçümler sırasında numunelerin boyutları hesaplanmış ve emu/cm^3 tipine göre uygulanan alanla mıknatıslanmanın nasıl değiştiği hesaplanmıştır. Bu sıcaklıklar arttıkça manyetizasyon değerlerinin düştüğü gözlemlendi. Bu, yüksek sıcaklıklı süperiletken malzemelerin ortak bir özelliğidir. Tüm histerezis eğrileri, 0-1T manyetik alan aralığında ölçülmüştür. Süperiletken malzemeler diyamanyetik olduğundan, uygulanan manyetik alanda girdap akımları üretilir. Oluşan girdap akımları, manyetik alanın numuneye kaçmasını engeller. H_{c1}'e kadar uygulanan bir manyetik alan numuneye nüfuz etmez. Uygulanan manyetik alan arttıkça numuneye belirli bir değerin üzerinde nüfuz eder. Bunun sonucunda mıknatıslanma değeri azalmaya başlar ve H_{c2} sıfır olur. Uygulanan manyetik alan azalmaya başladığında manyetik akı tersine döner ve mıknatıslanma pozitif yönde değişir. Manyetik alan sıfıra gittiğinde, sınırlı

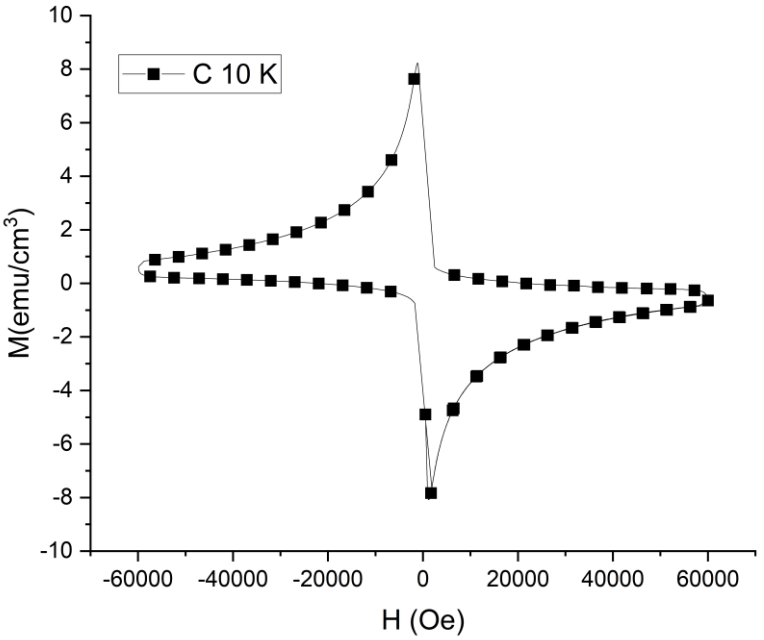
manyetik akı kalıcı mıknatıslanma üretir. Bu, geri dönüşü olmayan bir M-H eğrisi oluşturur. Sıfır alanındaki mıknatıslanma değeri ne kadar yüksek olursa, kapana kısılmış akımın değeri de o kadar yüksek olur.



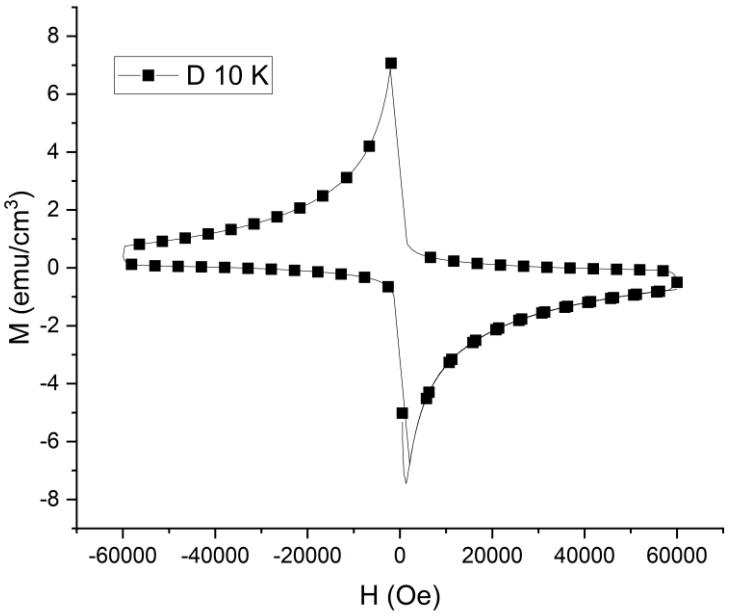
Şekil 4.14. A numunesine ait manyetik alan-sıcaklık grafiği



Şekil 4.15. B numunesine ait manyetik alan-sıcaklık grafiği

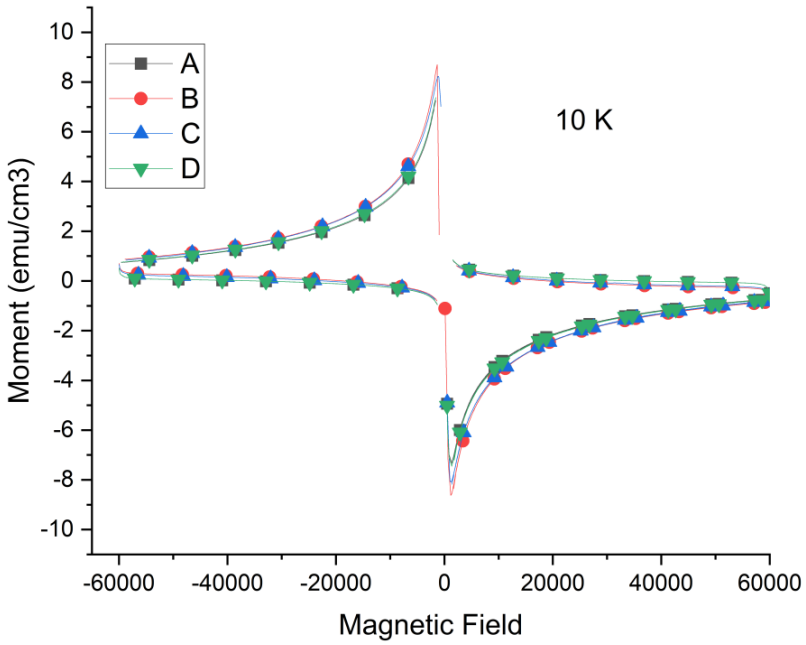


Şekil 4.16. C numunesine ait manyetik alan-sıcaklık grafiği



Şekil 4.17. D numunesine ait manyetik alan-sıcaklık grafiği

Şekil 4.18, A, B, C ve D numunelerinin M-H eğrilerini T=10K sıcaklıkta birlikte gösterir.



Şekil 4.18. A, B, C, D örneklerine ait 10K'de elde edilen histeresiz eğrileri

M-H eğrileri şekillerden de görüleceği gibi hemen hemen simetrik olduğu görülmektedir. Bi-Ga kısmi yer değiştirme miktarının büyüklüğü arttıkça histerezis eğrisi içindeki alanın ve maksimum manyetizasyon değerinin arttığını bulunmuştur. Numunelerin mıknatıslanması üretilen akımdan kaynaklandığından, sıcaklık artışı termal dalgalanmalara neden olur ve Cooper çifti yoğunluğunu etkiler. Bu durumda bu, M-H eğrisi içindeki alanda bir azalmaya yol açar. H_{c1} kritik aralığının üzerinde bir H manyetik alanı uyguladığımızda, akı çizgilerinin numuneye nüfuz ettiği ve histerezis eğrisinin daraldığı açıktır. M-H eğrilerinin tüm sıcaklık değerlerinde hemen hemen simetrik olduğu görülmektedir. İçeriye manyetik alan nüfuz ettiği için yapıda bir Lenz kuvveti açığa çıkarak yapıda bir direncin oluşmasına neden olur bu sebepten dolayı da kritik akım yoğunluğunda bir azalma meydana gelmektedir.

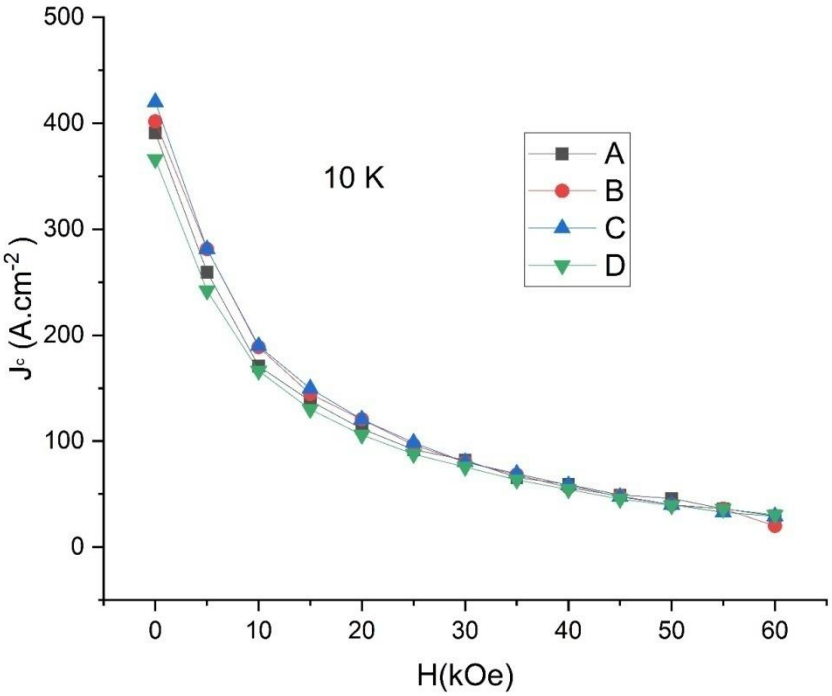
Kritik akım yoğunluğu M-H eğrisinden hesaplanabilir. M-H eğrisini kullanarak, kritik akım yoğunluğunu hesaplamak için denklem 4.1'de verilen Bean modeli (Bean, 1962) kullanılabilir.

$$J_c = 20\frac{|\Delta M|}{a(1-a/3b)} \quad (4.1)$$

Burada ΔM= M(+) - M(-) (M+ pozitif mıknatıslanma, M- negatif mıknatıslanmadır) ve a ve b numunenin boyutlarıdır. Çizelge 4.15'te, Bean modeli kullanılarak belirlenen kritik akım yoğunluğunu göstermektedir. Manyetik alanlarda elde edilen J_c değerleri A, B, C ve D numuneleri için kritik akım yoğunlukları 10K'de ki değerleri Bunlar çizelge 4.15'te görülmektedir.

Çizelge 4.15. A, B, C, D örneklerine ait 10 K'de elde edilen J_c değerleri

J_C 10 K H(kOe)	A numunesi	B numunesi	C numunesi	D numunesi
0	391,0877	401,6747	419,9301	366,0248
5	259,6266	281,1728	281,1728	241,9972
10	170,8905	188,7837	189,8806	166,3737
15	138,0277	144,5993	149,7116	130,0718
20	111,7365	120,5019	120,4969	105,8721
25	92,01684	96,39954	98,59337	87,72114
30	82,15948	80,33295	80,33791	75,62356
35	65,73057	68,28673	69,37868	63,51685
40	59,159	56,23554	58,42441	54,44823
45	49,29668	48,19977	47,47015	45,37505
50	46,0109	40,16895	40,16399	39,32626
55	36,15355	36,15355	32,86776	36,2973
60	29,57702	20,082	29,21469	30,52263

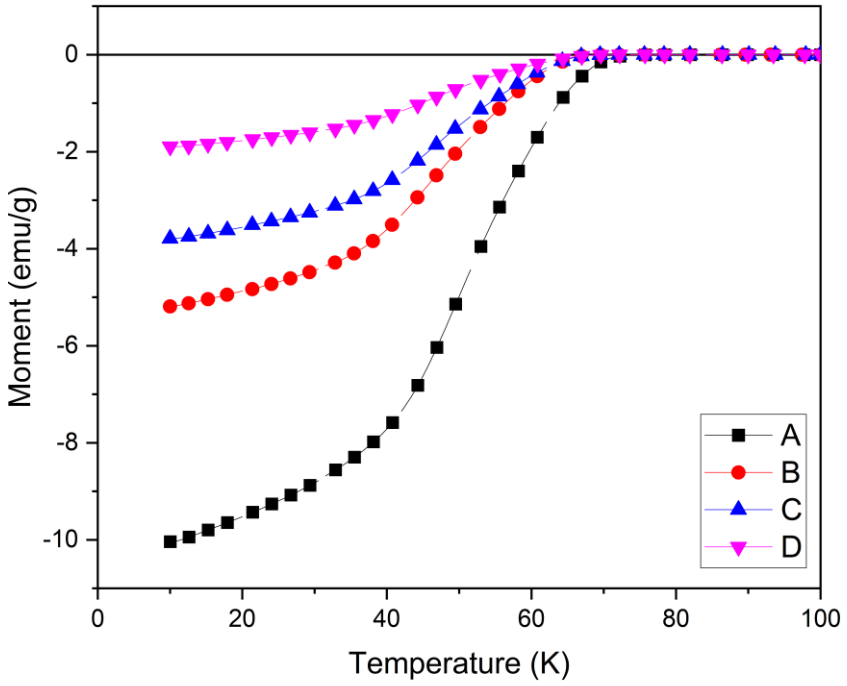


Şekil 4.19. A, B, C, D örneklerine ait 10K'de elde edilen J_c-H eğrisi

Uygulanan manyetik alanının bir fonksiyonu olarak A, B, C ve D numuneleri için hesaplanan kritik akım yoğunlukları Şekil 4.19'da gösterilmektedir. Bu hesaplamalar 10K sabit sıcaklık değeri için yapılmıştır. Şekil, alanın bir fonksiyonu olarak J_c'deki değişimi göstermektedir. J_c değeri, histerezis eğrisinin H≠0 olmayan kısmından elde edilir. Bunun nedeni kritik akım yoğunluğunun artan manyetik alanla belirli bir değere (H) kadar artması ve daha yüksek manyetik alanlarda azalmasıdır. Teorik olarak sabit sıcaklıkta artan manyetik alanla kritik akım yoğunluğu azalır. Polikristal kristallerdeki zayıf parçacıklar arası etkileşimler dikkate alındığında, manyetik alanın H'nin belirli bir değere yükseltilmesi parçacıklar arası etkileşimleri artırarak kritik akım yoğunluğunun artmasına neden olur. Bu sonuçtan eğrinin küçük bir bölgesinde artış gözlenir ve daha yüksek sıcaklıklarda manyetik alan değeri azalır ve artış meydana gelir.

Şekil 4.19'da görüldüğü üzere manyetik alan 0 iken D Numunesi için J_c değeri azalırken diğer numuneler için yer değiştirme miktarı arttıkça J_c değerinde artış görülmektedir.

4.6. $(Bi_{2-x}Ga_x)Sr_2CaCu_2O_2$Örneğinin M-T Magnetik Ölçümleri



Şekil 4.20. A, B, C, D numunelerine ait manyetik alan sıcaklık eğrisi

Mıknatıslanmanın sıcaklığa bağlılığı, 50Oe'lik bir harici manyetik alan altında 0-100K aralığındaki tüm numuneler için gerçekleştirildi. Beklendiği gibi uygulanan manyetik alanlarda başlangıç T_{conset} değerinin üzerinde Ga-Bi kısmi yer değiştirme yapılarak elde edilen sonuçlar, numunelerin süperiletkenlik özelliklerinin ortadan kalktığını göstermektedir. Hesaplanan T_{conset} sonuçları: A örneğinin kritik geçiş sıcaklığı 70K, B örneğinin kritik geçiş sıcaklığı 63K, C örneğinin kritik geçiş sıcaklığı 60K ve D örneğinin kritik geçiş sıcaklığı 60K' dir. Hesaplanan bu değerler birbirine yakındır. Şekil 4.16'da örnekler için hesaplanan sonuçlar gösterilmektedir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

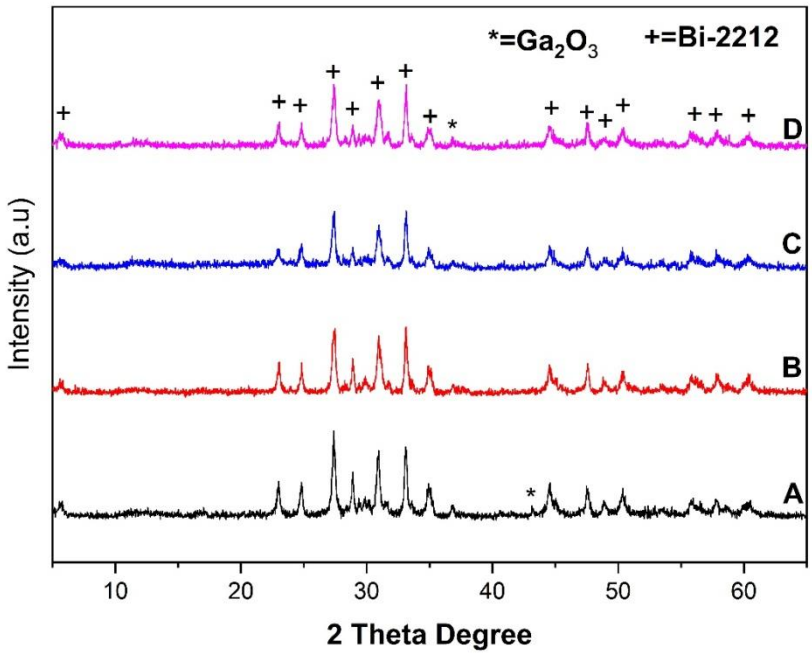
5.1. Sonuçlar

BSCCO sisteminde $(Bi_{2-x}Ga_x)Sr_2CaCu_2O_2$(x=0.0, 0.06, 0.12 ve 0.20) bileşiğine Bi-Ga kısmi yer değiştirme yapılarak ve katı hal tepkime yöntemi kullanılarak, 2 defa kalsinasyon ve 1 defa sinterleme ısıl işlemleri uygulandıktan sonra elde edilen süperiletken numunelerin analizi için direnç ölçümleri, XRD desenleri, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ölçümleri, manyetik ölçümler ve kritik akım yoğunluğu analizleri yapıldı.

5.1.1. $(Bi_{2-x}Ga_x)Sr_2CaCu_2O_2$ Örneğinin X-Işınları Difraksiyonu Sonuçları

$(Bi_{2-x}Ga_x)Sr_2CaCu_2O_2$bileşiğine ait oda sıcaklığında kaydedilen A, B, C ve D örneklerinin X ışınları kırınım desenleri şekil 5.1' de görülmektedir. Şekillerden de anlaşıldığı gibi Bi-2212 fazı baskın faz olarak ortaya çıkmaktadır. Bi-2212 fazının karakteristik 2θ değerleri verilen şekilde görülen açı değerlerinde 2θ=2.68º, 23.04º, 24,09º, 31,06º, 35,18º' de piklerine rastlanılmıştır. A ve D numunelerinde ikincil faz olarak Ga_2O_3 fazı da ortaya çıkmaktadır. Ortaya çıkan bu ikincil faz, Ga' nın tam olarak malzemeye yerleşemediğini söyleyebiliriz. Sonuç olarak verilen şekilde A, B, C ve D numunelerinde 2212 fazı yapıya hâkim olmuş olduğu görülmektedir. Kompanzasyonda en yüksek pik değeri 2θ=27.02º'de görülmüştür.

X-ışını analizi, seramik süperiletken malzemelerin kristal yapısının incelenmesinde çok önemlidir. Bu numunelerde, çekirdeklenme aşamasından nihai kristalleşme aşamasına kadar olan tüm kristalleşme olayları XRD kullanılarak izlenebilir. Bu analizler ayrıca bir numune içindeki farklı kristal fazların tanımlanmasında ve işleme sırasında uygun sıcaklık koşullarının belirlenmesinde büyük avantajlar sunar.



Şekil 5.1.A, B, C ve D örneklerinin XRD sonuçları

5.1.2. $(Bi_{2-x}Ga_x)Sr_2CaCu_2O_2$SEM Analizi Sonuçları ve EDX Analizi Sonuçları

Bi-Ga kısmi yer değiştirme yapılan örneklerin tabakalı biçimde olduğu SEM fotoğraflarında açıkça izlenebilmektedir. Katmanlı bir yapı, BSCCO sistemleri için ortak bir yapıdır. Katkılı numuneler için, katkılama miktarı arttıkça homojenliğin azaldığı ve iğnemsi yapıların arttığı görülmektedir.

SEM fotoğrafından kısmi yer değiştirme oranı arttıkça katmanlı bir yapı oluştuğu, homojenli yapının azaldığı ve gözenekler olduğu ve az miktarda iğnemsi yapı oluştuğu görülmektedir. Bunun, artan kısmi yer değiştirme ile tane boyutunu azalttığı, taneler arasındaki bağlantının bozulmasına ve geçirgenliğin zayıflamasına neden olduğu gösterilmiştir.

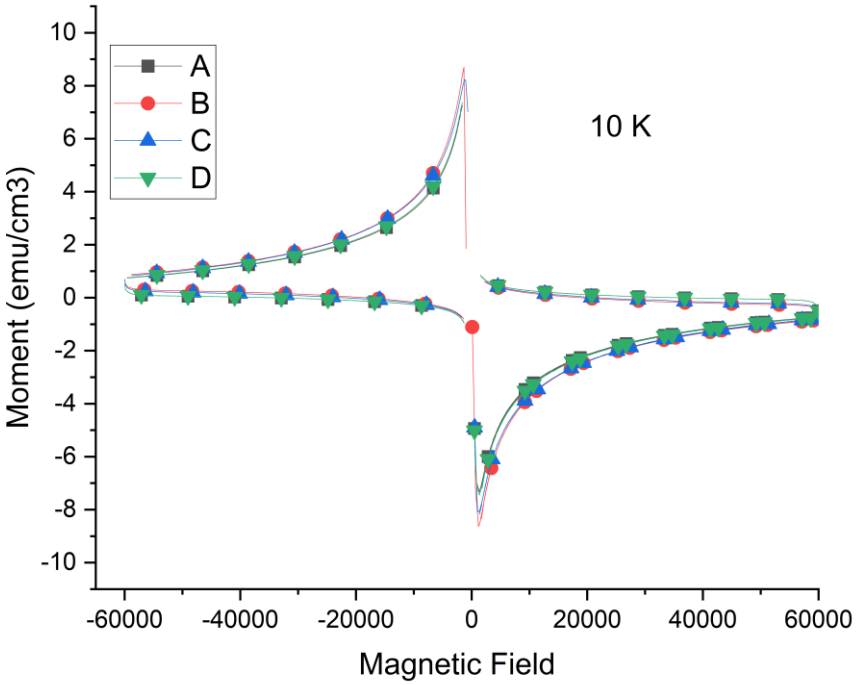
EDX sonuçları bize elementlerin kütlece ağırlıklarını verir. Numunenin 1 molündeki oluşan kütlece içerisine koyduğumuz malzeme miktarı bize sistemin oluşup oluşmadığını söyler. Bu durum da XRD ile uyum göstermektedir. Bu sonuçlar incelendiği zaman istediğimiz yapının oluştuğunu ve bütün elementlerin sisteme girmiş olduğunu görmekteyiz. Eksik olan Ga_2O_3'tür. Bundan dolayı da XRD'de gördüğümüz ikincil faz ortaya çıkmıştır.

5.1.3. $(Bi_{2-x}Ga_x)Sr_2CaCu_2O_2$ Örneklerinin Elektriksel Direnç Ölçüm Sonuçları

Şekil 4.10-11-12-13'ten, direncin sıfır olduğu süperiletken geçiş sıcaklıkları T_{conset} ve $T_{coffset}$'in Bi-Ga kısmi yer değiştirme arttıkça azaldığı görülebilir. Tersine, süperiletken duruma geçiş aralığı ΔT artar. Elektriksel direnç ölçümleri, kısmi yer değiştirmenin süperiletken özellikleri bozduğunu en açık şekilde gösterir. Elektrik direnci ölçümleri XRD ve SEM analizleri ile uyumludur.

5.1.4. $(Bi_{2-x}Ga_x)Sr_2CaCu_2O_2$ Örneğinin D.C. Magnetik Ölçümleri

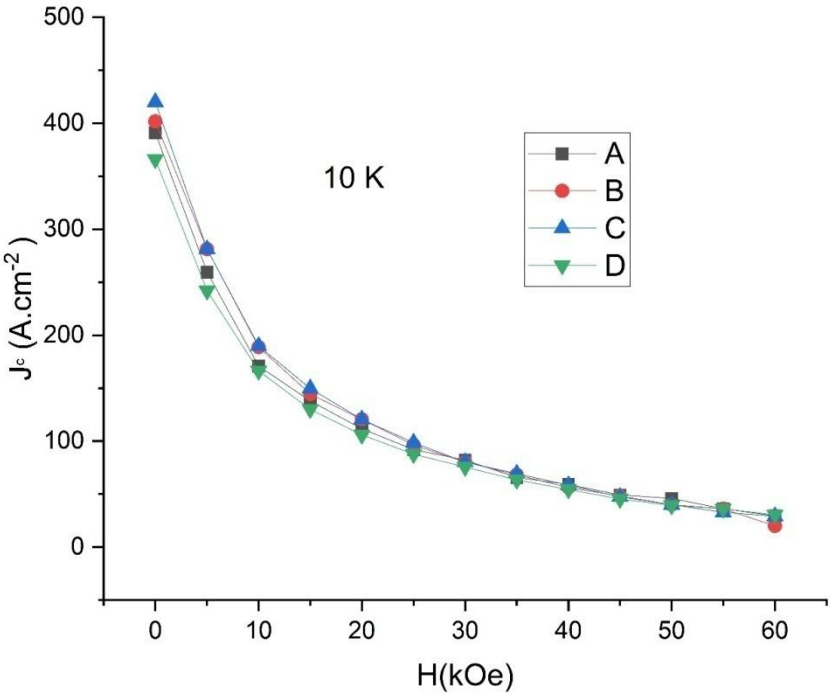
Şekil 5.2, histerezis eğrisi içindeki alanın 10K ölçüm sıcaklığında ve maksimum manyetizasyonda azaldığını göstermektedir. Ölçülen sıcaklığa göre M-H eğrilerinin simetrisi, numunelerin kristal özellikleri açısından iyi kalitede olduğunu gösterir. Görüldüğü gibi, M-H eğrisi neredeyse simetriktir. Bi-Ga kısmi yer değiştirmesinin büyüklüğü arttıkça histerezis eğrisi içindeki alanın ve maksimum manyetizasyon değerinin arttığını bulduk.



Şekil 5.2. A, B, C, D örneklerine ait 10 K' de elde edilen histeresiz eğrileri

Uygulanan manyetik alanının bir fonksiyonu olarak A, B, C ve D numuneleri için hesaplanan kritik akım yoğunlukları Şekil 5.3'te gösterilmektedir. Bu hesaplamalar 10K sabit sıcaklık değeri için yapılmıştır. Şekil 5.2, alanın bir fonksiyonu olarak J_c'deki değişimi göstermektedir. J_c değeri, histerezis eğrisinin H≠0 olmayan kısmından elde edilir. Bunun nedeni kritik akım yoğunluğunun artan manyetik alanla belirli bir değere (H) kadar artması ve daha yüksek manyetik alanlarda azalmasıdır. Teorik olarak sabit sıcaklıkta artan manyetik alanla kritik akım yoğunluğu azalır. Polikristal kristallerdeki zayıf parçacıklar arası etkileşimler göz önüne alındığında, manyetik alanın belirli bir değere (H) yükseltilmesi parçacıklar arası etkileşimleri artırarak kritik akım yoğunluğunun artmasına neden olur. Bu sonuçtan eğrinin küçük bir bölgesinde artış gözlenir ve daha yüksek sıcaklıklarda manyetik alan değeri azalır ve artış meydana gelir.

Şekil 5.3'te görüldüğü üzere D Numunesi için J_c değeri azalırken diğer numuneler için yer değiştirme miktarı arttıkça J_c değerinde artış görülmektedir.



Şekil 5.3. A, B, C, D örneklerine ait 10 K' de elde edilen JC-H eğrisi

5.1.5. $(Bi_{2-x}Ga_x)Sr_2CaCu_2O_2$ Örneğinin M-T Magnetik Ölçümleri

Mıknatıslanmanın sıcaklığa bağlılığı, 50Oe'lik bir harici manyetik alan altında 0-100K aralığındaki tüm numuneler için gerçekleştirildi. Beklendiği gibi uygulanan manyetik alanlarda başlangıç T_{conset} değerinin üzerinde Ga-Bi kısmi yer değiştirme yapılarak elde edilen sonuçlar, numunelerin süperiletkenlik özelliklerinin ortadan kalktığını göstermektedir. Ortaya çıkan $T_{c.onset}$ sonuçları, A örneğinin kritik geçiş sıcaklığının 70K, B örneğinin kritik geçiş sıcaklığının 63K, C örneğinin kritik geçiş sıcaklığının 60K ve D örneğinin 60K kritik geçiş sıcaklığı olduğunu göstermektedir. Elde edilen değerler hemen hemen birbirine yakındır.

5.2. Öneriler

Bu tez çalışmasında $(Bi_{2-x}Ga_x)Sr_2CaCu_2O_2$ (x=0.0, 0.06, 0.12, 0.20) süperiletken numuneleri katı-hal tepkime metodu ile hazırlanmıştır. Hazırlanan numuneler R-T ölçümleri, SEM, XRD, EDX analizleri ve M-H analizleri yapılmıştır. Yapılan analizler ve ölçümler; numunenin yapısal özelliklerini, geçiş sıcaklığını ve tane boyutunu belirlememizi sağladı. Ek olarak, numunelerin kritik

akım yoğunluğu, M-H ölçümlerinden elde edilen veriler kullanılarak hesaplanmıştır.

Örnekler üzerinde yapılan çalışmalara ek olarak daha gelişmiş bir çalışma olarak $(Bi_{2-x}Ga_x)Sr_2CaCu_2O_2$ (x=0.0, 0.06, 0.12, 0.20) süperiletken yapılarının Geçirmeli Elektron Mikroskobu (TEM) Analizi, AC-Duygunluk ölçümü, DC duygunluk ölçümü gibi analiz ve ölçümler yapılabilir. Ayrıca bu tez çalışması sürecinde hazırlamış $(Bi_{2-x}Ga_x)Sr_2CaCu_2O_2$ (x=0.0, 0.06, 0.12, 0.20) süperiletken örneklerinin Hall Olayı yardımı ile taşıyıcı konsantrasyonu, termal iletkenliği, sertlik ve genleşme gibi nicelikleri araştırılabilir.

KAYNAKÇA

Arslan, A., Koralay, H. (2012). Crystallization kinetic studies on $Bi_{1.75}Pb_{0.2}5Sr_2Ca_2Cu_{3-x}Sn_xO\delta$ glass-ceramic by using. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 1190-1195.

Çavdar, Ş., Turan, N. (2022). The investigation of Bi-Ga partial replacement effect on magnetic, mechanical and microstructural properties of $Bi_{(1,8-x)}Pb_{0,2}Ga_xSr_2CaCu_2O_y$ superconductor. **GU J Sci**, Part C, 423-438.

Gazda, M., & Kusz, B. (2003). Structure changes in (Bi–Pb)–Sr–Ca–Cu–O glass ceramics during the first minutes of crystallization. **Physica C** , 211-215.

Kazin, P.E., V.V. Poltavets. (1999). Formation of Bi-2212 phase and phase assemblage in Ga-doped BSCCO system. **Physica C**,30-38.

Maeda, H, Tanaka, Y. (1988). A New High-Tc Oxide Superconductor without a Rare Earth Element. **Japanese Journal of Applied** ,209-210.

S. Altin., M.A. Aksan. (2012). Ga katkılı Bi2Sr2Ca2Cu3Ox bileşiminden ve bunların termal, yapısal, elektriksel ve manyetik özelliklerinden tek kristalli Bi-2212 bıyık üretimi. **Materials Chemistry and Physics** , 706-712.

Yaşar, N. (2009). XRD analiz yöntemleriyle Bi-2223 süperiletken seramik yapıların faz değişimlerin katkı atomları ile incelenmesi. İzmir.

Onnes, H. K., (1911). Commun. Phys. Lab., Univ. Leiden, Nos: 119-122.

Ku, H. C., Yang, H. D. (1987). **MRS AnachIm Symp**. 177.

Cava, R. J., Santoro, A., Johnson, D. W., Rhodes W. W. (1987). Crystal structure of the high-temperature superconductor $La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ above and below Tc., Phys. Rev. B, 35: 6716,

Özkurt, B. (2007). Nd ve Gd katkılı BSCCO cam seramik süperiletken sisteminin fiziksel ve iletim özellikleri. Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Adana.

Türk, N. (2012). Tungsten katkılı BSCCO süperiletken malzeme üretimi ve üretilen malzemenin fiziksel özelliklerinin araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Adana.

Meissner, W., Ochsenfeld, R. (1933). Einneuereffektbeieintritt der supraleitfähigkeit. **Naturwissenschaften**, 21(44): 787-788

Bednorz, J. G., Müller, K. A. (1986). Possible high Tc superconductivity in the Ba-LaCu-O system. **Condensed Matter**, 64: 189-193.

Maeda, H., Tanaka, Y., Fukutomi, M., Asano, T. (1988). A new high-T_c oxide superconductor without a rare earth element. **Jpn. J. Appl. Phys.**, 27, 2, 209-210.

Michel, C., Hervieu, M., Borel, M. M., Grandin, A., Deslands, F., Provost, J., Ravenau, B. (1987). Superconductivity in the Bi-Sr-Cu-O system. **Zeitschrift Physik B**, (68), 421.

Kazin, P. E., Poltavets, V. V., Poltavets, O. N., Kovalevsky, A. A., Tretyakov, Y.D., Jansen, M. (1999). Formation of Bi-2212 phase and phase assemblage in Ga-doped BSCCO system. **Physica C**, 324, 30–38.

Iqbal, Z., Datta, T., Kirven, D ., Longu, A., Barry, J. C., Owen s, F. J., Rinzler, A. G., Yang, D., Reidinger, F., "Superconductivity above 130 K in the Hg-PbBa-Ca-Cu-O system", **Phys. Rev. B**, 49, 12322 (1994).

Kannan, N., Bansal, C., Rajaram, G. (1992). Effect Of Ga_2O_3 Substıtutıon In Bi-2212 Superconductor. **Solid State Communications**, Vol. 81, No. 1, pp. 109-113. Great Britain.

Rose-Innes, A. C., Rhoderick, E. H. (1980). Introduction to superconductivity

Goodrıch, L.F., Bray, S.L. (1990). Hıgh-Tc superconductors and crıtıcal current measurement. **Cryogenıcs**, volume: 30, Issue:8, Pages: 667-677.

Bardeen, J., Cooper, L. N., Schrieffer, J.R. (1957). Theory of superconductivity. **Phys. Rev.**, 108:1175.

Wang, F., D. H. Lee. (2011). The electron-pairing mechanism of iron-based superconductors. Massachusetts Institute of Technology (MIT), Cambridge, MA 02139, USA

Arslan, A. (2013). $Bi_{1.75}Pb_{0.25}Sr_2Ca_2Cu_{3-x}Sn_xO_{10+\delta}$ Süperiletken sisteminin termal, yapısal, mekanik, elektriksel ve manyetik özelliklerinde Cu-Sn kısmi yer değişimi etkisinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Çam, E. K. (2005). BiPbSrCaCuO Seramik süperiletkenlerde onset sıcaklığının katkı oranlarına göre değişimi. Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 23-37.

Gündoğmuş, H. (2018). İkinci tip BSCCO süperiletkenlerine Y(İtriyum) katkılamasının etkileri, Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 8(2): 99-105.

Turan, N. (2018). Lazer ile yapay çivileme merkezleri oluşturulan YBCCO şeritlerin süperiletkenlik özelliklerinin incelenmesi. Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Abrikasov, A. A. (2004). Type-II superconductors and the vortex lattice, **Revıews Of Modern Physıcs**. Volume 76.

Evcin A. 2006, "Kaplama Teknikleri Ders Notları", Kocatepe Üniversitesi, Afyon

Wu, M. K., Ashburn, J. R., Torng, C. J., Hor, P. H., Meng, R. L., Gao, L., Huang, Z. J., Wang, Y. Q., Chu, C. W. (1987). Superconductivity at 93 K in a newmixed-phase YBa-Cu-O compound system at ambientpressure. **Phys. Rew. Lett.**, 58:908.

Kadıoğlu, Y. (2010). Gd_2O_3 katkılanmış Bi-2223 süperiletken seramiklerin yapısal karakterlerinin saptanması. Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir. 71

Toygun Ş. Ve ark. 2013, "General principles of sol-gel", Derleme Makalesi, **Journal of Engineering and Natural Sciences Sigma** 31, 456-476,2013.

Yılmaz, M. (2008). $Y_{0.6}Gd_{0.4}Ba_{2-x}Nb_xCu_3O_{7-\delta}$ ve $Y_{0.6}Gd_{0.4}Ba_2Cu_{3-x}Nb_xO_{7-\delta}$ süperiletkenlerinin yapısal ve süperiletkenlik özelliklerinin incelenmesi. Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.

Çavdar, Ş. (2004). Talyum tabanlı yüksek sıcaklık süperiletkenlerin elektrik ve manyetik özelliklerinin incelenmesi. Doktora Tezi, Fizik, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Esen K. 2017 "Sol-jel yöntemi ile ZrO_2 ince film üretimi ve yapısal olarak incelenmesi.", Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.

Maeda, H. and Taraka, Y. (1988). Measurement of the normal state anisotropic resistivity of single crystal Bi-Sr-Ca-Cu-O. **Japanese Applied Physics**, 27(2), L 209-L 211.

Ginley, D. S., Morosin, B., Baughman, R. J., Venturini, E. L., Schirber, J. E. and Kwak, J. F. (1988). Growth of crystals and effects of oxygen annealing in the Bi-Ca-Sr- Cu-O and Tl-Ca-Ba-Cu-O superconductor system. **Journal of Crystal Growth**, (91), 456-462.

Tarascon, M. J., McKinnon, W. R., Le Page, Y., Stoffel, N. and Giroud, M. (1988). Preparation, structure and properties of the superconducting compound series $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_y$ with n= 1, 2, and 3. **Physical Revıew B**, (38), 8885-8892.

Koralay, H. (2007). Farklı oranlarda Vanadyum katkısı yapılmış Bi-tabanlı yüksek sıcaklık süperiletkenlerinin üretimi, yapısal ve fiziksel özelliklerinin incelenmesi. Doktora Tezi, Fizik, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Boğaz, H. (2006). $Bi_{1,6}Pb_{0,4}Sr_2Ca_{2-x}Sm_xCu_3O_y$ (x= 0,0 ve 1,0) süperiletkenlerin elektriksel karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Hettich, B., Freilinger, B., Majewski, P., Popp, T., Schulze, K. (1991). In High Temp. Superconduct. Proc. ICMC'90 Conference", H. C. Freyhardt, R. Fluckiger, M. Peuckert, Mater. Aspects High-Temp. Supercond., 1, Germany, 399.

Özkartal A., Enis, O. N. (2018). Bi1.6Pb0.4Sr2Ca3Cu4O12 çubuk şeklinde üretilen süperiletken üzerinde doğru akım tavlamanın etkisi. Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri, Enstitüsü Dergisi, 23 (2): 123-128. 73

Li, T. W., Kes, P. H., Hien, N. T., Franse, J. J. M., Menovsky, A. A. (1994). Growth of $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+x}$ single crystals at different oxygen ambient pressures. **Journal of Crystal Growth**, 135, 481-486

Ronald, M. Scanlan A., Malozemoff , A. P. (2004). Superconducting materials for large scale applications. IEEE, 92-10.

Ghorayeb, A. M., Rateau, M., Pankowsa, H., Suryanarayanan, R., Gorochov, O. (1989). Transport Properties of BiSrCaCuO and YBaCuO. **Journal of theLess-Common Metals**, 151: 221-227.

Koyama, S., Endo, U., Kawai, T. (1988). Preparation of single 110K phase of the BiPb-Sr-Ca-Cu-O superconductor. **Jpn. J. Appl. Phys.**, 27 (10): 1861-1863.

Endo U., Koyama, S., Kawai T. (1988). Preparation of the high-T_c phase of Bi-Sr-CaCu-O superconductor. **Japanese Journal of Applied Physics**, 27-8, 1476-1479.

Bock, J., Elschner S., Herrmann, P. (1995). Melt cast processed (MCP)-BSCCO 2212 tubes for power applications up to 10 kA. IEEE Transactions on Applied Superconductivity, 5-2, 1409-1412.

Koralay, H., "Farklı oranlarda vanadyum katkısı yapılmış Bi-tabanlı yüksek sıcaklık süperiletkenlerinin üretimi, yapısal ve fiziksel özelliklerinin incelenmesi", Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara,29 (2007)

Bock, J., H. Bestgen, S. Elschner and E. Preisler. (1993). Large shaped parts of melt cast BSCCO for applications in electrical engineering. In IEEE Transactions on Applied Superconductivity, vol. 3, no. 1, pp. 1659-1662,

Yaşar, N. (2009). XRD analiz yöntemleriyle Bi-2223 süperiletken seramik yapıların faz değişimlerinin katkı atomları ile incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı: Yasemin ÇETİN
Doğum Yeri ve Tarihi:

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi: Aksaray Üniversitesi Elektrik Elektronik Mühendisliği (2018)

İLETİŞİM

E-Posta Adresi: