T.C.
HAKKARİ ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

NADİR TOPRAK ELEMENTİ KATKILI BSCCO BULK SÜPERİLETKENLERİN SOL JEL YÖNTEMİ İLE ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Hicran KURT

Danışmanlar
Dr. Öğr. Üyesi Hasan AĞIL
Doç. Dr. Hakan GÜNDOĞMUŞ

HAKKARİ
2022

T.C.
HAKKARİ ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜNE
HAKKARİ

Fizik Anabilim Dalı Yüksek Lisans Programı öğrencisi Hicran KURT tarafından hazırlanan "Nadir Toprak Elementi Katkılı BSCCO Bulk Süperiletkenlerin Sol jel Yöntemi İle Üretimi ve Karakterizasyonu" başlıklı tez, 02/11/2022 tarihinde yapılan savunma sonucunda aşağıda isimleri bulunan jüri üyelerince oy birliği ile kabul edilmiştir.

Ünvanı, Adı Soyadı	Kurumu	İmzası
Başkan : Doç. Dr. Cemal ULUTAŞ	Hakkari Üniversitesi	
Üye : Doç. Dr. Sait Barış GÜNER	Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi	
Üye : Dr. Öğr. Üyesi Hasan AĞIL	Hakkari Üniversitesi	

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

Prof. Dr. Can YILMAZ

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.

02/11/2022

Hicran KURT

ÖZET

NADİR TOPRAK ELEMENTİ KATKILI BSCCO BULK SÜPERİLETKENLERİN SOL JEL YÖNTEMİ İLE ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Hicran KURT
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI
Tez Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi Hasan AĞIL
İkinci Tez Danışmanı: Doç. Dr. Hakan GÜNDOĞMUŞ
2022, 90 s.

Bu çalışmanın amacı, BSCCO süperiletkenine Praseodimyum (Pr) katkılanması ile Bizmut fazlarını saflaştırmak ve tek faz olarak sentezlemek, BSCCO süperiletkenlerin manyetik, elektriksel ve yapısal özelliklerini incelemektir. Birinci kısımda süperiletkenlerin yapısı ve fiziksel özellikleri ile ilgili bazı teorik bilgiler, diğer kısımlarda ise hazırlanan numunelerin manyetik ve yapısal özellikleri verilmiştir. Saf ve Praseodimyum katkılı malzemelerin faz analizleri X-Işını Kırınımı (XRD) ve yapısal özellikleri Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. Tüm malzemelerin süperiletkenlik özellikleri ise Mıknatıslanma-Manyetik Alan (M-H) ve Direnç-Sıcaklık (R-T) ölçümleri ile araştırılmıştır. Analizler sonucunda, elde ettiğimiz numunelerde saf numune haricindeki diğer Praseodimyum katkılı numunelerde süperiletkenlikten söz edilemez. Bunun sebebinin Praseodimyumun paramanyetik özelliği nedeniyle olduğu düşünülmektedir. Praseodimyum katkısı ile süperiletkenliğin olumsuz etkilenmesinin nedenleri katkı miktarının az ya da çok olması, sinterleme basıncının az ya da çok gelmiş olması, sinterleme ve kalsinasyon sıcaklığı ve süresinin az ya da çok olması olabilir.

Anahtar Kelimeler: Akı Perçinlemesi, BSCCO, Kritik Akım Yoğunluğu, Paramanyetizma.

ABSTRACT

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF RARE EARTH ELEMENT DOPED BSCCO BULK SUPERCONDCUTORS BY SOL JEL METHOD

Hicran KURT

MASTER'S THESIS

DEPARTMENT OF PHYSICS

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Hasan AĞIL

Co-Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Hakan GÜNDOĞMUŞ

2022, 90 p.

The aim of this study is to purify and synthesize Bismuth phases as a single phase by katkısı Praseodymium (Pr) to BSCCO superconductor, and to examine the magnetic, electrical and structural properties of BSCCO superconductors. In the first part, some theoretical information about the structure and physical properties of superconductors, and in the other parts, the magnetic and structural properties of the prepared samples are given. Phase analyzes of pure and praseodymium-doped materials were investigated by X-Ray Diffraction (XRD) and structural properties by Scanning Electron Microscopy (SEM). Superconductivity properties of all materials were investigated by Magnetization-Magnetic Field (M-H) and Resistance (R-T) measurements. As a result of the analyses, superconductivity cannot be mentioned in the samples we obtained, except for the pure sample, in other Praseodymium doped samples. This is thought to be due to the paramagnetic property of praseodymium. The reasons for the negative effects of superconductivity with the praseodymium additive may be the amount of additive being less or more, the sintering pressure being more or less, the sintering and calcination temperature and time being more or less.

Keywords: Flux Pinning, BSCCO, Critical Current Density, Paramagnetism.

ÖNSÖZ

Lisansüstü çalışmalarım sırasında gösterdiği büyük ilgi ve yardımlarından dolayı danışmanım Sayın Dr. Öğr. Üyesi Hasan AĞIL'a, çalışmalarımda büyük desteğini esirgemeyen ikinci danışmanım Sayın Doç. Dr. Hakan GÜNDOĞMUŞ'a, katkılarından dolayı, Hakkari Teknokent Koleji'nde görev yapmakta olan çalışma arkadaşlarım, değerli öğrencilerim ve okul yönetimime verdikleri destek ve gösterdikleri yardımlardan dolayı teşekkür ederim. Lisansüstü çalışmalarım süresince maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen arkadaşım Uzm. Psikolog Ayşe Rojda ABBASİGİL'e, yüksek lisans arkadaşım Yasemin ÇETİN'e ve sevgili aileme teşekkürlerimi bir borç bilirim. Bu tez çalışması Hakkari Üniversitesi Bilimsel Araştırma Progeleri Koordinatörlüğü tarafından **FM22LTP2** numaralı ve "**Nadir Toprak Elementi Katkılı BSCCO Bulk Süperiletkenlerin Sol jel Yöntemi ile Üretimi ve Karakterizasyonu**" başlıklı proje tarafından desteklenmiştir.

Hicran KURT

İÇİNDEKİLER

TEZ BİLDİRİMİ ii
ÖZET iii
ABSTRACT iv
ÖNSÖZ v
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ ix
ŞEKİLLER DİZİNİ x
ÇİZELGELER DİZİNİ xiii
1. GİRİŞ 1
1.1. Süperiletkenlik Tanımı ve Süperiletkenliğin Temel Kavramları 4
1.2. London Teorisi 7
1.3. Ginzburg - Landau Teorisi 7
1.4. BCS Taban Durumu 8
1.5. Meissner-Ochsenfeld Etkisi 8
1.6. I . ve II . Tip Süperiletkenler 10
1.7. BSCCO Yapısı 12
1.7.1. Bi (Pb) -Sr-Ca-Cu-O Süperiletkenlik Faz Oluşumları 15
1.7.1.1. Bi-2201 Fazının Oluşumu (İlk Kristalleşme) 15
1.7.1.2. Bi-2212 Fazının Oluşumu 16
1.7.1.3. Bi-2223 Fazının Oluşumu 17
1.8. Kristalleşmenin ve Faz Oluşumunun Kinetiği 19
1.9. Özdirenç ve Manyetik Alınganlık 22
1.10. Süperiletkenlerde Kritik Sıcaklık (Tc) 23
1.11. Süperiletkenlerde Kritik Manyetik Alan (H_C) 24
1.12. Süperiletkenlerde Kritik Akım Yoğunluğu (J_C) 25
1.13. Malzemelerin Manyetik Davranışları 26
1.13.1. Diamanyetizma 26
1.13.2. Paramanyetizma 28
1.13.3. Ferromanyetizma 30
1.13.4. Curie Sıcaklığı 32
1.13.5. Domen Yapısı 34

1.13.6. Histerisis Eğrisi 37
1.13.7. Antiferromanyetizma 38
1.14. Bean Kritik Durum Modeli 40
1.14.1. Tersinir Olmayan Manyetizasyonun Açıklaması 41
1.15. Süperiletkenlerin Teknolojideki Uygulama Alanları 42
2. KAYNAK ÖZETLERİ 45
3. MATERYAL VE YÖNTEM 58
3.1. Malzeme Hazırlama Teknikleri 58
3.1.1. Katı-hal Tepkime Yöntemi 58
3.1.2. Eritme-Döküm Yöntemi 59
3.1.3. Çökeltme Yöntemi (çözelti-jel yöntemi) 60
3.1.4. Sol-jel Yöntemi 60
3.1.4.1. Hidroliz reaksiyonları 62
3.1.4.2. Yoğunlaştırma reaksiyonu 62
3.1.4.3. Jelleşme 63
3.1.4.4. Yaşlanma 63
3.1.4.5. Kurutma 63
3.1.4.6. Sinterleme 63
3.2. Numunelerin Hazırlanması 63
3.2.1. Bulk Malzeme Üretimi 63
3.2.1.1. $Bi_2Sr_2Pr_xCa_{n-1}Cu_nO_x$ (x=0; x=0,1; x=0,2; x=0,3) Tozlarının Hazırlanması 63
3.3. Deneysel Ölçümler 64
3.3.1. Yoğunluk Ölçümü 64
3.3.2. Faz Analizi X-Işını Kırınımı (XRD) 65
3.3.3. Yapısal Karakterizasyon Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) 66
3.3.4. Mıknatıslanma-Manyetik Alan Ölçümleri 66
4. BULGULAR VE TARTIŞMA 67
4.1. Giriş 67
4.2. $Bi_2Sr_2Pr_xCa_{n-1}Cu_nO_x$ Numuneleri Yoğunluk Ölçümü Sonuçları 67
4.3. $Bi_2Sr_2Pr_xCa_{n-1}Cu_nO_x$ Numuneleri X-Işınları Kırınımı Sonuçları (Faz Analizi) 67

4.4. $Bi_2Sr_2Pr_xCa_{n-1}Cu_nO_x$ Numuneleri Taramalı Elektron Mikroskobu Ölçüm Sonuçları (SEM Analizi) 70
4.5. $Bi_2Sr_2Pr_xCa_{n-1}Cu_nO_x$ Numuneleri Mıknatıslanma ve Manyetik Alan Ölçüm Sonuçları 73
5. SONUÇ 83
KAYNAKÇA 87
ÖZGEÇMİŞ 90

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

Pr	:	Praseodimyum
M	:	Manyetizma
H	:	Manyetik Alan
°C	:	Santigrad Derece
Å	:	Angström (10^{-10}metre)
Λ	:	Dalga Boyu
K	:	Kelvin

Kısaltmalar

XRD	:	X Işını Kırınımı
SEM	:	Taramalı Elektron Mikroskobu
A.C.	:	Alternatif Akım
D.C.	:	Doğru Akım

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Copper Çifti Oluşumu (A. Gencer, 2008 ICSM)..... 6
Şekil 1.2. Cooper Çiftinin Örgü ile Etkileşimi (www.fizik.us.) 6
Şekil 1.3. Cooper Çiftlerinin Birbirine Bağlanması (www.fizik.us.) 6
Şekil 1.4. (a) Sıfır manyetik alanda soğutulmuş olan ideal iletken (b) Manyetik alanda soğutulmuş olan ideal iletken (c) Sıfır manyatik alanda soğutulmuş olan süperiletken (d) Manyetik alanda soğutulmuş olan süperiletken (Gencer, ICSM,2008)..... 10
Şekil 1.5. I. Tip süperiletkenlerde manyetik alan - manyetizasyon ve sıcaklık ilişkisi - manyetik alan (http://www.fizik.us)..... 11
Şekil 1.6. II. Tip süperiletkenlerde manyetik alan - manyetizasyon ve sıcaklık ilişkisi - manyetik alan (http://www.fizik.us)..... 11
Şekil 1.7. Süperiletken içerisindeki akı tüpleri (http://www.fizik.us) 12
Şekil 1.8. BSCCO'nun kristal yapıları a) n=1 fazını b) n=2 fazını c) n=3 fazını gösterir (http:/ www.istec.or.jp) 13
Şekil 1.9. $Bi_{1.84}\,Pb_{0.34}\,Sr_{1.91}\,Ca_{2.03}\,Cu_{3.06}\,O_y$ Sistemi DSC Grafiği (Wong-Ng ve ark., 1992)..... 16
Şekil 1.10. 400,550,770,820,860ve870^{o}C de Sinterleme Sıcaklıklarında $Bi_{1.84}\,Pb_{0.34}\,Sr_{1.91}\,Ca_{2.03}\,Cu_{3.06}\,O_y$ Sistemi XRD Grafiği (Abe, 1997) 18
Şekil 1.11. $Bi_{1.84}\,Pb_{0.34}\,Sr_{1.91}\,Ca_{2.03}\,Cu_{3.06}\,O_y$ numunesine ait özdirenç-sıcaklık eğrileri a) 0,5, 2, 6,5 saat için ve b) 24, 48, 76 saat için (Abe, 1997)... 21
Şekil 1.12. $HoBa_2Cu_3O_7$ için elektriksel özdirenç ve manyetizasyon eğrisi (Ku, 1987)..... 22
Şekil 1.13. Bir süperiletkenin manyetik alan, akım yoğunluğu ve sıcaklık, arasındaki ilişki (Goodrich, 1990). 23
Şekil 1.14. Kritik manyetik alanın sıcaklık ile değişimi (Rose, 1978). 25
Şekil 1.15. Bir diamanyet için M(H) ve χ (T) eğrileri 28
Şekil 1.16. Bir paramanyetik madde için $1 / \chi - T$ ve χ -T grafiği 29
Şekil 1.17. Bir ferromanyetik maddenin manyetik moment dizilimi 31
Şekil 1.18. Bir ferromanyetik maddenin domainleri 32
Şekil 1.19. Bir ferromanyet için χ -T eğrisi 32

Şekil 1.20. Mıknatıslanmamış tek kristalli ve çok kristalli bir katıdaki ferromanyetik alanlar 34
Şekil 1.21. Manyetik alan uygulandığında ferromanyetik bir maddenin domenleri 35
Şekil 1.22. İki boyutlu bir sıfır alan domeni 36
Şekil 1.23. Şekil 1.22.'deki domenlere uygulanan küçük bir alan etkisi 36
Şekil 1.24. Histerisis Eğrisi 38
Şekil 1.25. Bir antiferromanyetin manyetik moment dizilimi 39
Şekil 1.26. Bir antiferronmanyet için 1/ χ - T eğrisi 39
Şekil 1.27. Bean'in kritik durum modeline bağlı olarak bir süperiletken levha için hesaplanan manyetizasyon eğrisidir. 40
Şekil 1.28. Bean'in modeline bağlı olarak, harici bir manyetik alan H'nin değişimi esnasında süperiletken bir silindirin manyetik alan dağılımının şema gösterimi. 42
Şekil 3.1. Sol-jel kaplama işlem aşamaları (Klein,1988; Jeffrey, 1990) 62
Şekil 3.2. Arşimet yoğunluk. 65
Şekil 4.1. Katkısız Bi-2212 süperiletken numunesine ait XRD sonuçları. 68
Şekil 4.2. B Numunesine ait XRD sonuçları. 68
Şekil 4.3. C Numunesine ait XRD sonuçları. 69
Şekil 4.4. D Numunesine ait XRD sonuçları. 69
Şekil 4.5.A numunesine ait SEM fotoğrafları (20 kV,X500,X2500, X500 10μm). 71
Şekil 4.6. B numunesine ait SEM fotoğrafları (20 kV,X500,X2500, X500 10μm). 71
Şekil 4.7. C numunesine ait SEM fotoğrafları (20 kV,X500,X2500, X500 10μm). 72
Şekil 4.8. D numunesine ait SEM fotoğrafları (20 kV,X500,X2500, X500 10μm). 72
Şekil 4.9. A numunesine ait kritik akım yoğunluğu-sıcaklık grafiği. 77
Şekil 4.10. A numunesine ait histeresiz eğrisi. 77
Şekil 4.11. A numunesine ait manyetik alan-sıcaklık grafiği. 78
Şekil 4.12. B numunesine ait histeresiz eğrisi 78

Şekil 4.13. B örneğine ait manyetik alan-sıcaklık grafiği..... 79
Şekil 4.14. C numunesine ait histeresiz eğrisi 79
Şekil 4.15. C numunesine ait manyetik alan-sıcaklık grafiği. 80
Şekil 4.16. D numunesine ait histeresiz eğrisi 80
Şekil 4.17. D örneğine ait manyetik alan-sıcaklık grafiği. 81

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Bazı Diamanyetik Madde Örnekleri……..27
Çizelge 1.2. Bazı paramanyetik maddelerin alınganlıkları……29
Çizelge 4.1. A, B, C ve D numunelerinin bağıl yoğunluk ölçüm sonuçları……..67

1. GİRİŞ

Düşük sıcaklık süperiletkenlerinin tarihi, Heike Kammerling Onnes'in kaynama sıcaklığı 4,2 K olan helyumu sıvılaştırması ile 1908'de Hollanda'nın Lieden Üniversitesinde başlamıştır. Onnes 1911'de metalik civanın elektriksel direncinin ölçülemeyecek kadar küçük bir değere düştüğünü kritik sıcaklık (T_c) denilen belirli bir sıcaklığın altında soğutulduğunda buldu (Onnes, 1911). Onnes bu durumu, iletkenin kusursuzluğu anlamına gelen süperiletken olarak adlandırmıştır. Heike Kammerling Onnes'e "1913 Nobel Fizik Ödülünü" helyumun sıvılaştırması ve maddelerin düşük sıcaklıkları üzerine yaptığı çalışmalar kazandırmıştır.

Ochsenfeld ve Meissner, 1933'de manyetik alan etkisindeki süperiletken bir maddenin, kritik sıcaklığının altında soğutulunca, iç kısmındaki tüm manyetik akıyı dışarladığını buldular (Ochsenfeld ve Meissner, 1933). Böylece süperiletkenlerin mükemmel bir iletken olmasının yanında mükemmel bir diyamanyetik oldukları da keşfedilmiş oldu. Bu durum Meissner Etkisi olarak isimlendirildi.

İlk makroskobik teori olan London teorisi (1935) süperiletkenliğin elektrodinamik özelliklerini açıklamaktadır (Schmidt,1997). London teorisi, süperiletkenliğin temel özellkleri olan sıfır direnç ve diyamanyetizma özelliklerini Maxwell denklemlerine bağlı olan iki denklemle açıklamaktadır. "Dışarıdan uygulanan statik manyetik akı bir süperiletken malzemeye sızabilir" şeklinde sızma derinliğini açıkladılar.

Ginzburg-Landau teorisi süperiletkenliğin ikinci makroskobik teorisidir (1950) (Schmidt, 1997). Landau, süperiletkenlerin elektrodinamik denklemleri ve ikinci dereceden faz analizleri ile ilişkilendirmeyi başardı. 1950'lerde Herbert Fröhlich iyi iletken olan gümüş ve altının süperiletken olmadıklarını gördü. Saf metaller için süperiletken geçiş sıcaklığının örgüdeki iyonların kütlelerinin karekökü ile ters orantılı olduğunu buldu. Süperiletkenlerde bu olayla birlikte fonon-elektron etkileşiminin varlığı ortaya çıkmıştır.

Alexei Abrikosov 1957' de Moskova'da Tip II süperiletkeni buldu. Kararsız olan bu tip süperiletkenler bir manyetik alan içinde negatif yüzey

enerjisine sahiplerdir. Bu yüzden, süperiletken durumda manyetik akının numuneye sızması belli bir manyetik alan değerine kadardır. Bu değer aşıldığında numune hala süperiletken olduğu halde manyetik akı süperiletken malzemeye kısmen sızıyor ve numune içinde karmaşık bir durum oluşturuyordu. Ginzburg-Landau teorisini Abrikosov, alaşımlara uygulayarak II. tip süperiletkenler için bir model önermektedir (1957) (Askerzade, 2005). Uzun bir süreden sonra 2003 yılında Nobel ödülünü bu buluşundan dolayı almıştır.

1957 yılında Leon Cooper, J. Robert Schrieffer ve John Barden mikroskobik anlamda süperiletkenliğin teorisini gerçekleştirdiler (Barden ve ark., 1957) ve bu teori kısaca "BCS" teorisi şeklinde isimlendirildi. Süperiletkenliği Cooper çiftleri olarak isimlendirilen elektron çiftleri sağlamaktadır ve bu teoriye göre mutlak sıfırda bir fonon-elektron etkileşmesi olmaktadır. Bean 1962 yılında, bir süperiletkenin, süperiletkenliğini kaybetmeden alınganlık eğrilerinden önceki kritik akım yoğunluğunu bulunabileceğini gösterdi (Bean, 1962). 1962 yılında Brian D. Josephson yine süperiletken-yalıtkan-süperiletken eklemlerinde süperiletken elektron çiftinin çok ince yalıtkan katmanı tünelleyerek geçebileceklerini önerdi. Süperiletkenlerin küçük ölçekte özellikle elektronik sektöründe çok hassas ölçümlerin yapılmasını bu önemli buluş mümkün kılmıştır. 1973 yılında Nobel ödülünü Josephson bu buluşundan dolayı almaktadır.

Birçok süperiletken 1970-1980 yıllarında keşfedilmiştir. Bunlardan bazıları organik süperiletkenler ($(TMTSF)_2PF_6$ ve C_{60} gibi) ve ağır fermiyon (UBe_{13},U_{1-x} Th_xBe_{13} gibi) olarak adlandırılmıştır (G.R. Stewart, 1984). A.S. Davydov ve L.S. Brizhik 1984 yılında "bisoliton" modelini organik süperiletkenlerin yapısını açıklamak için kullanmıştır (A.S. Davydov,1990). Bu modele göre "Cooper çiftleri fonon-elektron etkileşmesinden dolayı tek boyutlu uyarılmalar ile oluşur" düşüncesi ile yol almıştır. C.M.Varma, S.Schmitt-Rink ve K.Miyake, 1986 yılında antiferromanyetik spin dalgalanmalarının değişiminden kaynaklandığı düşüncesinden yola çıkarak süperiletkenliğin oluşumu ile ilgili bir model geliştirmeye çalışmışlardır.

Yüksek sıcaklık süperiletkenlerin tarihi, 1986 yılında Müller ve Bednorz tarafından kritik geçiş sıcaklığı 30 K olan La-Ba-Cu-O(LBCO) sisteminin IBM Zürih Araştırma Labaratuvarında, bulunmasıyla başladı (Bednorz ve ark.,1986).

Bu keşif şaşkınlık vermektedir. Çünkü lantanyum tabanlı bir süperiletken oda sıcaklığında yalıtkandır. 1987'de Nobel ödülünü bu buluşun öneminden dolayı almışlardır. Tanaka ve arkadaşları 1986 yılının sonlarına doğru Lantan tabanlı süperiletkenlerde Baryum'un (Ba) yerine Stronsiyum(Sr) katkılanması ile kritik geçiş sıcaklığını 42,5 K olarak keşfettiler (Tanaka ve ark.,1987). Paul Chu tarafından Lantan tabanlı süperiletkenlerde en yüksek kritik geçiş sıcaklığını 57 K olarak 12 kbar basınç altında keşfettiler (Chu ve ark.,1987). Wu ve arkadaşları 1987 yılının Şubat ayında yaptıkları çalışmalarda sıvı azot sıcaklığının üzerinde kritik geçiş sıcaklığı 90 K olan Y-Ba-Cu-O (YBCO) sistemini Houston Üniversitesi ve Alabama Üniversitesinde keşfettiler (Wu ve ark.,1987). Micheal ve arkadaşları tarafından Bizmut tabanlı süperiletkenler $Bi_2Sr_2Cu_1O_y$ başlangıç numunesiyle keşfettiler (Micheal ve ark.,1988). Kritik geçiş sıcaklığını bu bileşikte 15-20 K olarak keşfettiler. $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_y$ genel bileşik formülüne Bizmut tabanlı süperiletkenlerin yapısına uygun bir (n=1,2) kristal yapıya sahip olduğu bulundu (Torrance ve ark.,1988, Maeda ve ark.,1988,). Kristallerin geçiş sıcaklıklarını n=1 için 15-20 K ve n=2 için 75-80 K olarak buldular. Tarascon ve arkadaşları ise 1988 yılının Ocak ayında n=3 serisini keşfettiler. Kritik geçiş sıcaklığını bu sistem için 110 K olarak buldular (Tarascon ve ark.,1988). Bu şekilde Bizmut tabanlı süperiletkenlerde en yüksek kritik geçiş sıcaklığına ulaştılar. 1988 yılının Şubat ayında Hermann ve Sheng Tl-Ba-Ca-Cu-O sistemi için 100 K'in üstünde kritik geçiş sıcaklığı gözlemlediler (Sheng ve ark.,1988). Titanyum tabanlı süperiletkenleri $Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ şeklinde Hazen ve arkadaşları yine aynı sene içerisinde, formüle ettiler. Bu sistemde n=1 için kritik geçiş sıcaklığı 80 K, n=2 için kritik geçiş sıcaklığı 110 K ve n=3 için ise 125 K olarak ölçülmüştür (Hazen ve ark.,1988). Hans Ott kritik geçiş sıcaklığı 133 K olan Hg-BaCa-Cu-O sistemini 1993 yılının Nisan ayında Zürih'te keşfetti (Hans ve ark.,1933). 150 kbar basınç altında Hg-Ba-Ca-Cu-O sisteminin kritik geçiş sıcaklığını 153 K olarak Paul Chu yine aynı sene Ağustos ayında, gözlemlemektedir. (Chu ve ark.,1988).

1994 yılında keşfedilen ve 17 K civarında süperiletken özellik gösteren Nikel (Ni) ve Bor (B) tabanlı (RNi_2B_2C) süperiletkenleri bulunmuştur. Aynı yıl Sr_2RuO_4 bileşiği 1,5 K'de süperiletken özelliği göstermiştir. Daha sonra 1997

yılında Ru-Sr-R-Cu-O (R=Gd, Eu ve Y) sisteminin 50 K civarında süperiletken olduğu ortaya çıkmıştır. 2001 yılında Akimitsu tarafından MgB_2 ve $MgCNi_3$ metal alaşımları tesadüfen keşfedilmiş ve sırasıyla 39 K ve 8 K'de süperiletken özellik gösterdiği bulunmaktadır (J.Akimitsu,2001). En yüksek kritik sıcaklığa sahip MgB_2, mevcut ikili bileşikler arasında ve diğerlerine kıyasla oldukça uygun maliyette üretilebildiğinden bilim dünyasına yeni bir heyecana sebep olmuştur. Bu alanla ilgili çalışmalar günümüzde de halen yoğun olarak devam etmektedir. 2008 yılında Y. Kamihara ve arkadaşları La-O-F-Fe-As sisteminde yaklaşık 26-50 K arasında süperiletken özellik gösterdiğini katkı oranına bağlı olarak bulmuşlardır (Kamihara ve ark.,2008).

100 yıla aşkın bir süredir araştırma konusu olan süperiletkenlik konusu hem teknolojik açıdan hem de bilimsel açıdan çok önem arz etmektedir. Dünya'nın içinde bulunmuş olduğu sıcaklıkta süperiletkenliği gerçekleştirmek bugün için belki bir hayaldir. Fakat Maeda ve arkadaşlarının başlatmış olduğu bu serüvende gelinen noktaya bakılırsa belki de önümüzdeki yüzyıl içerisinde bu bir hayal olmaktan çıkacaktır.

1.1. Süperiletkenlik Tanımı ve Süperiletkenliğin Temel Kavramları

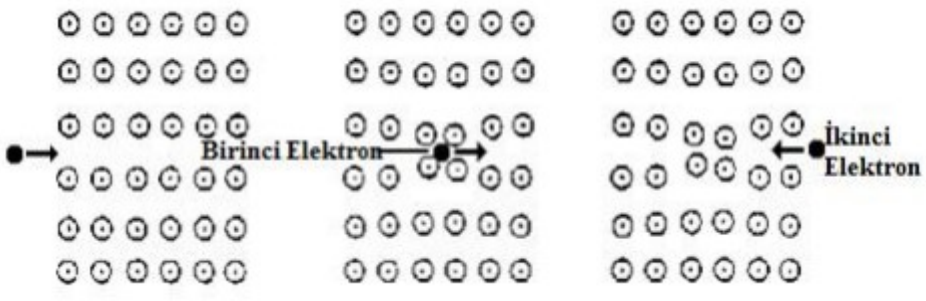
Süperiletken belirli bir kritik sıcaklığın altında hiçbir elektriksel direnç göstermeyen maddelere denir. Sıcaklık kritik sıcaklığın altında olduğunda ve akım belirli bir kritik değeri geçmediğinde, süperiletkene verilen akım, hiçbir dirençle karşılaşmayacağı için herhangi bir döngü içerisinde sonsuza kadar dolaşabilir.

Süperiletkenliğin yapısı ilk olarak 1957 yılında üç Amerikan fizikçi Robert Schrieffer, Leon Cooper ve John Barden, tarafından yapılan BCS teorisi ile belirlenmiştir. Süperiletkenliğin mutlak sıfır sıcaklığına yakın bir sıcaklıkta meydana geldiğini BCS teorisi açıklamaktadır. Teorinin gelişmesindeki temel zorluk, süperiletkenliğe geçişten sorumlu yapıyı keşfetmek oldu. İzotop etkisinin bulunmasıyla bu sistem açıklığa kavuşmuştur. Yapılan çalışmalar kritik sıcaklığın (T_c) metaldeki iyonların ortalama kütle numarasına (M) bağlı olduğunu gösterdi. M; sonsuza giderken örgü titreşimleri yok olur ve kritik sıcaklık (T_c) sıfıra gider. Kritik sıcaklık (T_c) ile kütle numarası arasındaki ilişki (1.1.) denklemi ile verilmektedir.

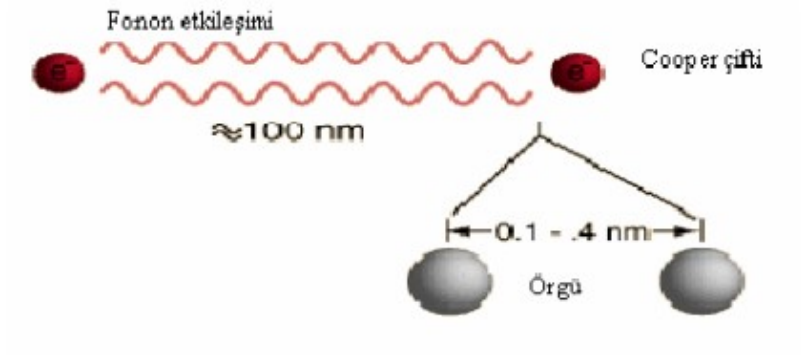
$$M^{1/2} \cdot T_c = \text{sabit} \qquad (1.1.)$$

Bununla birlikte süperiletkenliğin anlaşılması için örgü titreşimlerinin burada önemli bir rol oynadığını göstermektedir. Örgü titreşimlerinin belirgin frekanslarının, titreşen atomun kütlesi ile değişmesinden kaynaklı metaller ile ilgili bütün süperiletkenlik teorileri, elektronlarla ve örgü arasındaki etkileşimleri de dikkate almayı zorunlu kılmaktadır.

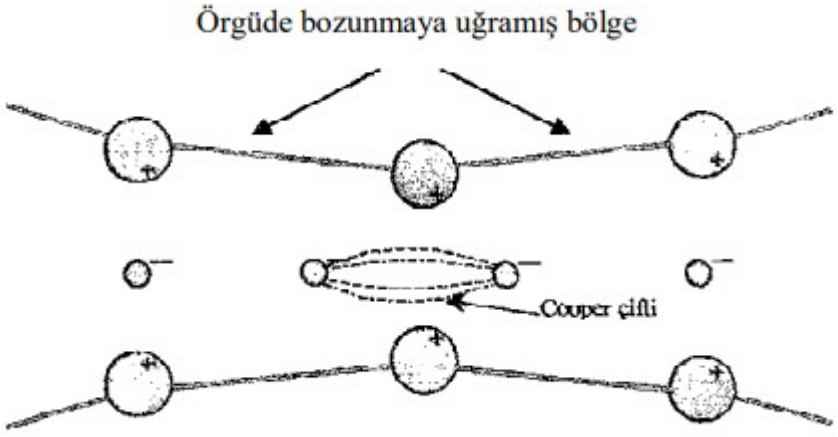
BCS teorisinin şimdi nitel bir modelini inceleyelim: Katı içinde örgüde bitişik iyonların yakınından geçen bir elektron bu iyonların bir süre birlikte hareket etmelerini sağlayacaktır ve her birine momentum kazandırarak bir dizi Coulomb etkileşmeleri ile etkilemektedir. Bu arttırılmış pozitif yük yoğunluğu bölgesi, örgünün esnek özelliklerinden kaynaklı örgü içinde momentum taşıyan bir dalga gibi yayılmaya başlayacaktır (Şekil 1.1) ve (Şekil 1.2). Dolayısıyla, elektron burada fonon salmaktadır. Fononun taşımış olduğu momentum, fonon salınan zaman momentumu değişmekte olan elektron tarafından sağlanır. Eğer daha sonra ikinci bir elektron hareket eden artmış pozitif yük yoğunluğu olan bölgeden geçerse bir Coulomb etkileşmesi ile çekilerek ve dolayısıyla hareket eden bölgenin taşıdığı tüm momentumu soğurabilecektir. Bu şekilde ikinci elektron birinci elektron tarafından sağlanan momentumu kullanmak şartıyla fononu yutabilir. Aralarındaki net etki, iki elektronun birbirleriyle bir miktar momentum değişikliği yapması ve bu şekilde birbirleriyle etkileşmesidir. Her ne kadar etkileşme, fononu bir araç olarak içeren iki basamaklı bir olay gibi görünse de, kesinlikle iki elektron arasındaki bir etkileşmedir. Ayrıca bu etkileşme, çekici bir etkileşmedir. Basamaklardan herhangi birinde görülen elektron; çekici Coulomb etkileşmelerine katıldığı için çekici bir etkileşmedir. BCS teorisi, fonon değişimi dizisinden ileri gelen iki elektron arasındaki çekim kuvvetinin, belirli şartlarda, yüklerin Coulomb etkileşmesinden (perdelenmiş) kaynaklı doğrudan aralarında meydana gelen itme kuvvetini biraz aşabileceğini göstermektedir. O halde elektronlar birbirlerine zayıfça bağlı kalarak ve Cooper çifti dediğimiz çifti oluşturacaklardır. Cooper çiftlerinin süperiletkenliği meydana getirdikleri düşünülmektedir. (Şekil 1.3**)**



Şekil 1.1. Copper Çifti Oluşumu (A. Gencer, 2008 ICSM)



Şekil 1.2. Cooper Çiftinin Örgü ile Etkileşimi (www.fizik.us.)



Şekil 1.3. Cooper Çiftlerinin Birbirine Bağlanması (www.fizik.us.)

1.2. London Teorisi

Süperiletkenliğin elektrodinamik özelliklerini açıklayan ilk teori olarak London Teorisi, 1935 yılında London kardeşler tarafından ortaya konulmuştur. Bir süperiletken içindeki ve etrafındaki elektromanyetik alanları dışarıdan uygulanan manyetik alanla indüklenen süper akımları ilişkilendirmektedir. Fenomolojik olmasına karşın bu denklemlerin en büyük başarısı Meissner Etkisini açıklayabilmesidir. Bu model iki akışkan modeli olarak da bilinmektedir.

Maxwell denklemlerini, London kardeşler başlangıç olarak kabul edip, London denklemlerini Ohm yasasını zamana bağlı kabul ederek öne sürmüşlerdir (London ve London 1935).

$$E = \frac{\alpha \partial \vartheta}{\partial t}, \alpha = \frac{m}{n_s e^2} \tag{1.2.}$$

Özdirenç olmadığında bir elektrik alanın oluşumunda serbest elektronların hareket denklemi;

$$m\frac{d\vartheta}{dt} = -e\boldsymbol{E}\text{; klasik olarak } j_{s=-n_s} e v_s \tag{1.3.}$$

1. London denklemi (1.3.) bağıntısı kullanılarak bulunabilir.

$$E = \frac{m}{n_s e^2}\frac{\partial j_s}{\partial t} \tag{1.4.}$$

Bu denklemin iki tarafınında rotasyoneli alınırsa

$$\nabla x E = \frac{m}{n_s e^2}\frac{\partial}{\partial t}\nabla x j_s \tag{1.5.}$$

$$\nabla x j_s = \frac{n_s e^2}{m} B \text{ 2. London Denklemi} \tag{1.6.}$$

$$\lambda_L = \left(\frac{m}{\mu_0 n_s e^2}\right)^{-\frac{1}{2}} \text{ London sızma derinliği} \tag{1.7.}$$

1.3. Ginzburg - Landau Teorisi

İkinci dereceden faz geçişlerini açıklamak için Ginzburg - Landau Teorisi, ortaya atılmış bir teoridir. Fakat ilk kuantum teorisi olma özelliğini süperiletkenliği açıklaması ile birlikte kazanmıştır (Ginzburg ve Landau 1950). London teorisi, süperiletken-normal yüzey işareti her zaman negatif olması, ancak deneylerin yapılması ile bunun aksi durumu göstermektedir. Bu anlaşmazlığı Ginzburg - Landau teorisi ortadan kaldırmıştır.

- $\kappa << 1$ olduğunda bu tarz I.Tip süperiletkenler;
- $\kappa >> 1$ olduğunda ise süperiletkenler II. Tip'tir.

$$\zeta = \sqrt{\frac{\hbar^2}{2m|\alpha|}}$$ G-L Uzunluğu (1.8.)

$$\lambda = \sqrt{\frac{m}{4\mu_0 e^2 \psi_0^2}}$$ G-L Sızma Derinliği (1.9.)

$$\kappa = \frac{\lambda}{\zeta}$$ Ginzburg- Landau Parametresi (1.10.)

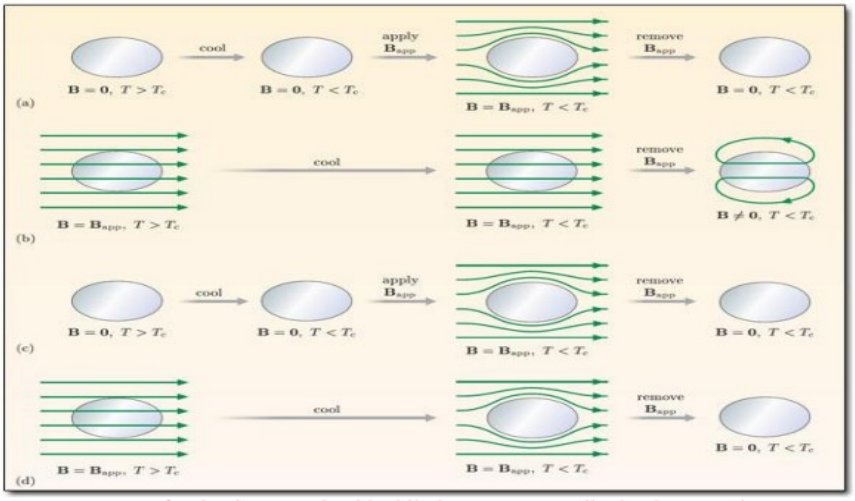
1.4. BCS Taban Durumu

BCS taban durumunun en belirgin temel özelliği, tek parçacık durumlarının çifter çifter şekilde dolu olmalarıdır. Etkileşimi olmayan elektronların Fermi gazındaki tabanlarının durumu, en düşük ve dolu yörüngelerinin Fermi düzeyidir. Bu durumda istenileceği kadar küçük enerji uyarılmalarına da izin vermektedir. Bir elektronu hemen üstteki boş bir yörüngeye Fermi yüzeyinde iken uyarabiliriz. Bu teoriye göre elektronların arasında uygun bir çekici etkileşme olduğundan yeni bir taban durumu süperiletken olur ve en düşük durum ile arasında sonlu bir yasak enerji aralığı (Eg) oluşmaktadır. Bu gerekli minimum enerji olmak üzere Cooper çiftlerinden bir tanesinin kırılması için aralık $Eg=3{,}53k_BT_c$ şeklinde kritik sıcaklığa bağlı olmaktadır. Aralık genişliğinin ifadesi $2\Delta=3{,}53k_BT_c$ 'dir. Bu büyük aralık genişliğine sahip olan süperiletkenler büyük bir kritik sıcaklığa sahip olmaktadır. Sıcaklığı arttıkça aralığın genişliği daralmaktadır ve süperiletken ile normal hal arasında bir faz geçişinin ikinci dereceden olduğu kritik sıcaklık (T_c)'de sıfır olmaktadır. Kritik sıcaklık (T_c) civarında aralığın genişliğinin sıcaklık ile değişimi $\frac{\Delta(T)}{\Delta(0)} = 1{,}74(1-\frac{T}{T_C})^{1/2}$ ile verilmektedir. Mutlak sıfırdaki termodinamik kritik alan (H_c) ve enerji aralığı arasında; $H_c(0)=\Delta(0).(4\pi\rho(0))^{1/2}$ şeklinde ilişki bulunmaktadır. (Schrieffer, Cooper, Bardeen, 1957).

1.5. Meissner-Ochsenfeld Etkisi

İdeal bir iletkenin zayıf bir manyetik alan içerisinde iletkenliğinin bozulmadan nasıl davrandığını açıklayabilmek için, başlangıçta ideal bir iletken manyetik alan olmadan kritik sıcaklığın altına soğutulur. Dış manyetik alan daha sonra uygulanmaktadır. Genel olarak Şekil 1.4.'te görüldüğü gibi, alanın maddenin içine girmediğini göstermek çok kolay olmaktadır. İdeal bir iletkenin yüzey tabakasına manyetik alan girdiği gibi, Lenz yasasından örnekle oluşan akım dış alana karşıt yönde bir manyetik alan oluşturmaktadır.

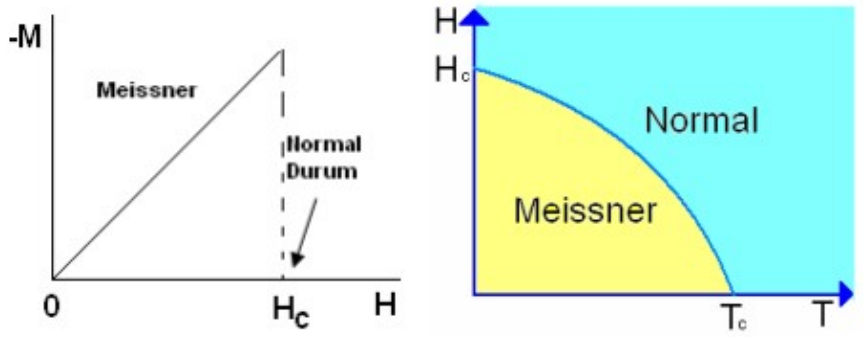
Ancak Ochsenfeld ve Meissner T_c>T sıcaklığında dış alanın olduğu durumda maddenin içinde manyetik alanın sıfır olduğunu buldular ve maddeyi (T_c) kritik sıcaklığına soğutabilmek için çeşitli yollar uyguladılar (Şekil1.4.). Eğer manyetik alan, madde kritik sıcaklığının altına soğutulduktan sonra uygulanırsa, manyetik akı süperiletkenden dışarı atılmaktadır. Bu sebeple bir süperiletken tamamen bir diyamanyetik gibi davranmaktadır. Meissner etkisinin her ikisi de Şekil 1.4. (c) ve (d)' de gösterilmektedir. Bir atomdaki yörüngesel elektronlar dönme hareketlerini diyamanyetik düzende, dışarıdan uygulanan manyetik bir alana karşı koyacak şekilde net manyetik moment oluşturmak üzere düzenlemektedirler. Şu şekilde bunu açıklayabiliriz; dışarıdan uygulanan manyetik alan bir süperiletkenin içerisine nüfuz edemez, çünkü hareketleri atomlardaki gibi engellenemeyen süperiletkenlerdeki iletim elektronlarının hareketlerine, karşı koyan bir manyetik alan oluşturacak biçimde kendini ayarlamaktadırlar. Bu şekilde tüm süperiletkenler, bir tek diyamanyetik atom gibi davranmaktadır. Böylece, süperiletkenlerin iki önemli özelliği, yani akım akışına direncin bulunmaması ve manyetik akının dışarlanması birbiri ile ilişkilidir. Dış manyetik alan uygulandığı zaman akı dışarlanmasını sürdürebilmek için, sürekli dirençsiz bir akımın olması zorunlu olmaktadır. Bu deneyle birlikte hem süperiletkenlerin, ideal bir iletkenden daha üstün bir özelliğe sahip olduğu gösterilmiş hem de süperiletkenlerin en önemli iki ana özelliği belirlenmiştir.



Şekil 1.4. (a) Sıfır manyetik alanda soğutulmuş olan ideal iletken (b) Manyetik alanda soğutulmuş olan ideal iletken (c) Sıfır manyatik alanda soğutulmuş olan süperiletken (d) Manyetik alanda soğutulmuş olan süperiletken (Gencer, ICSM,2008)

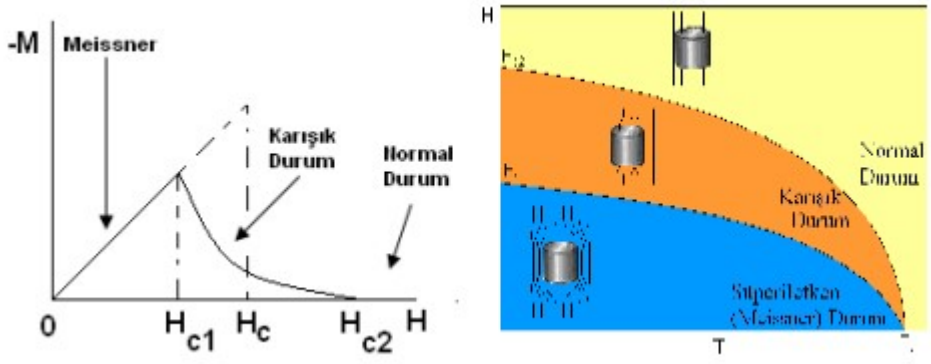
1.6. I . ve II . Tip Süperiletkenler

Birinci ve ikinci tip olmak üzere süperiletken maddeye uygulanan manyetik alandaki özelliklerine göre iki gruba ayrılmaktadır. Saf metaller birinci tip süperiletkenler içine girerler, manyetik alan bir kritik (H_c) değere ulaşıncaya kadar manyetik alanı dışarlayan basit metallerdir. Klasik süperiletkenler, I. tip süperiletkenler şeklinde de isimlendirilir. Dışarıdan uygulanan manyetik alan kritik alan (H_c) değerini aştığında, süperiletken madde tamamen normal durumuna döner ve süperiletkenlik özelliğini kaybetmektedir. Kritik manyetik alan (H_c) değerleri her zaman düşük değerde ve mutlak sıfıra yakın bir değerde olmaktadır. (Şekil 1.5.). I. Tip süperiletkende, uygulanan alan (H_c=H)'de, düzen parametresi keskin bir şekilde sıfıra düşürülmesi ile Y = 0, normal duruma geçiş olmaktadır.



Şekil 1.5. I. Tip süperiletkenlerde manyetik alan - manyetizasyon ve sıcaklık ilişkisi - manyetik alan (http://www.fizik.us)

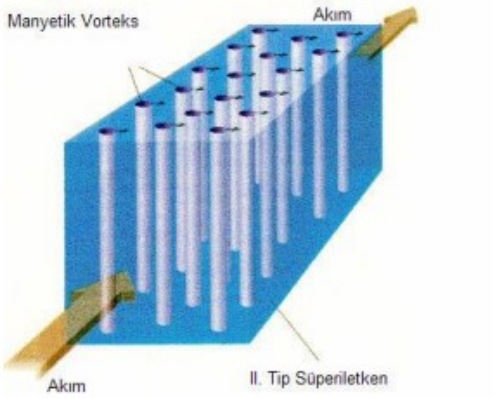
II. tip süperiletkenlerin davranışları I. tip süperiletkenlerden oldukça farklı olmaktadır. Daha karmaşık maddelerdir, çoğu geçiş metalleri ve diğer alaşımlardan oluşmaktadır. II. tip süperiletkenlerin ilk kritik alan değerinden yüksek olan ikinci bir kritik alan değeri vardır. Eğer uygulanan alan ilk kritik alan değerini aşarsa, madde tüm uygulanan alanı daha fazla dışlamaz, fakat bu durumda süperiletken maddenin çoğu bölgeleri normal duruma dönüşür. Fakat süperiletken, manyetik alan ikinci kritik alan değerini tamamen aşana kadar direnç göstermeksizin iletmeye devam eder. Böylece H_{c1} ve H_{c2} arasındaki alan karışık durum (mixed state) olarak adlandırılır (Şekil 1.6.).



Şekil 1.6. II. Tip süperiletkenlerde manyetik alan - manyetizasyon ve sıcaklık ilişkisi - manyetik alan (http://www.fizik.us)

II. tip süperiletkenlere bir akı uygulanınca ara bölgede (Karışık durum) manyetik girdaplar bir kuvvet hissetmeye başlarlar bu Lorentz Kuvveti'dir ve

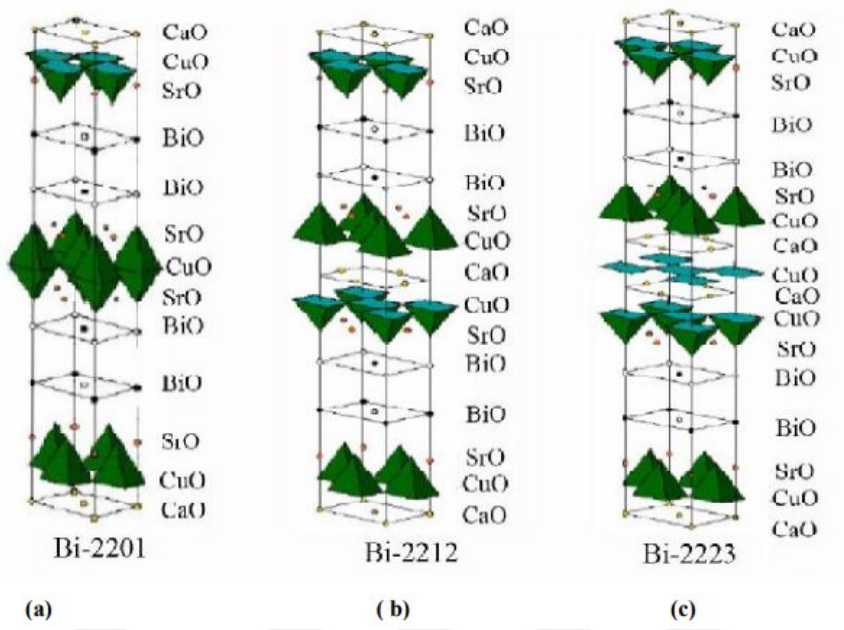
böylece girdabı akı geçişine doğru sağa itecektir (Şekil 1.7.). Bu hareket ile birlikte enerjiyi dağıtmakta ve direnç oluşturmaktadır.



Şekil 1.7. Süperiletken içerisindeki akı tüpleri (http://www.fizik.us)

1.7. BSCCO Yapısı

1988 yılında Maeda ve arkadaşları tarafından Bi-Sr-Ca-Cu-O (BSCCO) sistemlerinde süperiletkenlik keşfedilmiştir (Maeda ve Tanaka, 1988). Süperiletken grubunun özellikleri seçilmiş olan yöntemin değişken parametrelerine (sinterleme süresi ve sinterleme sıcaklığı vb.), başlangıç kompozisyonlarına ve hazırlama yöntemlerine göre oldukça hassas olduğu görülmektedir (Tarascon, 1988). $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+y}$ genel formülü ile BSCCO sistemlerinde elde edilen üç faz mevcut olmaktadır. Bir birim hücrede bulunan Cu-O tabakalarının sayısını genel denklemdeki n ile belirtilmektedir. $Bi_2Sr_2CuO_{6+y}$ (2201) fazı n=1 için 20 K sıcaklığa sahip, $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+y}$ (2212) fazı n=2 için yaklaşık 80 K sıcaklığa sahip iken, $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+y}$ (2223) fazı n=3 için 110 K kritik sıcaklığa sahip fazları elde edilmektedir (Tarascon, 1988). Şekil 1.8.'de gösterilen bu fazların birim hücreleri Ca-O, Cu-O ve Sr-O, tabakalarından ve iki çift Bi-O tabakaları arasına yerleşmiş şekilde gösterilmiştir.



Şekil 1.8. BSCCO'nun kristal yapıları a) n=1 fazını b) n=2 fazını c) n=3 fazını gösterir (http:/ www.istec.or.jp)

n=1 fazında Bakır (Cu) atomları, Oksijen (O) atomlarıyla kare piramidal bir yapıda olduğunu göstermektedir. Piramidal yapının alt ve üst bölgelerinde Sr-O tabakaları vardır. Bir tane birim hücrede, dört tane Bi-O tabakası vardır. Sadece Cu-O kare piramidal yapının üst bölgesini düşünecek olursak, ilk Bi-O tabakası olan BiO_3, Sr-O_2 tabakalarından 2,9 Å, ikinci Bi-O tabakası olan BiO_2 'den de 2,0 Å mesafede olmaktadır. Bu mesafeler, benzer şekilde alt Bi-O tabakaları için de geçerli olmaktadır.

n=1 fazının, a ≈ b= 5,4 Å ve c=24,4 Å birim hücre boyutlarına sahip olan hacim merkezli tetragonal yapı veya a ≈ b=3,9 Å ve c=24,4 Å birim hücre boyutlarına sahip olan ortorombik yapıda simetri olduğu görülmektedir (Tarascon, 1988; Mei, 1988).

n=2 fazıda, n=1 fazından, Cu-O tabakaları arasındaki bir Ca-O tabakasının bulunması dışında farklı olmamaktadır. Yani, iki tane Sr-O_2 ve bir tane Cu-O tabakasından oluşan Sr-Cu-Sr düzeni bozulmaktadır, iki tane Sr-O_2 tabakası arasında ikinci bir Cu-O tabakası oluşmaktadır ve yine bu iki tane Cu-O tabakası arasına, bir tane Ca-O tabakası girmektedir.

Böylelikle, Sr-Cu-Ca-Cu-Sr şeklinde düzeni oluşmaktadır. Bu fazda Cu-O tabakaları, CuO_5 piramitleri şeklinde olmaktadır. Birim hücre boyutları a ≈ b=5,37

Å ve c=30,8 Å olarak verilmektedir (Tarascon, 1988). Kristal simetrinin, ortorombik yapıda veya psuedo (sözde) tetragonal yapı olduğu belirtilmektedir.

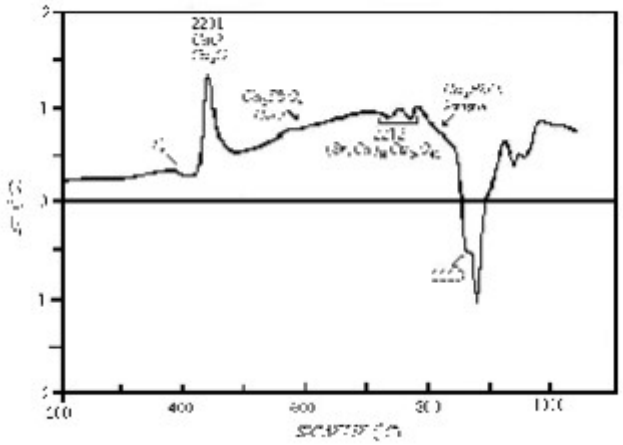
n=3 fazında ise, Bi-O ve Sr-O tabakalarının sayısı ve düzeni değişmemektedir ve birer tane daha Cu-O ve Ca-O tabakalarının yapıya girmesi ile Sr-Cu-Ca-Cu-CaCu-Sr şeklinde düzeni oluştuğu söylenmektedir. Son oluşan Cu-O tabakasında bakırın oksijen ile karesel bir yapıya sahip olduğu ileri sürülmektedir. Örgü parametreleri a ≈ b=5,4 Å ve c=37,1 Å boyutlarında ve kristal simetri tetragonal yapıdadır (Gupta, 1990, Zhu, 1991, Subramanian, 1988).

Süperiletkenlik geçiş sıcaklığının bu sistemlerde, Cu-O tabakalarının artmasıyla birlikte arttığı görülmektedir. Bunların tek faz olarak elde edilmesinin zorluğu BSCCO sistemlerinin genel yapısal karakteristiklerindendir. Bir başka önemli özellikleri de başlangıç stokiyometrilerinin sonuç stokiyometrilerinden fazlasıyla farklı olabilmeleridir. Maeda ve arkadaşları (Maeda, 1988) bakırca zengin (n=3) 2223 fazını hazırlayabilmek için 1112 çıkış stokiyometrisini, Tarascon ve arkadaşları (Tarascon, 1988) ise 4336 çıkış stokiyometrisini kullanmışlardır ve genellikle tek faz elde etmemektelerdir. Tek bir tanecikte bile görülen bu karışık faz özelliği görülmekle birlikte, BSCCO sistemlerini bozuk şekilde ve karmaşık yapılı bir hale getirmektedir. Mikro yapıda dahi görülen bu bozukluklar ve karışık faz özellikleri, bu sistemlerin bütün özelliklerini (kritik manyetik alan, kritik akım yoğunluğu ve kritik sıcaklık gibi) etkilemektedir. Örneğin, 110 K kritik sıcaklığına sahip olan n=3 fazında kritik sıcaklığın başlangıcı 110 K olduğu halde, tanecik sınırlarının yakınında n=1 ve n=2 fazlarının oluşmasından kaynaklı sıfır direnç çok düşük sıcaklıklarda elde edilebilmektedir. Yapıda kurşun ile bizmutun kısmi ikamesinin sıcaklık – direnç (R-T) eğrilerinde görülen bu istenmeyen durumu ortadan kaldırarak özelliklerde iyileşme sağladığı belirtilmiştir (Gren, 1990). Tüm bu yüksek sıcaklık süperiletken sistemlerindeki gibi, BSCCO sistemlerinin kristal yapısı da c örgü parametresinin a ve b örgü parametrelerine göre fazlasıyla büyük olmasından kaynaklı büyük bir anizotropi göstermektedir.

1.7.1. Bi (Pb) -Sr-Ca-Cu-O Süperiletkenlik Faz Oluşumları

1.7.1.1. Bi-2201 Fazının Oluşumu (İlk Kristalleşme)

BSCCO'nun kristalleşme aşamaları kurşunlu (Pb) ve kurşunsuz (Pb) olarak iki şekilde yapılmaktadır. Kurşunsuz sistemle kıyaslandığında yüksek sıcaklıkta (T_c = 110 K) 2223 fazının oluşması çok daha kolay olduğu için kurşun karışımlı malzemelerle ilgili çalışmalara çok çaba harcanmıştır. Kurşun karışımlı malzemelerin elde edilmesi; kurşunun bileşiğe eklenmesi, yani kurşunun Bizmut ile ikamesi ve kurşunun atomlar arasında serbest halde dolaşması olarak iki şekilde olmaktadır. Fakat kurşun katkı işlemi ile 2223 fazının elde edilmesine çok daha fazla olanak verdiği gözlenmiştir. Kurşun katkı ve kurşun serbest BSCCO sisteminin her ikisinde de kristalleşme anında ilk olarak 2201 fazı oluştuğu gözlenmiştir. Kim ve arkadaşları tarafından 2201 fazı ile ilgili detaylı bir çalışma, sıcak-aşama (hot-stage), DTA ve TEM, XRD kullanılarak yapılmıştır (Kim, 1992). Sıcaklığı düşük kristalleşme 2201 fazını geniş bir bileşen alanına dağıtmaktadır. 430 ^{o}C' de kristalleşme başlamakta ve 750 ^{o}C' de bitmektedir. Kim ve arkadaşları, hızlı soğutmaya tabi tutulan eriyik camda hızlı soğutma sırasında çekirdeğin yapısında, 2201 fazına denk gelmektedirler. Wong-Ng ve arkadaşları (Wong-Ng, 1992) kristalleşmeyle beraber oluşan termal sıcaklık olayları DSC kullanılarak araştırma yapmışlardır. Şekil 1.9 $Bi_{1.84}Pb_{0.3}Sr_{1.91}Ca_{2.03}Cu_{3.06}O_y$ sistemi için, DSC (Differential Scanning Calorimetry) grafiğini de göstermektedir. Bu grafiğe göre 730 ^{o}C de 2212 fazı oluştuğu bilinmektedir. 2223 fazıda 830 ile 850 ^{0}C de meydana geldiği bilinmektedir ve bu fazın oluşması için çok fazla olmamak şartıyla uzun süre sinterleme gerektiği bilinmektedir. Ayrıca çok fazla sinterleme süresi 2223 fazının 2201 fazına eğilimini artırdığı gibi, numune 850 ^{0}C de eriyebilmektedir.



Şekil 1.9. $Bi_{1.84}\,Pb_{0.34}\,Sr_{1.91}\,Ca_{2.03}\,Cu_{3.06}\,O_y$ Sistemi DSC Grafiği (Wong-Ng ve ark., 1992)

Yüksek sıcaklıklarda BSCCO camlarda birçok bakır iyonlarının Cu(I) durumunda bulunmaktadırlar. Zheng, $2CuO(s) = Cu2O(s) + O_2(s)$ bu denkleme göre CuO' in artan sıcaklıkla beraber O_2 ve CuO_2'ye ayrıldığını ve süperiletken üç tane faz 2201, 2212, 2223' teki ortalama bakır valansları da ard arda 1,86; 2,07 ve 2,29 bu şekilde olduğunu belirtmektedir (Zheng, 1991). Camlardaki ilk kristal fazı 2201 fazı olduğu için ve bu yüzden 2201 fazındaki ortalama valanslar camınkinden daha yüksek olmakta ve kristalleşme süreci oksitlenme şeklinde olmaktadır.

1.7.1.2. Bi-2212 Fazının Oluşumu

Bizmut 2212 fazının, 2201 ve 2223 fazlarının oluşum sıcaklıklarının arasındaki bir sıcaklık değerinde oluşmasıyla ilgili genel bir fikir vardır. Kurşunsuz ve kurşun katkılı farkı iki durumun oluşabilmesi için 2212 fazının oluşma yapısını şu tarzda gösterebiliriz:

$2Bi_2Sr_2CuO_6+Ca_2CuO_3+CuO \rightarrow 2Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ (Chen, 1991)

$Bi_2(Sr, Ca)_2CuO_x+(Sr, Ca)CuO_2 \rightarrow Bi_2(Sr, Ca)_3Cu_2O_{2+x}$ (Takei, 1989)

Sıcaklığı 600 ^oC' nin üstünde bir değere gelmesiyle tepkime ilerlemektedir ve tepkimenin temel ürünü olarak 2212 fazı oluşmaktadır.

$Bi_2Sr_2CaCuO_x$ cam yapısı için Sato ve arkadaşları (Sato, 1993), kristalleşme yapısını tartışmışlardır. Onlar, Cu(II) bitene kadar önce $Bi_2\,Sr_2\,Cu\,O_y$ fazının oluşmuş olduğunu, kalan cam yapıda daha sonra $Bi_2\,Sr_{3-x}\,Ca\,O_y$ ($x \approx 1$) ve

Cu_2O oluştuğunu düşünmüşlerdir. Numune 780 ^oC'de ısıtılınca CuO_2'den kaynaklı olarak bir sıvı oluşmaktadır. Bu sıvının; Cu(I)'i Cu(II)'ye çevirmede oksijen difüzyonuna yardımcı olduğu belirtilmiştir. Özetle;

$$Bi_2\,Sr_2\,Cu\,O_y + Bi_2\,Sr_{3-x}\,Ca_x\,O_y + Cu_2O \xrightarrow{780^\circ C} \text{melt Cu(I)} \xrightarrow{780^\circ C} Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$$

O_2'deki $Bi_2Sr_2CaCu_2O_y$ için kristalleşme sürecinin, Holesinger ve arkadaşları (Holesinger, 1992) iki aşamada meydana geldiğini bulmaktadır. İlk olarak 2201 ve CuO_2 çekirdek oluşumu gerçekleşmiştir; daha sonra Ca, Sr ve $Bi_2Sr_{3-x}Ca_xO_y$ kristalleri oluşmaktadır. 2212 fazı 800 ^oC' de baskın bir faz olarak ortaya çıktığı bilinmektedir.

$$SrO + CaO + Bi_2Sr_3Ca_xO_y \xrightarrow{800^\circ C} 2212$$

1.7.1.3. Bi-2223 Fazının Oluşumu

Bizmut 2223 faz oluşumu farklı tarzlarda oluşturulabilmektedir. Bu faz oluşumu, oluşan ara fazlara dayanan, ısıl işlem uygulama koşullarına ve başlangıç kompozisyonuna farklı şekilde sentezlenebilmesi mümkün kıldığı için tüm varsayımlara uygun tek bir oluşum sırası olmayabilir. Wong-Ng ve arkadaşları (Wong, 1992) bu oluşum için aşağıdaki sıralamayı önermişlerdir;

$Bi_{1.84}\,Pb_{0.34}\,Sr_{1.91}\,Ca_{2.03}\,Cu_{3.06}\,O_y$ sisteminde,

400^oC de: Cu_2O, Ca ve 2201 fazında kristalleşme başlar.

550^oC de: CuO, Ca_2PbO_4 şeklinde oluşur.

700^oC de: $(SrCa)_{14}Cu_{24}O_{41}$ oluşmaya başlar.

730^oC de: 2201+CaO+CuO → 2212 az miktarda oluşur.

820 ^oCde: Ca_2PbO_4 →CaO + PbO; CaO, CuO, PbO,' nun erime özelliğinden kaynaklı erime oluşmaktadır.

2201+CaO+CuO → 2212 erime difüzyona yardımcı olmaktadır.

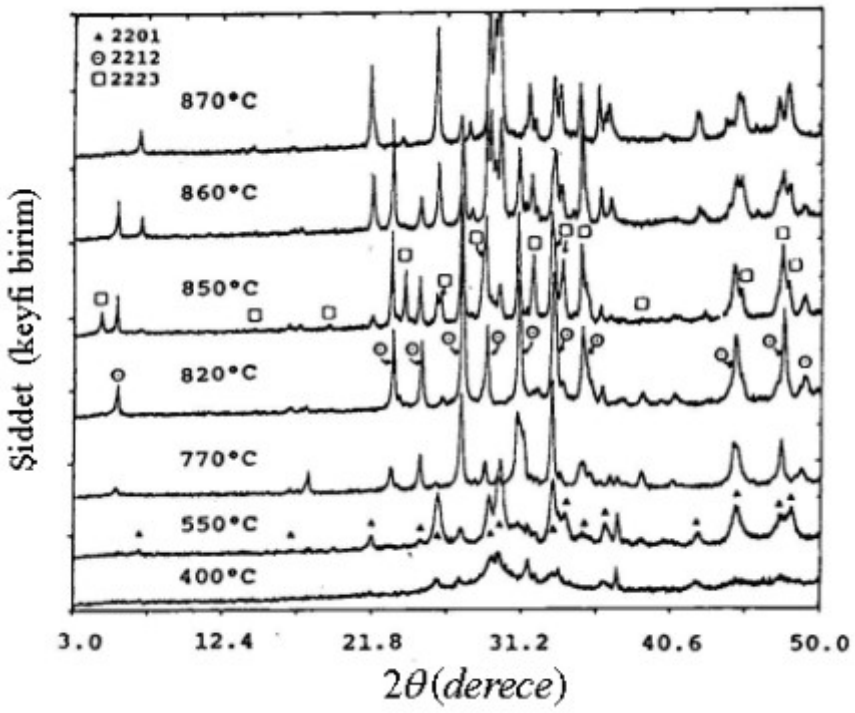
$CaO + (Sr, Ca)_{14}\,Cu_{24}\,O_{41} \rightarrow (Ca, Sr)_2\,CuO_3$

840 ^oC de: 2212 +CaO + CuO→2223 çok miktarda 2223 fazı oluşur. 2212 matrisine Cu-O, Ca-O tabakalarının yerleştirilebilmesi ve erime kaynaklı difüzyonu 2223 çekirdeğinin oluşmasına neden olmaktadır ve bunun sonrasında tanelerin büyümesi ve tanelerin birleşmesi yer almaktadır.

860^oC de: $2223 \rightarrow 2201 + Cu_2O + (Ca, Sr)_2\,CuO_3$

870^oC de: $2212 \rightarrow 2201 + Cu_2O + (Ca, Sr)_2\,CuO_3$

Bütün bu oluşumların XRD sonuçları Şekil 1.10.'da gösterilmektedir.



Şekil 1.10. 400,550,770,820,860ve870°C de Sinterleme Sıcaklıklarında $Bi_{1.84}$ $Pb_{0.34}$ $Sr_{1.91}$ $Ca_{2.03}$ $Cu_{3.06}$ O_y Sistemi XRD Grafiği (Abe, 1997)

Bazı elementlerin ve/veya bileşiklerin süperiletkenlik çalışmaları esnasında fonksiyon anahtar modelindeki etkileri araştırmacılar tarafından şu şekilde belirtilmiştir:

i) Kalsiyum (Ca) eklenmesi ile erime noktasını düşürecek ve $Bi_2Sr_2CuO_{6+x}$, in kararlılık bölgesi bundan kaynaklı genişlemektedir. Önemli oranlarda 2223 fazı oluşturmak için çok miktarlarda kalsiyum (Ca) ve bakır (Cu) gerektiği bilinmelidir.

ii) Kurşunun etkisi;

-Camın geçiş sıcaklığı Tg yi düşümektedir.

-Camın kararlılığını artırmaktadır

-Ca_2PbO_4 oluşumuna sebep olmaktadır.

- Cu^{2+} / Ca^{3+}oranını artırmaktadır.

-Yüksek kritik sıcaklık (T_c) fazlarının oluşmasında bir akı (flux) şeklinde davranmaktadır.

-2223 fazının kesrinin hacimini artırmaktadır.

-Aşırı miktara ulaşınca; ara fazların oluşum sıcaklığını düşürerek, PbO - Sr oluşmasına katkı sağlar.

-Yüksek kritik sıcaklık (T_c) fazların yapısında Bizmut yerine kullanılmaktadır.

iii) Ca_2PbO_4 etkisi;

-Bir kalsiyum (Ca) deposu görevi görmektedir.

-Kısmen eriyik materyal oluşturmaktadır.

-2223 fazını oluşturmak için hızlı bir tepkime yolu önermektedir.

-2212 faz oluşumunu hızlandırmaktadır.

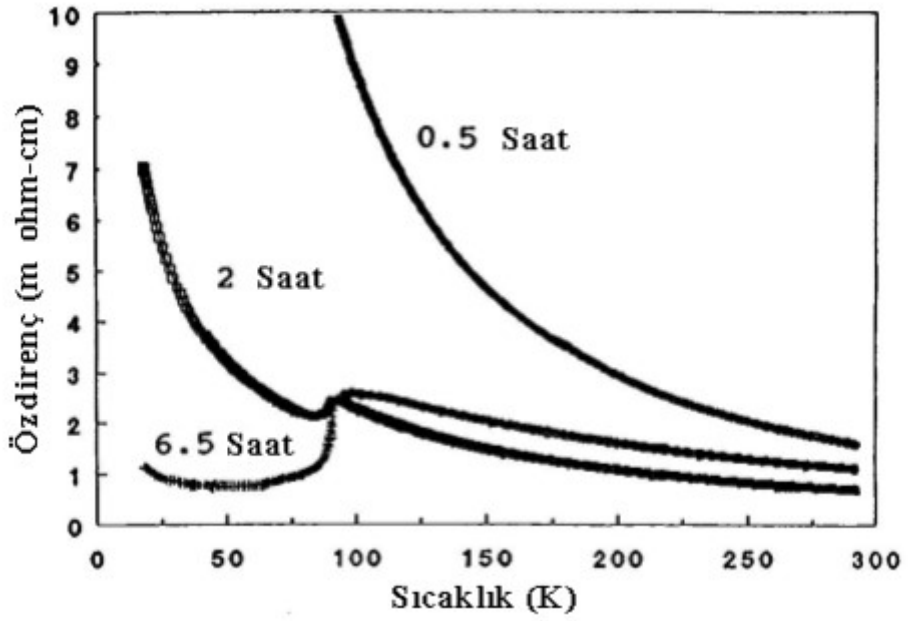
-820^oC de ayrışmaktadır ya da erimektedir.

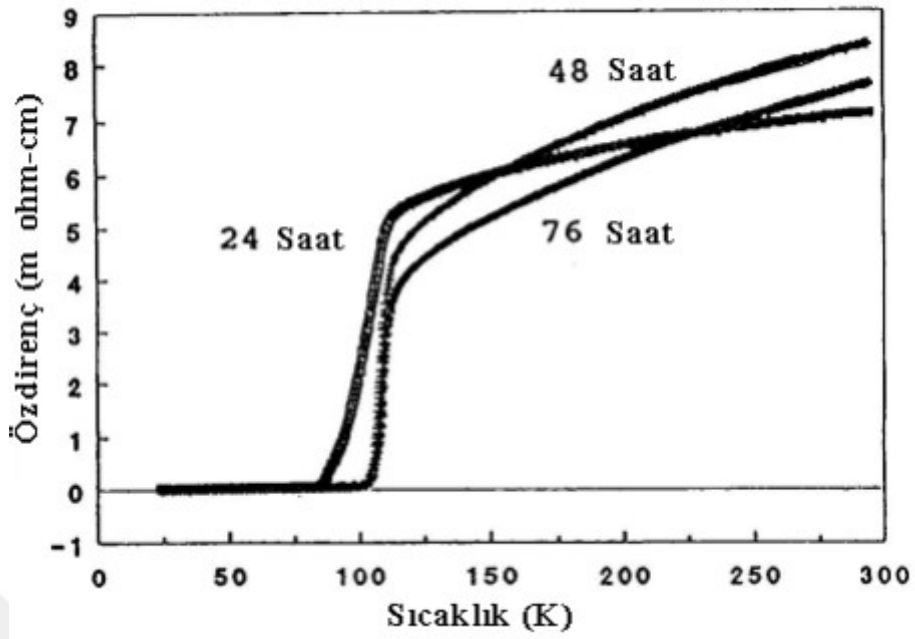
1.8. Kristalleşmenin ve Faz Oluşumunun Kinetiği

Tatsumisago ve arkadaşları (Tatsumisago, 1989) tarafından BSCCO camlarının kristalleşmelerinin kinetik çalışmaları Bi_x Ca Sr Cu_2 O_w (x=1.5, 2.7) bileşiği üzerine, Zheng (Zheng, 1991) tarafından $Bi_4Ca_3Sr_3Cu_4O_y$ bileşiği üzerine ve Bansal (Bansal, 1992) tarafından $Bi_{1.5}Pb_{0.5}Sr_2Ca_2Cu_3O_x$ bileşiği üzerine, Komatsu ve arkadaşları (Komatsu, 1993) tarafından $Bi_2SrCaCu_2O_x$ bileşiği üzerine yapılmıştır. Tatsumisago, kristalleşmelerinin yüzeyin ana yapısı olduğunu bulmuştur. Zheng, izotermal olmayan ve olan DSC çalışmalarından yola çıkarak kristalleşmenin kinetiğini Avrami denklemi olarak bilinen $x=1-\exp(-(kt)^n)$ eşitliğine uyum sağladığını bulmuştur. Burada n ≈3, ki bu da üç boyutta kristal büyümesini ve x, t zaman sonra kısmi olan kristalleşmeyi temsil ettiği bilinmektedir.

Gao ve arkadaşları (Gao, 1994) ile Wang ve arkadaşları (Wang, 1993)' nın yaptıkları çalışmalar sonucunda raporlarına göre, tepkime işlemi üç aşamadan meydana gelmektedir; ön erime dönemi, otomatik katalitik (hızlanma) dönemi ve iletim dönemi. 2212 fazının kayboluşunun, Wang ve arkadaşları 2223 fazının hızlanma döneminde yavaş olduğunu gözlemlemişlerdir ve burdan yola çıkarak 2212'nin Cu ve Ca bakımından zengin olan sıvıda parçalara ayrıldığını veya kısmen eridiğini göstermektedir. Böylelikle sıvı fazdaki Cu ve Ca 2212 yüzeyine nüfuz edmektedir. Bu yapı benzer perovskit CaCu-O tabakalarının 2212 matrisine yerleşmektedir. Bu durumda, 2223 ün çekirdeğinin 2212 nin ara yüzeylerinde ve sıvının içinde oluşmaktadır ve sıvılardan kristalleşmekte ve büyümektedir, bu

şekilde tabakalar dışarıya doğru ilerlemektedir. 2223 taneleri birbirleri ile karşılaşınca da büyüme oranları yavaşlamaktadır. Faz oluşumunu kontrol altına alan başlıca faktörün Gao ve arkadaşları ile beraber aktivasyon enerjisi olduğunu bulmuşlardır. Kurşun katkılı sistemin 2223 fazının aktivasyon enerjisi bu katkıya sahip olmayan sistemlerden çok daha düşüktür. Kurşun katkılı 2223, 2212 ve kurşunsuz 2212'nin faz oluşumları $x=1-\exp(-(kt)^n)$ denklemiyle uyum içindedir. Uygun bir sinterleme sıcaklığında 2201 ve 2212 fazlarının kısa bir süre içerisinde oluştuğunu Wang ve arkadaşları gözlemlemişlerdir. Örneğin, $Bi_{1.5}$ $Pb_{0.5}$ $Sr_{1.25}$ $Ca_{1.75}$ Cu_2 O_x sisteminde 840 ^oC'de 10 dk'lık bir ısıl işlem ile birlikte 2212 fazını çok mühim bir kısmı ile beraber 2201 fazı gözlenmektedir. Öte yandan, sadece uzun süreli bir ısıtma işlemi sonucunda 2223 fazının oluştuğu bilinmektedir. Bu, 2212 fazının çok yavaş kaybolmasından ve hızlı oluşumundan kaynaklı olabilmektedir.





Şekil 1.11. $Bi_{1.84}Pb_{0.34}Sr_{1.91}Ca_{2.03}Cu_{3.06}O_y$ numunesine ait özdirenç-sıcaklık eğrileri a) 0,5, 2, 6,5 saat için ve b) 24, 48, 76 saat için (Abe, 1997)

$Bi_{1.84}$ $Pb_{0.34}$ $Sr_{1.91}$ $Ca_{2.03}$ $Cu_{3.06}$ O_y sistemi için ısıl işlem sürelerinin elektriksel özdirence olan etkilerini Şekil 1.11.a ve 1.11.b' de görülmektedir. Yüksek kritik sıcaklık (T_c) fazlarının ısıl işlem uygulama süresi ile oluşma düzeni ısıl işlem sıcaklığına benzer bir yol izlemektedir;

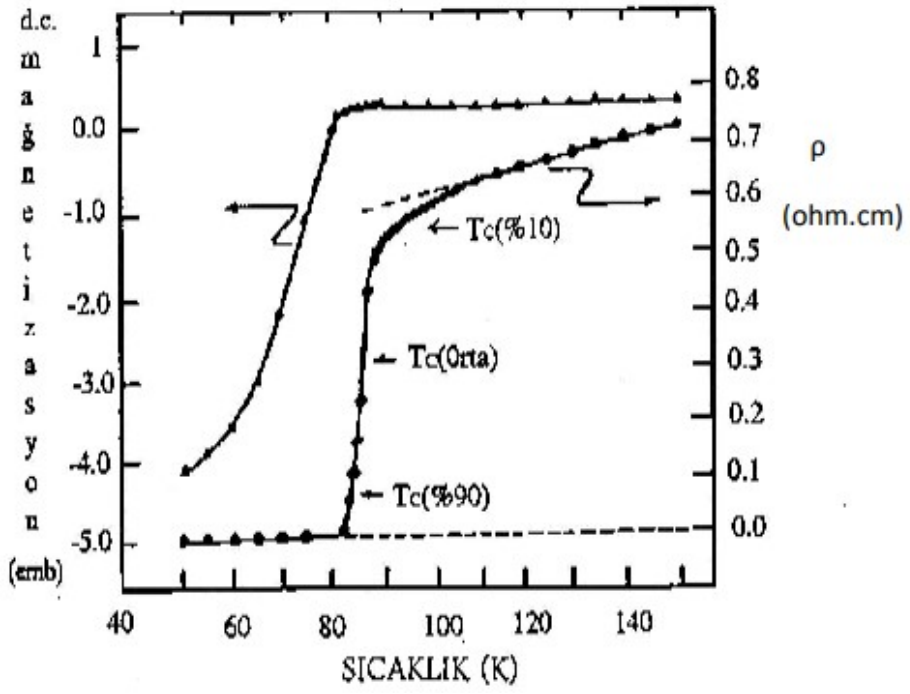
2201 →2212→ 2223. 0,5 saatten sonra ana faz 2201 fazıdır ve numune tamamen yalıtkan özelliğe sahiptir. 2-3 saat sonrasında 2201'in harcanması ile beraber önemli miktarda 2212 oluşmaktadır.

Süperiletken faz başlangıcı 90 K ve 100 K arasındaki geçişte görülmektedir (Şekil 1.11.b). Fakat 2212 tanecikleri 6,5 saat ısıl işlem uygulanmasına rağmen tanecikler arası büyük ölçüde birbiri ile bağlantısızdır. 24 saat sonra özdirenç eğrileri, (Şekil 1.11.a,b) SEM fotoğraflarından da görüldüğü gibi bağlantılı bir 2212 tanecikleri görünümü bütün numunelerde oluştuğunu belirtmektedir. 24 saat sonra 2223 fazı önemli bir ölçüde oluşmuştur. 2223 fazındaki tanecikler arasındaki bağlantıların ısıl işlem süresinin artmasıyla daha çok güçlenmektedir. Buna da 2212 miktarındaki bir azalma ve kritik sıcaklık (T_c)'de bir artışın olması ile birlikte süperiletken geçişin güçlenmesine eşlik etmektedir. 24 saatlik bir ısıl işlem sonucunda ortalama taneciklerin çapı 5-10 mikro metreyken, bu değer 192 saat ısıl işlemin sonucunda 20 mikro metreye

kadar çıkabilmektedir. Yine bu sürenin sonunda levha şeklinde taneciklerin kalınlıkları yaklaşık 0,3 mikro metreden 1 mikro metreye çıkmıştır.

1.9. Özdirenç ve Manyetik Alınganlık

Süperiletkenlik günümüzde iki temel unsura dayanmaktadır; mükemmel diyamanyetizma ve sıfır direnç. İdeal bir süperiletkende manyetik ve direnç ölçümleri beraber yapılmaktadır. Bu durumda sıcaklığa karşın özdirenç eğrisi, manyetik alınganlık eğrisinden daha keskin olacaktır ve özdirenç eğrisinin düşmeye başladığı sıcaklık değeri, manyetik alınganlık eğrisi değerinden daha yüksek olacaktır. Genellikle özdirenç eğrisinin değişmeye başladığı andan itibaren kritik sıcaklık (T_c) geçiş sıcaklığı orta noktasından alınarak hesaplanır (Şekil1.12).



Şekil 1.12. $HoBa_2Cu_3O_7$ için elektriksel özdirenç ve manyetizasyon eğrisi (Ku, 1987).

Numunenin tamamının manyetik durumunu alınganlık ölçümleri belirler ve numunenin tamamının süperiletken duruma geçmesini en iyi şekilde açıklamaktadır. Özdirenç ölçümlerinden ziyade sürekli süperiletken yollar meydana gelince kendini göstermektedir. Manyetik alınganlık ölçümleri süperiletken durumun iyi bir örneği iken özdirenç ölçümleri de uygulamalı amaçlar için çok güzel bir pratik yol olmaktadır. Şekil1.12'de $HoBa_2Cu_3O_7$ için

50-150K arasındaki manyetizasyon ve elektriksel özdirenç eğrisini göstermektedir (Ku ve Yang, 1987). Manyetik alınganlık ölçümleri için geliştirilen yöntemler şunlardır:

1-Karşılıklı İndüktans Yöntemi

2- Kuvvet Yöntemi (Faraday Magnetometresi, Gouy terazisi)

3-İndüksiyon Metodu (Goldfarb, 1991)

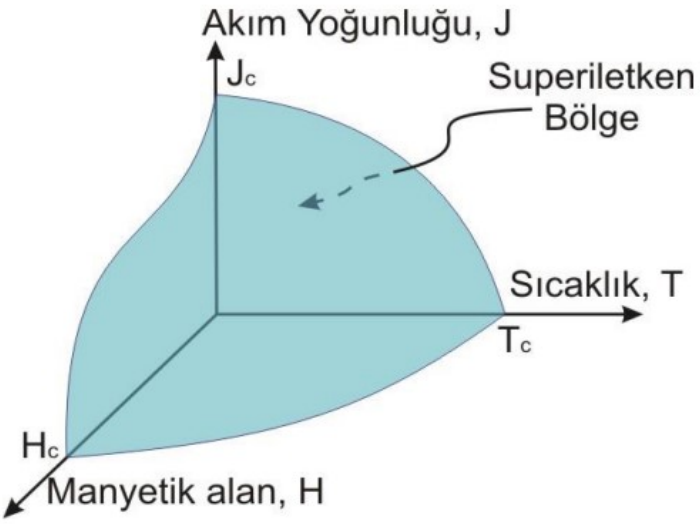
3.a. D.C.indüksiyon Metodu

3.b. A.C.indüksiyon Metodu

1.10. Süperiletkenlerde Kritik Sıcaklık (Tc)

Bir malzemede süperiletkenliğin görülebileceği en yüksek sıcaklık kritik sıcaklık (Tc)'tır. Malzemenin direnci bu sıcaklığın altında sıfırdır. Dışarıdan uygulanmakta olan manyetik alan bu kritik değerin üstüne çıkarsa, kritik manyetik alan (H_c) malzeme süperiletkenliğini kaybetmektedir.

Süperiletken ve normal durumu birbirinden ayıran, (T – H – J) uzayında, Sıcaklık – Manyetik Alan – Kritik Akım Tc, H_c, J_c, ve eksen kesimleri kritik olan bir yüzey olduğu bilinmektedir (Şekil1.13). T - H düzlemindeki kesime T_c ye karşı H ya da H_c ye karşı T olarak anılmaktadır. Buna benzer şekilde J-H ve J-T düzlemleri içinde geçerli olmaktadır. II. tip süperiletkenler için H eksen kesimi, üst kritik sıcaklık H_{c2}' dir. Karışık olan durum H_{c1} ve H_{c2} düşük kritik alanlar arasında olmaktadır.



Şekil 1.13. Bir süperiletkenin manyetik alan, akım yoğunluğu ve sıcaklık, arasındaki ilişki (Goodrich, 1990).

Özdirenç (ρ) sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ve manyetik alınganlık (χ) ölçümlerinin kritik sıcaklık T_c'nin bulunmasını sağlamaktadır. Normalde, kritik sıcaklık (T_c), H=0 ve J=0 durumlarında tanımlanmaktadır. Bununla birlikte, özdirenç (ρ)'nun ölçülebilmesi için J akımına, manyetik alınganlık (χ) 'nin ölçülmesi için de H manyetik alanına ihtiyaç olmaktadır. Özel bir şekilde alan bağımlılıkları ya da akım gerekmedikçe bu nicelikler deneylerde küçük değerde tutulmaktadır. Tek boyutlu bir ölçüm olan, elektriksel direnç, manyetik alınganlığı tamamlayan bir ifadedir.

Yüksek-T_c süperiletkenleri ve kompozit düşük-T_c sinterlenmiş süperiletkenleri iki kritik sıcaklık sergilemektedir. Bu sıcaklıklardan birisi süperiletkene özgü bir durum olup, diğeri flamanlar ya da grainler arasındaki etkileşimi karekterize etmektedir. Uygun ve yüksek kaliteli bir şekilde sinterlenen süperiletkenlerde, iki kritik sıcaklık değeri küçük manyetik alanlarda birbirleriyle çakışabilmektedir.

Özdirenç ölçümlerinde kritik sıcaklık olarak, perkolasyon yolunun başladığı sıcaklık, manyetik alınganlık ölçümlerinde perdeleme yolunun başladığı sıcaklık alınmaktadır. Kritik sıcaklık (T_c) bazı durumda diyamanyetik geçişin orta noktasındanda elde edilmektedir. Birkaç sorun bu durumda ortaya çıkmaktadır. Birincisi, iki geçiş şeklinde vardır. İkincisi, geçişin genişliği şeklinde alan bağımlı olmaktadır. Üçüncüsü, geçişin büyük bir kısmı şeklinde çiftleşme yüzünden hepsi diya manyetik özelliktedir. Dördüncüsü, bazı durumlarda özgün bir geçiş, şeklinde çiftleşme geçişi tarafından engellenmektedir. Bu yüzden kritik sıcaklık olarak, dalgalanma etkilerinden kaynaklı tamamen belirlenemese de başlangıç (onset) sıcaklık değerlerini seçmekte fayda vardır.

1.11. Süperiletkenlerde Kritik Manyetik Alan (H_C)

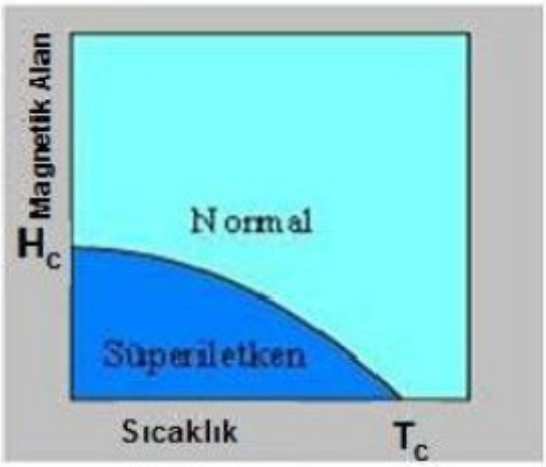
Kritik sıcaklığın yanında süperiletkenliği belirleyen diğer bir özellikte kritik manyetik alandır. Süperiletkenin sıcaklığı T_c'nin altında bir sıcaklıkta sabitlenip uygulanan manyetik alan arttırılırsa belirli bir değere ulaştığında süperiletken fazdan normal faza bir geçiş olur. Malzemeyi süperiletken durumdan normal duruma geçiren manyetik alan değerine kritik manyetik alan denir.

Süperiletkenlik fazının serbest enerjisi normal fazınkinden daha düşüktür. Termodinamik olarak, sıfır alan altındaki süperiletken faz ile sonlu bir manyetik

alan (H_0) altındaki süperiletken faz arasında kadarlık bir manyetik enerji farkı vardır. Süperiletken durumdan normal duruma geçiş; manyetik alan altındaki süperiletkenin serbest enerjisinin normal metalin serbest enerjisine ulaştığı anda gerçekleşir. Süperiletkene bu enerjiyi sağlayan manyetik alana kritik manyetik alan denir ve bu değer sıcaklığın bir fonksiyonudur. Bu bağımlılık deneysel olarak bulunmuştur ve (1.11.) bağıntısı ile ifade edilir:

$$H_c = \frac{\mu_0 (H_0)2}{2} \qquad (1.11.)$$

Burada, Hc_0, mutlak sıfırdaki kritik manyetik alanı; $H_c(T)$, herhangi bir T anındaki kritik manyetik alanı sembolize etmektedir. Bu eşitlikten görülebileceği gibi, kritik alanın değeri T=0 K'de maksimumdur ve $T=T_c$ sıcaklığında ise sıfır olur. Bu durum beklenen bir sonuçtur. Çünkü $T=T_c$ sıcaklığında örnek zaten normal durumdadır. Bir süperiletkene uygulanan manyetik alanla sıcaklık arasındaki ilişki Şekil1.14'te verilmiştir.



Şekil 1.14. Kritik manyetik alanın sıcaklık ile değişimi (Rose, 1978).

1.12. Süperiletkenlerde Kritik Akım Yoğunluğu (J_C)

Süperiletkenin direnç göstermeksizin taşıyabildiği maksimum akıma kritik akım yoğunluğu denir. Cooper çiftlerinin bozulması bir süper iletkende kritik akım yoğunluğunu belirleyen öğelerden biridir. Bozulan çiftlerin yoğunluklarına bağlı olarak bu durumda numune, kısmen normal iletken bu şekilde davranış göstermektedir. Girdapların hareketi de II. tip süperiletkenlerde bu çiftlerin bozulmasının yanında kritik akım yoğunluğuna etki etmektedir. Süperiletken numune yapısal olarak tanecikler arası yalıtkan fazdan ile tanecikler arası zayıf

bağlar ve/veya taneciklerden oluşabilmektedir. Girdapların hareketleri de bu durumda tanecikler arasında meydana gelecek akım yoğunluğunu kısıtlamaktadır.

Bir süperiletken malzemede akım kritik bir değerin üzerine çıkarıldığında da kritik manyetik alan değerinde olduğu gibi, süperiletkenlik değeri bozulmaktadır. Bu kritik akım yoğunluğu (J_c) değeri T_c = T' de artmaya başlamakta ve T=0' da maksimum değerine ulaşmaktadır. Kritik akım yoğunluğunun (J_c) değerini ölçmek için pratik ve yarı teorik yöntemler seçilmiştir. Buna pratik bir şekilde uygulanmakta olan voltajdan dolayı oluşan akımı ölçerek kritik akım yoğunluğu (J_c) bulunabilir. Yarı teorik olan akım yoğunluğunun ölçülebilmesi için üç yol vardır.

$$Jm = 30\ (\Delta M)/d \qquad (1.12.)$$

$$Jm = 20\ (\Delta M)/(a(1-a/3b)) \qquad (1.13.)$$

$$Jm = 1/(1+(B_a/B_0)^{1/3}) \qquad (1.14.)$$

Bu verilen formüllerden ilk ikisi Bean formülü olmakta, üçüncüsü Müller formülü olmaktadır (Kumakura ve Ueahara, 1987). İlk iki formüllerde belirtilen $\Delta M=M_+-M_-$ (M_+ pozitif manyetizasyon ve M_- negatif manyetizasyonu göstermektedir), birinci formüldeki d; taneciklerin büyüklüğünü, ikinci formüldeki a ve b; dikdörtgen olarak alınan numunenin boyutlarını, üçüncü formüldeki B_a; uygulanan manyetik alanı, B_o; ilk manyetik alanı oluşturur.

Kritik akım yoğunluğu J_c ile A.C.-ölçümler yardımı da basit bir şekilde A.C. - alanın numune içine girmeye başladığı anda nüfuz derinliğindeki, alınganlığın fazın dışındaki bileşeninin, χ'', maksimum değerinden elde edilmektedir. Clem'e göre silindir bir örnek için maksimum χ'' de:

$$B_a = \mu_0 J_c R \qquad (1.15.)$$

(1.14.) ve 2R kalınlığındaki katmanlı bir numune için maksimum χ'' de:

$$B_a = \sqrt{2\mu}_0 J_c R \qquad (1.16.)$$

formülleri yardımıyla elde edilir.

1.13. Malzemelerin Manyetik Davranışları

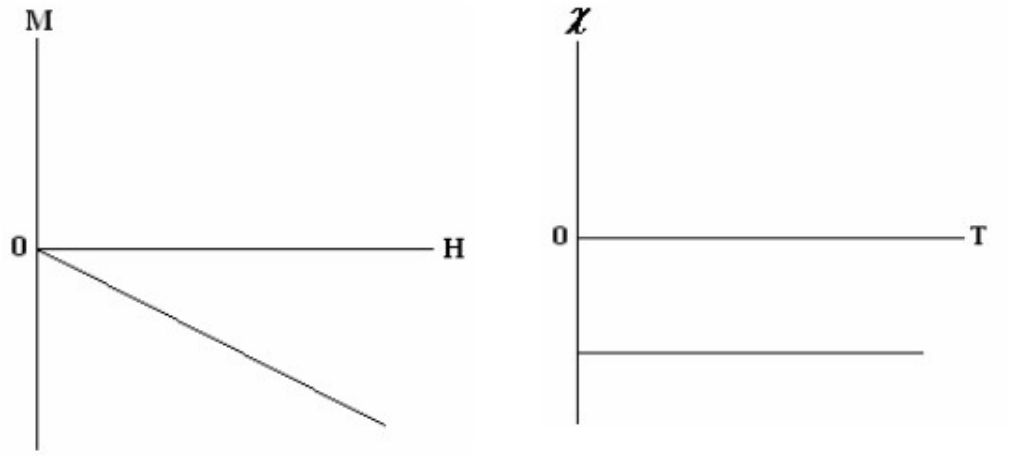
1.13.1. Diamanyetizma

Madde içindeki elektronları ivmelendiren bir elektromotor kuvvet (emk) oluşması herhangi bir maddeye manyetik alan uygulanmasından kaynaklanır. Ortaya çıkan elektrik akımı, Lenz yasasına göre, uygulanan alanı azaltacak yönde

olur. Bu şekilde uygulanan alana zıt yönde olacak bir mıknatıslanma oluşur. Bu durum süperiletkenler ile bütün elektronları çiftlenmiş atom veya bileşiklerde görülür ve diamanyetizma olarak bilinir. Diamanyet madde için alınganlık-sıcaklık $\chi(T)$ mıknatıslanma-manyetik alan M (H) ve eğrileri şekil 1.15'deki gibidir. Eğer sıcaklığa çok zayıf bir şekilde bağlı ise ve manyetik alınganlık eksi ise diamanyetik katı madde olduğu söylenir. Cu, Bi, Au ve Ag gibi diamanyetik katılarda dışarıdaki alanı manyetik momentler katının içindeki alanı göre daha fazla azaltarak H 'ye (manyetik alana) karşı gelirler. Değişen bir alanın oluşturduğu akım daima onu oluşturan etkiye Lenz kanununa göre, karşı gelmelidir. Oluşturulan akımın alanı bu yüzden uygulanan alandaki değişime zıt yöndedir. Bir manyetik alanın girişine her iletken geçici olarak elektronların akışı ile karşı gelir. Bu akımlar ancak çok çabuk ortadan kalkarlar. Kalıcı değişimler atomlara bağlı elektronların yörünge hareketinden kaynaklı daha uzun süre oluşur. Gerçek bir diamanyetiklik oluşumu bu alan değişimleriden Lenz kanununa uyar ve bu şekilde sağlanır. Diamanyetiklik oluşumu çoğu katılarda 10 emu/gr seviyesinde olup çok düşük orandadır. Manyetik alan içine diamanyetik maddeler konulduğunda alan tarafından zayıf bir şekilde itilirler. Diamanyetik maddelerden bazılarının örnekleri çizelge 1.1'de verilmiştir.

Çizelge 1.1. Bazı Diamanyetik Madde Örnekleri

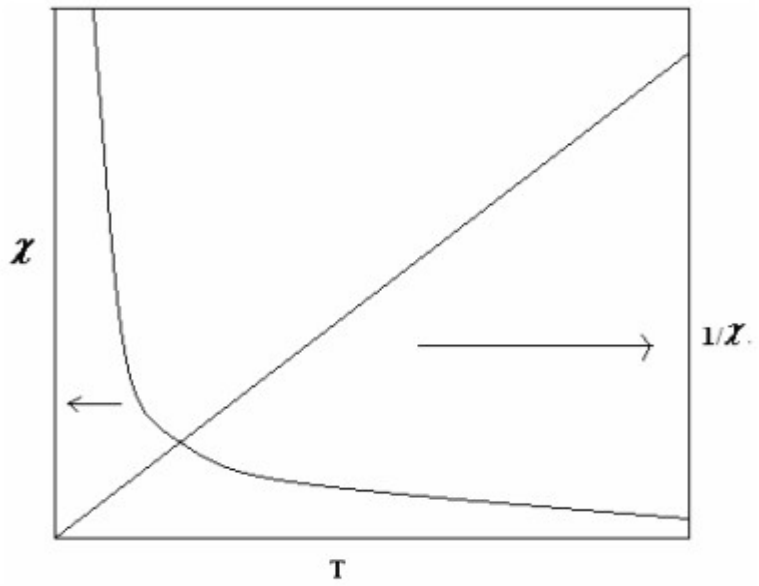
Su	$-0{,}72 \times 10^{-6}$ emu/gr
Buz	$-0{,}70 \times 10^{-6}$ emu/gr
Gümüş	$-0{,}18 \times 10^{-6}$ emu/gr
Altın	$-0{,}14 \times 10^{-6}$ emu/gr
Kalsiyum Karbonat	$-0{,}38 \times 10^{-6}$ emu/gr
Tuz	$-0{,}52 \times 10^{-6}$ emu/gr
Kuvara	$-0{,}50 \times 10^{-6}$ emu/gr
Bakır Oksit	$-0{,}14 \times 10^{-6}$ emu/gr



Şekil 1.15. Bir diamanyet için M(H) ve χ (T) eğrileri

1.13.2. Paramanyetizma

Yüksüz olmayan bazı bileşiklerde, metallerde ve tam dolu olmayan yörüngelere sahip iyonlarda paramanyetizma görünür. Elektronların spin manyetik momenti paramanyetik maddelerin mıknatıslığından sorumlu olmaktadır. Maddenin içinde bulunduğu sıcaklığın neden olduğu titreşimler nedeniyle paramanyetik maddeleri oluşturan maddelerin spin manyetik momentleri sürekli olarak yönlerini değiştirir. Çok şiddetli bir dış alan paramanyetik maddeye uygulanırsa bu maddeyi oluşturan atomların uygulanan dış alan yönünde elektronları spin manyetik momentlerini yönlendirme gayreti içine girerler, fakat bu yönlendirme gayretinden nadiren etkili olurlar. Bu yüzden kuvvetli dış alan uygulanması devam ettiği süre içinde dış alan yönünde uygulanan düşük bir mıknatıslanma gösterirler. Manyetik alınganlıkları bu yüzden çok küçüktür ancak pozitif işaretlidir. Dış alan kaldırıldığında mıknatıslanmalarını paramanyetik maddeler kaybetmektedirler. Paramanyetik maddelerin duyarlılığı sıcaklıkla azalır. Atomların titreşimlerinin artması sıcaklığın artmasından kaynaklanmaktadır. Bundan kaynaklı dış alana yönelen ya da yönelme eğilimi olan spin manyetik momentlerinin sayısı azalmaktadır. Şekil 1.16'de bir paramanyetik maddeye has $1/\chi - T$ ve $\chi - T$ eğrileri gösterilmektedir.



Şekil 1.16. Bir paramanyetik madde için 1 / χ – T ve χ -T grafiği

Çizelge 1.2. Bazı paramanyetik maddelerin alınganlıkları

Fayalit (Fe_2SiO_4)	100 x 10^{-6} emu/gr
Piroksen ($FeSiO_4$)	73 x 10^{-6} emu/gr
Biyotit	53-76 x 10^{-6} emu/gr
Grona	31-159 x 10^{-6} emu/gr
Amfiboller	13-75 x 10^{-6} emu/gr
Bakır Oksit (CuO)	3,25 x 10^{-6} emu/gr
Manganez Karbonat	100 x 10^{-6} emu/gr
Manganez Hidroksit	152 x 10^{-6} emu/gr
Manganez Oksit (MnO_2)	50 x 10^{-6} emu/gr
Manganez Sülfit (MnS)	65 x 10^{-6} emu/gr
Nikel Sülfit (NiS)	21 x 10^{-6} emu/gr
Demir Karbonat ($FeCO_2$)	98 x 10^{-6} emu/gr
Titanyum Oksit ($FeTiO_4$)	0,87 x 10^{-6} emu/gr

1.13.3. Ferromanyetizma

Nikel, kobalt ve demir oldukça manyetik maddelerdir ve bunlar ferromanyetik maddeler olarak isimlendirilirler. Kalıcı mıknatısların yapımında ferromanyetik maddeler kullanır. Bunlar bir zayıf manyetik alan içerisinde dahi birbirlerine paralel olup yönelmeye çabalayan atomik manyetik dipollere sahip olmaktadırlar. Bu şekilde bir kere birbirine paralel hale getirilen manyetik dipoller daha sonra dış alan ortamdan kaldırıldığında dahi halen madde mıknatıslanmış olarak kalmaya devam eder. Manyetik momentler arasındaki bu kuvvetli etkileşim sürekli yönelmeden kaynaklanmaktadır. Bu kuvvetli etkileşimin daha iyi anlaşılması mekaniksel kuantum ifadeler sayesinde olur. Bu şekildeki maddeler manyetik bir alan içerisinde manyetik alanın yönünde ve çok şiddetli bir şekilde mıknatıslanmaktadırlar. Bir mıknatısca kuvvetli olarak çekilen ferromanyetik maddeler ve eğer çubuk şeklindeyseler asıldıkları zaman, alan doğrultusuna paralel oluncaya kadar çubuğun uzun ekseni dönme momenti etkisinde kalacaktır. Isıl etkilere rağmen dış manyetik alanda bu maddelerin manyetik momentleri, üst üste gelmektedirler. Maddenin ferromanyetik halden paramanyetik hale gelmesinin nedeni maddenin sıcaklığının, Curie sıcaklığı değerinden daha yukarıya çıkarılmasıyla üst üste gelme bu şekilde bozulur. Curie sıcaklığı demir için $1043^{0}K=770\ ^{0}C$ dir. Atom ve iyonların kendine özgü bir özelliği ferromanyetizma değil, komşu atom ve iyonların yapısal kurgu içerisindeki etkileşim biçimlerinden kaynaklanmaktadır. Selenoidin ya da halka sarımın içerisine ferromanyetik bir madde konularak, bunların içinde ferromanyetik madde olmadığından ki (hava veya boşluk) halinden daha çok yüksek değerde (manyetik alan) B değerleri elde edilir. Yaklaşık olarak ferromanyetik maddelerde B= 4,4 Tesla'lık bir dış alanla dipollerinin sadece % 75'ini aynı hizaya getirebilir. Fakat bu alanın degeri l,0 Tesla değerinde olduğunda bu defa dipollerin % 95 'i aynı hizaya gelir. Ferromanyetik bir maddeden yola çıkarak yassı bir çubuktan yapılmış (çekirdek) demir halkanın üzerine yalıtılmış tel sarımlarından N tane birincil sarım (primer sarım) sarılarak toroid şeklinde (Rowland halkası) bir halka bobin elde edilmektedir. Bu sarımların üstüne (ikincil sarım) sekonder sarım sarılıp ve bir galvanometreye bu bobinin uçları bir balistik şeklinde bağlanır. Bu

şekilde bir Rowland halkası ile ferromanyetik maddelerin mıknatıslanmaları incelenmektedir.

Demir çekirdek Rowland halkasının içinde bulunmadan manyetik alanın değeri B_0 ve demir çekirdekten gelen manyetik katkılı manyetik alanın değeride B_m ise, demir çekirdekli halkanın içindeki toplam manyetik alan değeri

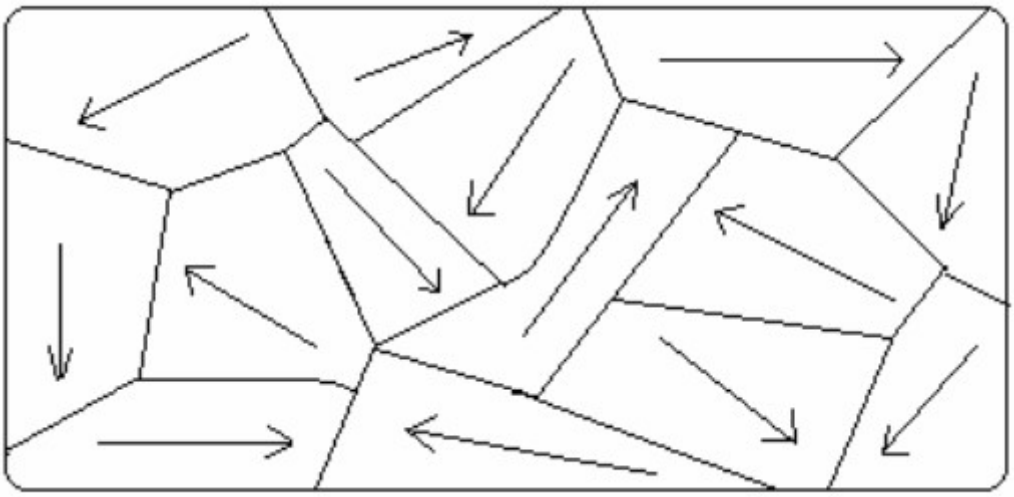
$$B = B_0 + B_m \tag{1.17}$$

şeklinde olacaktır. Burada B değeri, B_0 'dan çok daha fazla büyük değerdedir ve demir içerisindeki dipol momentlerin aynı hizalı hale gelmesinden kaynaklanır. Buna yüzden, B_m, M mıknatıslanma değeriyle orantılı olmaktadır. Ferromanyetik madde daha öncede söylenildiği gibi, manyetik alanın olmadığı zaman Curie sıcaklığının altında sürekli manyetik bir momente sahip olacaktır. Sürekli manyetik momentin olması manyetik momentlerinin ve elektron spinlerinin bir düzen şekline sahip oldukları düşüncesini beraberinde getirmektedir. Bu düzenin basit olmayabilirliği. Şekil 1.17'de gösterilen spin düzeninin ferromanyetik bir madde için kalıcı bir manyetik moment oluşturduğu gösterilmektedir. Buna doyum momenti denilmektedir. Ferromanyet maddede komşu manyetik momentler eşit büyüklükte ve aynı yönde yönelmiştir.



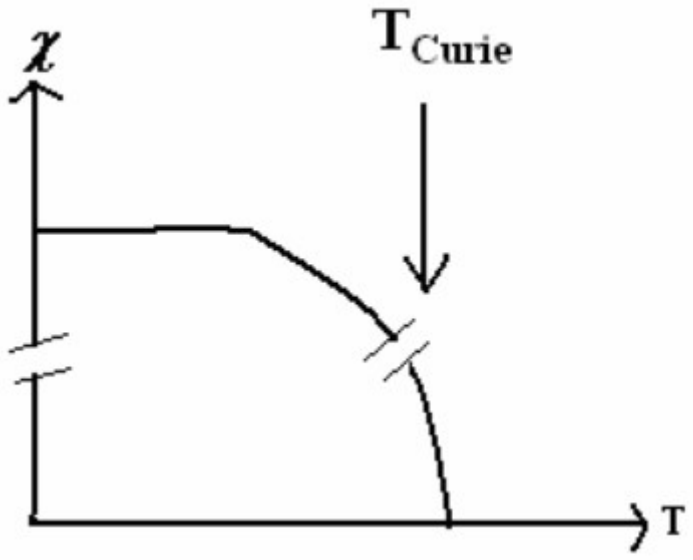
Şekil 1.17. Bir ferromanyetik maddenin manyetik moment dizilimi

Ferromanyetik maddeler doğalından doyum değerine yaklaşmış veya bu değere tamamen ulaşan manyetik bölgelerden meydana gelmektedir. Manyetik domen veya kısaca domen bu bölgelere verilen isimlerdendir. Şekil 1.17 – 1.18' de gösterildiği gibi, net mıktaslanma her manyetik bölge momente sahip olmasına rağmen sıfırdır. Weiss tarafından 1907 yılında bu kendiliğinden mıknatıslanma ya da başka bir deyişle doğal mıknatıslanmayı açıklamıştır.



Şekil 1.18. Bir ferromanyetik maddenin domainleri

Bir ferromanyetik madde için şekil 1.19'da χ - T eğrisi görülmektedir



Şekil 1.19. Bir ferromanyet için χ -T eğrisi

1.13.4. Curie Sıcaklığı

Bir madde için manyetik düzenleme veya bozulma sıcaklığı Curie sıcaklığı (T_C) olarak tanımlanmaktadır. Kendiliğinden mıknatıslanma (manyetizasyon) Curie sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda, çok fazla yüksektir. Curie(T_C) sıcaklığı, sıcaklık artırıldığı zaman ferromanyetik fazdan paramanyetik faza geçiş sıcaklığı kritik sıcaklık olarak tanımlanır. Sıcaklık arttırıldığı zaman Curie (T_C) sıcaklığının

üzerinde madde daha fazla düzensiz hal olan paramanyetik madde durumuna geçmiş olacaktır. Eğer sıcaklık Curie sıcaklığının altına düştüğünde madde düzenli hal olan ferromanyet madde durumuna geçmiş olacaktır. Bu şekilde manyetik momentleri maddenin aynı yöne yönelmiş olacaktır. Curie sıcaklığı λ 'dan bulunabilir. Bu durumda λ sıcaklıktan ayrı bir sabittir. Paramanyetik fazı düşününce uygulanan bir B_a alanı, mıknatıslanmaya sınırlı bir şekilde yol açacak ve buna da karşılık gelen bir B_E değişim alanı ortaya çıkacaktır. Alan değişimi olan B_E;

$$B_E = \lambda M \tag{1.18}$$

şeklinde ifade edilebilir. Burada paramanyetik madde alınganlığı χP ile gösterilecek olursa;

$$M = P\chi(B_a + B_E) \tag{1.19}$$

şeklinde olur. Yan düzenlemeler eğer küçük ise mıknatıslanma, sabit alınganlık bir kere alan olarak yazılabilir. Curie yasası ile paramanyetik maddenin alınganlığı $\chi P = C/T$ şeklinde olmaktadır. Bu kısımdaki C, Curie sabiti olarak bilinmektedir. Yukarıda belirtildiği gibi B_E ve M eşitlikleri bir arada ele alınacak olursa;

$$M.T = C(Ba + \lambda M) \tag{1.20}$$

şeklinde ifadesi bulunmaktadır.

Bundan yola çıkarak ;

$$\chi = \frac{M}{Ba} = \frac{C}{T - C\lambda} \tag{1.21}$$

şeklinde olacaktır. Alınganlık, $T = C\lambda$'da özel bir duruma sahip olacaktır. Bu sıcaklık veya daha fazla altında kendiliğinden bir mıknatıslanma oluşur. Çünkü bu değer χ sıfır ise Ba için sınırlı bir manyetik alan M değeri ortaya çıkacaktır. Denklem 1.21'de $T_C = C\lambda$ olarak yazılırsa;

$$\chi = \frac{C}{T - TC} \tag{1.22}$$

bağıntısı ile elde edilir. Bu bağıntı Curie-Weiss Kanunu olarak isimlendirilmektedir. Curie sıcaklığının üzerinde, bu bağıntı paramanyetik kısımda gözlenen alınganlık değişimini fazlasıyla net bir şekilde açıklamaktadır. İnce detaylı hesaplamalar, Curie'ye yakın sıcaklık değerlerinde;

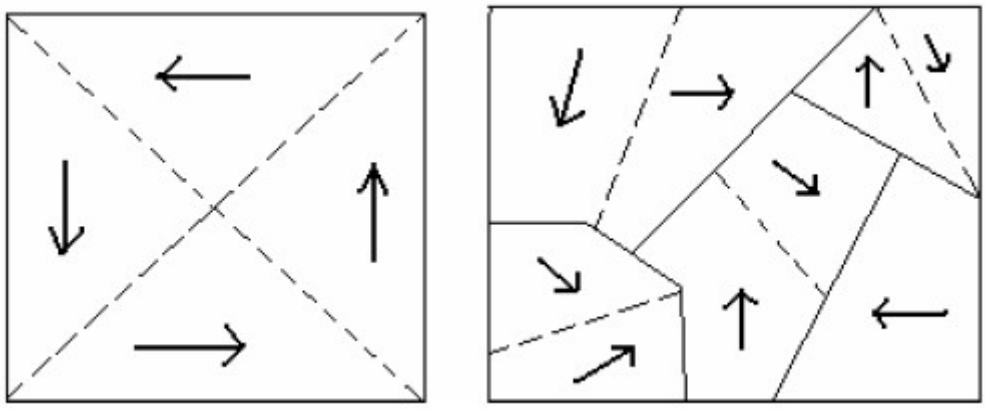
$$\chi \alpha \frac{1}{(T - TC)1{,}33} \tag{1.23}$$

şeklinde olmaktadır.

1.13.5. Domen Yapısı

Öncedende söylendiği şekilde uygulanan dış manyetik alan sıfır olduğunda dahi maddelerde iç manyetik alandan kaynaklı kendiliğinden mıknatıslanma olmaktadır. Hâlbuki dış manyetik alan sıfır olduğunda mıknatıslanmayan demir parçalarının birbirini çekmediği herkes tarafından bilinmektedir. Bundan kaynaklı Weiss ikinci bir postüla ortaya atarak ve "Domen modeli"ni geliştirdi. Bunu şöyle açıklayabiliriz:

Kendiliğinden mıknatıslanma değerinde bulunan veya düzenli olarak mıknatıslanmış küçük hacime domen denir. Mıknatıslanmayan bir cisimde bazı domenlerin mıknatıslanma durumları, net mıknatıslanma yapmayacak tarzda yönelmiş bulunurlar. Bunun fiziksel olarak sebebi, dış akıyı devem ettirmek için bir enerjiye ihtiyaç duyulmasından ve maddenin en düşük enerji halinin net mıknatıslanmanın sıfır olduğu durum olmasından kaynaklanmaktadır. Mıknatıslanmanın bu yönü, maddenin kristal yapısına bağlı olmaktadır. Örneğin kübik yapıda olan bir demir için mıknatıslanma küpün üç ekseni boyunca yönelecektir. Bütün bölge içerisinde, dış alan olmadığında dahi kuvvetli bir mıknatıslanma vardır. Fakat bütünüyle bakılacak olursa net mıknatıslanma sıfır olacaktır.

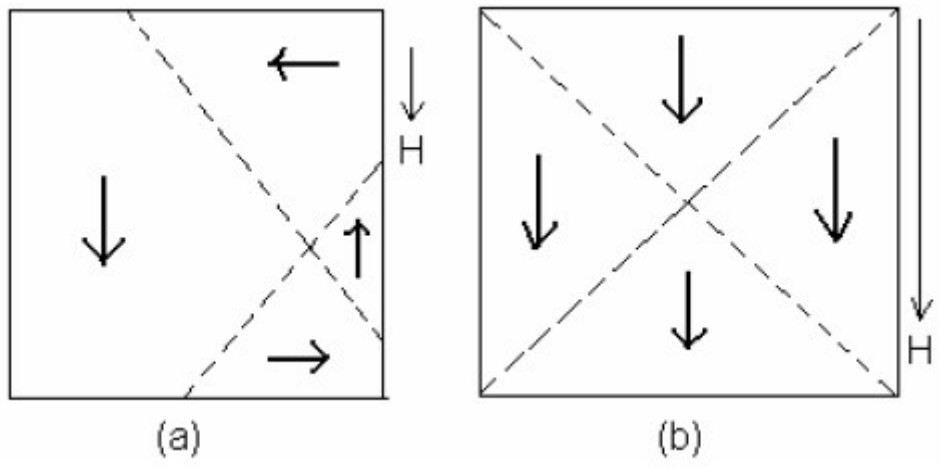


Şekil 1.20. Mıknatıslanmamış tek kristalli ve çok kristalli bir katıdaki ferromanyetik alanlar

Şekil 1.20'de çok kristalli ve tek kristalli katılar için ferromanyetik alanlar görülmektedir. Birinci şekil tek kristalli katılar, ikinci şekilde ise çok kristalli katılar içindir. Tek bir kristal içerisindeki mıknatıslanma, her bölgedeki mıknatıslanmaya karşılık net mıknatıslanma sıfır olmaktadır. Çok kristalli olan katıda ise kesikli olmayan çizgiler kristallerin arasında olan sınırları, kesikli olan çizgiler ise bölge sınırlarını göstermektedir. Kristal eksenleri bu yüzden mıknatıslanma rastgele yönlenecektir ve net mıknatıslanma tekrar sıfırdır. Buna göre dış alan uygulanmadığı zaman ferromanyetik madde mıknatıslanma göstermez. Manyetik alan içerisine konulduğunda ise bölgeler iki şekilde etkilenecektir.

1. Alan doğrultusunda mıknatıslanması olan bölgeler zıt doğrultuda olanlara karşın büyüme göstermektedirler.
2. Alan şiddetinin büyüklüğünün artmasıyla beraber bölgelerin mıknatıslanması alan doğrultusunda yönlenmeye başlamaktadır.

Mıknatıslanma eğer madde bir dış manyetik alan içine konulursa şekil 1.21'deki gibi olmaktadır.



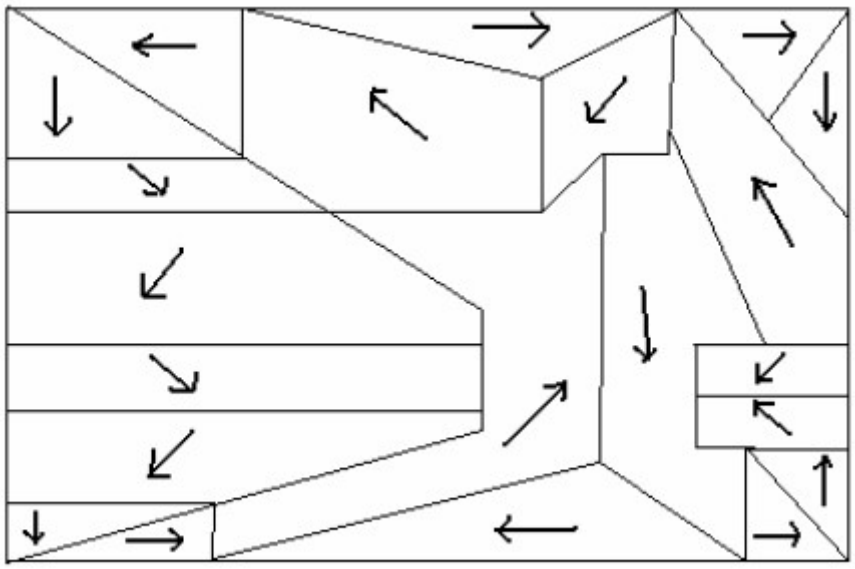
Şekil 1.21. Manyetik alan uygulandığında ferromanyetik bir maddenin domenleri

Şekil 1.21'deki iki şekil şu şekilde açıklanabilir:

a) Tek bir kristalin mıknatıslanması şekilde görülmektedir. Mıknatıslanması alan tarafında olan bölgede, zıt olana karşın büyüme görülmüştür.

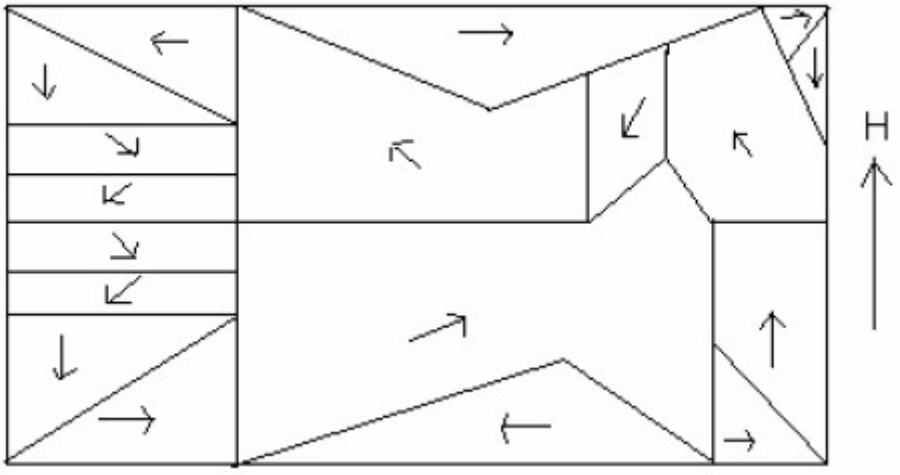
b) Manyetik alan şiddetinin büyümesiyle beraber mıknatıslanmalar alana paralel olacak şekilde yönelmektedirler.

Şekil 1.22 de görülen iki boyutlu domen yapısından söz edelim. Küçük bir dış alan uygulandığı zaman bununla ile birlikte domen duvarının hareketine sebep olmakta ve maddenin içerisinde net mıknatıslanma oluşması sağlanmaktadır.



Şekil 1.22. İki boyutlu bir sıfır alan domeni

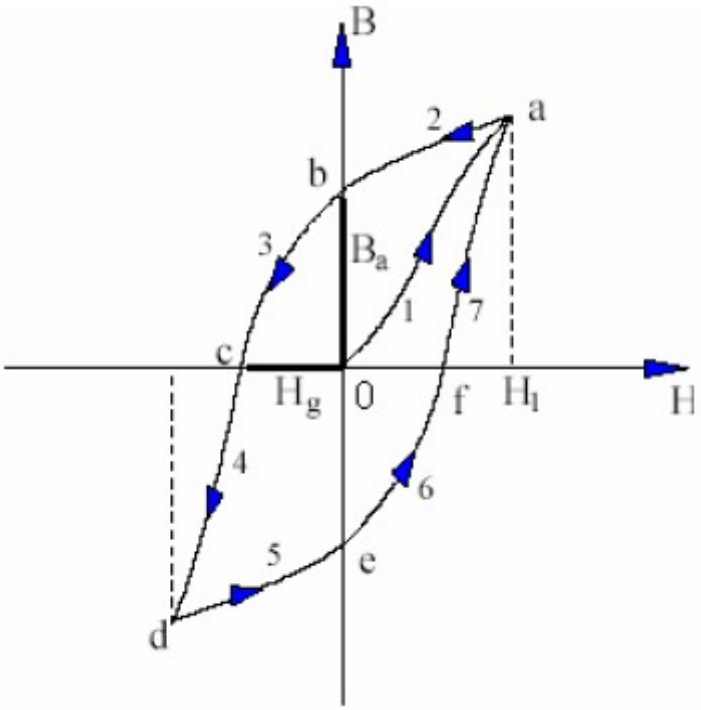
Domen alanının yönündeki domenlerin büyüklüklerinin arttırılıp, azaltacak şekilde hareket ettiği görülmektedir. Bu artıp ve azalma durumu şekil 1.23'te görsel olarakta verilmiştir. Ne kadar çok küçük bir dış alan olursa, alan kalktığı andan itibaren ilk domen resmi tekrar meydana çıkmaktadır. Bu biçimde mıknatıslanma durumu tersinir duvar hareketi ile birlikte ortaya çıkmaktadır.



Şekil 1.23. Şekil 1.22.'deki domenlere uygulanan küçük bir alan etkisi

1.13.6. Histerisis Eğrisi

Önceden mıknatıslanmamış ferromanyetik bir malzeme ve (mıknatıslanma) manyetik şiddeti değeri sıfırdan başlayarak sürekli bir şekilde arttırılırsa B=f(H) manyetik şiddet eğrisi elde edilir (Şekil 1.24). Mıknatıslanmamış bir ferromanyetik malzemenin ve Rowland halkası içindeki sarımlarındaki mıknatıslayıcı akım sıfırdan itibaren H manyetik alan şiddetinin değeri 1H' e kadar arttırıldığında B=f(H) değişimi l yolunu takip ederek ve Oa eğrisi elde edilecektir. Manyetik alan şiddeti 1H'den tekrar sıfıra düşürüldüğünde değişim 2 yolunu takip ederek ab eğrisini çizecektir. Bu durumda H = 0 olmasına karşın manyetik alan şiddetinin değeri *Ba* olacaktır. Bundan yola çıkarak malzemedeki manyetik alan değerinin, malzemenin özelliğine ve manyetik şiddetede bağlı olduğu anlaşılmaktadır. Daha da açıklayacak olursak malzeme burada sanki manyetik bir belleğe sahiptir ve mıknatıslayıcı akım kesildikten sonra dahi b noktasına kadar mıknatıslanmış olduğunu hatırlamaktadır. Daimi mıknatıs halini malzeme bu noktada sahip olmuştur. Malzemenin bu davranışı, histerisis durumudur ve burada B=f(H) değişiminde azalan H değerleri ile artan H değerlerine ait kısmı ile çakışmaması ile meydana gelmektedir. Jeneratör, elektrik motorları ve trafo, gibi, bunların birçoğu demir malzemeden yapılan parçaları, yönü sürekli olarak değişen bir manyetik alan içine konulmuşlardır. Bunlarda H manyetik alan değeri sıfırdan başlayarak bir yöndeki en yüksek değere çıkmakta sonra sıfıra inmektedir, oradan da zıt yönlü ancak bir önceki değerle aynı değerli bir en yüksek değere artmaktadır ve tekrar sıfıra inmektedir, bu çevrimi sürekli olarak tekrarlayıp durmaktadır. Şekil 1.24.'deki bu kapalı eğriye histerisis eğrisi veya çevrimi denir. Şekil 1.24.'deki Ob veya Oe manyetik alan değerleri, manyetik alan şiddetinin (H=0) sıfıra indirildiği zamandaki değerleri olamaktadır. Bu değerlere malzemenin sürekli mıknatıslanması (*Ba*) denir. Oc ve Of manyetik alan şiddeti değerleri ise, malzemenin zıt yönde doyuma ulaştıktan sonra manyetik alan şiddeti değerinin sıfıra inmesi için gerekli olan zıt manyetik alan şiddettir. Bu yüzden bunlara giderici kuvvet (Hg) denilir.

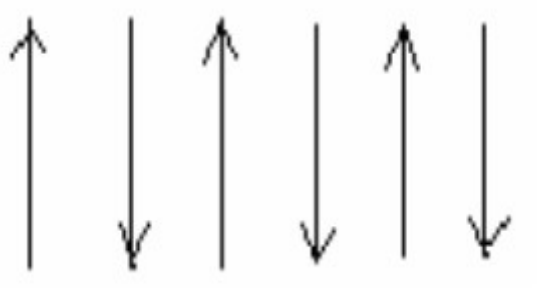


Şekil 1.24. Histerisis Eğrisi

Frekansı 50 Hz. olan bir elektrikli aletlerde A.A kullanıldığında demir çekirdek üstünde saniyede 50 kez histeresis cevrimi oluşacaktır. Ferromanyetik malzeme histerezis çevrimini her çizdiğinde, malzeme içerisinde ısı oluşup, bu nedenle enerji kaybı yaşayacaktır. Neyse ki ferromanyetik malzemeler olan demir ve alaşımların histerisis kayıpları çok küçük ve (manyetik geçirgenliği) μ değerleri büyük olduğundan bu enerji kayıpları da az olacaktır.

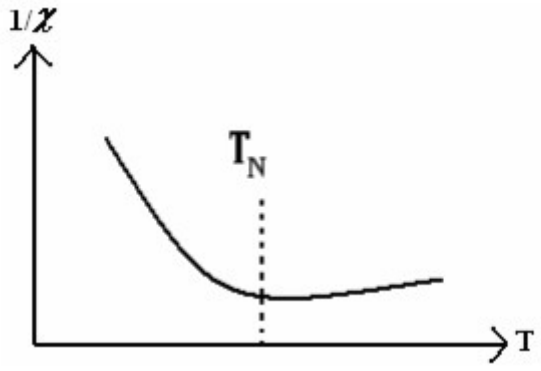
1.13.7. Antiferromanyetizma

Antiferromanyetik maddelerde manyetik momentler zıt yönlü ve eşit büyüklükte olup ferromanyetik malzemelerde bu manyetik momentler aynı yönlü ve eşit büyüklüktedir. Antiferromanyetik bir maddenin, manyetik moment büyüklükleri birbirine eşit olup ve zıt yönlü olan iki alt örgüden oluşmaktadır. Şekil 1.25'te basit bir antiferromanyetik maddenin manyetik moment dizilimleri görülmektedir.



Şekil 1.25. Bir antiferromanyetin manyetik moment dizilimi

1932 yılında Neél, antiferromanyetlere moleküler alan teorisini uygulayarak antiferromanyetik maddenin teorisini büyük bir oranda geliştirmiştir. Antiferromanyetik madde düzenlenmesine sahip olan malzemeler her sıcaklıkta pozitif ve küçük bir manyetik alınganlık değerine sahip olduklarını belirtmiştir. Manyetik alanın olmadığı vakit, net mıknatıslanma sıfırdır ve sadece manyetik alan uygulandığı zaman artış göstermekte ve küçük değerli bir mıknatıslanma gözlenmektedir. Antiferromanyetik malzemelerde manyetik alan olmadığı zaman, net mıknatıslanma sıfır olmaktadır ve sadece manyetik alan olmadığı zaman artıp ve çok küçük değerli bir mıknatıslanma gözlenmektedir. Aşağıdaki Şekil 1.26'da bir antiferromanyetik madde için 1 / χ - T eğrisi gösterilmektedir. Burada malzeme Neél sıcaklığının altında bir değerde antiferromanyetik, üzerinde bir değerde ise paramanyetik davranış sergilediği görülmektedir.



Şekil 1.26. Bir antiferronmanyet için 1/ χ - T eğrisi

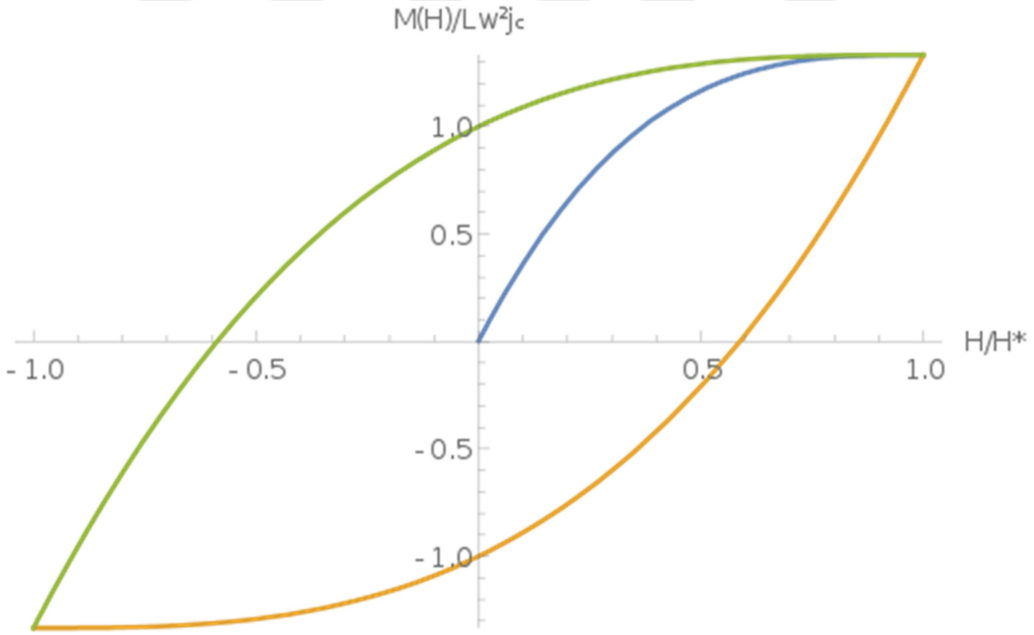
Şekildeki T_N; Neél sıcaklığını ifade etmektedir. Maddenin antifferomanyetik durumdan paramanyetik duruma geçiş sıcaklığı Neél sıcaklığı, olarak isimlendirilmektedir. Bu bilgilerden yola çıkarak paramanyetik bölge için manyetik alınganlık;

$$\chi + = \frac{M}{H} = \frac{C}{T+\theta} \quad (1.24)$$

şeklinde elde edilir. Denklem 1.24'teki θ, paramanyetik Curie sıcaklığı, C ise Curie-Weiss sabitidir. Buradaki θ , artı veya eksi değerli olabilir.

1.14. Bean Kritik Durum Modeli

CP Bean tarafından 1962'de tanıtılan Bean'in kritik durum modeli, II Tip sert süperiletkenlerin makroskopik tersinmez manyetizasyonu davranışının (histerezis) şeklinde ifade etmektedir. II. Tip Sert süperiletkenler, manyetizasyon ölçümleri sırasında genel olarak histerezis sergilemektedir. Bean, mikroskobik yapısından kaynaklı malzemelerin fevkalede bir koruma süreci Shubnikov fazı için önerdi. $J_c(B)$ ($J_c(B\rightarrow 0)$ = sabit Kritik akım yoğunluğu ve $J_c(B\rightarrow\infty)$ = 0) ile kayıp yaşanmayacak şekilde taşıma işlemini kabul etti. Yumuşak bir süperiletkendeki Meissner fazında ($H < H_{c1}$) ayrı bir manyetik alan, aynı şekilde korunmaktadır. Shubnikov bu aşamasında ($H_{c1} < H < H_{c2}$), kritik akım yoğunluğu süperiletkenin içerisindeki alanı H_{C1}'e düşürebilmek için lazım olan derinliğin içerisinde yüzeyin altından akmaktadır.



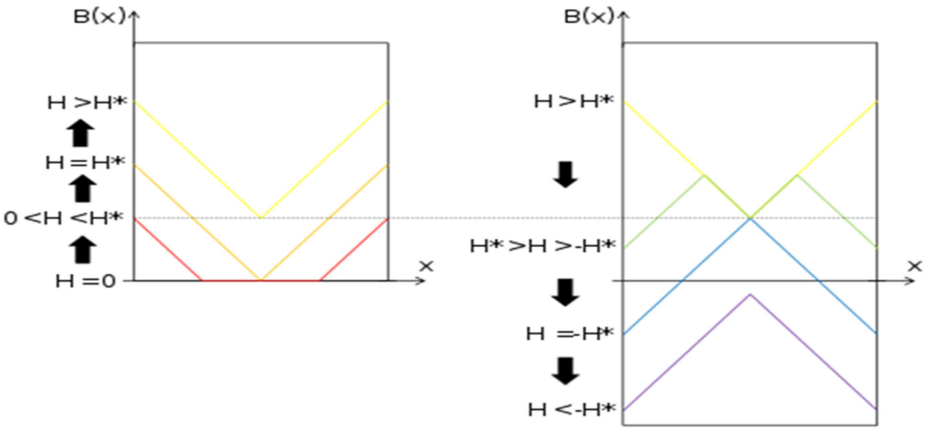
Şekil 1.27. Bean'in kritik durum modeline bağlı olarak bir süperiletken levha için hesaplanan manyetizasyon eğrisidir.

Şekil 1.27'deki Bean'in kritik durum modeline bağlı süperiletken levha için hesaplanan manyetizasyon eğrisinde, süperiletken alan ilk başta H = 0'da olmaktadır. Kritik alan H' yi H*' ye yükseltmek istedndiğinde mavi eğriye neden

olmaktadır; Kritik alanı H' yi 0'a düşürür ve yönünü tekrar -H*' ye yükseltmek için ise tersine çevirmekte yeşil eğriye neden olmaktadır; Kritik alanı H' yi tekrar 0'a düşürmek için ve Kritik alanı H' yi H*' ye yükseltmek için de turuncu eğriye neden olmaktadır.

1.14.1. Tersinir Olmayan Manyetizasyonun Açıklaması

Manyetizasyonun tersinir olmayan asıl kökenini anlayabilmek için: eksenine paralel olacak şekilde silindirin bir dış kritik manyetik alan içerisinde içi boş olan bir silindir olduğunu varsaydığımızda Meissner fazında, bir perdeleme akımı London penetrasyon derinliği içindedir. H_{c1}'i aşan girdaplar süperiletkenin içerisine girmeye başlar. Girdapların içerisinde bu yüzeye sabitlenir.(Livingston-Bean bariyeri). Girdapların içerisine nüfuz ettiği yüzeyin altındaki kritik alanda Jc kritik akım yoğunluğunda bir akım oluşmaktadır. Düşük alanların içerisinde ($H < H_0$) girdaplar içi boş olan silindirin iç kısmının yüzeyine ulaşamamaktadır ve iç kısım alan olamadan kalmaktadır. $H > H_0$ için bu girdaplar silindirin tamamının içerisine nüfuz etmektedir ve iç kısmının içinde fazlalaşan dış alan ile beraber fazlalaşan bir manyetik alan oluşmaktadır. Dış alan azaldığı zaman ne olacağını şimdi düşünecek olursak: İndüksiyondan kaynaklı, silindirin yüzeyinin dışında $H_0 < H < H_1$ sabiti için manyetik alan içerisinde kalan zıt bir kritik akım üretilmektedir. $H>H_1$ için zıt kritik akım bütün silindirin içerisine nüfuz etmektedir ve azalmakta olan bir dış alan ile iç manyetik alan içerisinde azalmaya başlamaktadır. Dış alan ortadan kaybolduğu zaman, kalan bir iç manyetik alan oluşmaktadır(bir kalıcı mıknatıslanma ile ferromıknatısın kalıcı olarak mıknatıslanması karşılaştırılabilir) . Zıt bir dış alan ile beraber H_0, dahili manyetik bir alan sonunda 0 T'ye ulaşmaktadır (H_0 zorlayıcı alan bir ferromıknatısın zorlayıcı alanına eşit olmaktadır).



Şekil 1.28. Bean'in modeline bağlı olarak, harici bir manyetik alan H'nin değişimi esnasında süperiletken bir silindirin manyetik alan dağılımının şema gösterimi.

1.15. Süperiletkenlerin Teknolojideki Uygulama Alanları

Kammerling Onnes tarafından süperiletkenliğin keşfinden sonra bilim adamları birçok çalışmayı teknolojideki uygulamaları için yaptılar. Oda sıcaklığında olan süper iletkenleri, mıknatıs süperiletkenin mıknatıs normal dirençlilere göre çok fazla küçük olabileceğini, malzemelerle donatılan süperiletken üreteçlerin çok az enerjiyle aynı miktarda elektrik enerjisi üretebilmektedir, süperiletken kablolarla üretilen elektrik enerjisinin dağıtılması hatta hiç kayıp olmadan dağıtılabileceğini ve süperiletken sarımlarda yine kayıpsız bir şekilde depolanabileceğinin hayalini kurmaya başlamışlardır.

Bu malzemelerin yaygın kullanımını engellenmesinin nedeni bugüne kadar gelen çalışmalar sonucunda ise, süperiletkenler için üretim maliyeti, A.C. kayıplar ve soğutma maliyeti olarak görülmektedir. Ama tüm bu engeller tamamen aşıldığında Dünya içerisinde bulunmuş olduğu enerji krizinden çok büyük çapta kurtulacaktır.

Barajlarda üretilen elektrik enerjisi teknolojideki uygulamalarına örnekler verebileceğimiz süperiletken tellerle az kayıpla dağıtımı sağlanabilir. Bu yüzden günlük hayatta enerji iletimi için kullanılmakta olan alüminyum ve bakır tellerin zamanla ısınması enerjide büyük çapta kayıp miktarlarının artmasına neden olmaktadır.

Süperiletken filmlerle bilgisayar çipleri arasındaki bağlantılar eğer sağlanabilirse hem hızlarının arttırılabildiği gibi hem de çiplerin büyüklükleri düşürülebilmektedir.

Süperiletken mıknatısları, Japonlar yolcu taşımacılığı alanında kullanmışlardır. 'Magnetig Levitation' (Maglev) trenleri, raylara yerleştirilen süperiletken olmayan sarımlar ve süperiletken sarımların zıt kutupları arasında oluşan itmeyle havada kalmaktadır. Trenin bu şekilde havada kalmasıyla raylarla olan sürtünmesi olmamakta ve böylece trenin daha hızlı hareket etmesi sağlanmaktadır.

Herhangi bir cerrahi müdahale, veya x-ışınları, gama ışınları gibi zararlı ışınlara gerek duymadan, insan vücudunu ayrıntılı bir şekilde görüntülemeye yarayan manyetik rezonans görüntüleme (MRI) aygıtlarında süperiletken mıknatıslar kullanılmaktadır (Saito ve ark., 2005). Yüksek çözünürlüklü ve kaliteli olan görüntüler bu süperiletken mıknatıslar, yüksek manyetik alan üretebildiklerinden ve çok kararlı olduklarından dolayı elde edilmektedir.

Parçacık çarpıştırıcılarında ışık hızına yakın hızlarda hareket eden atom altı parçacıklarının merkeze bağlı tutulabilmesi için gerekli olan güçlü parçacık fiziği deneylerinde kullanılan mıknatıslar, ancak süperiletkenler sayesinde yapılabilmektedir. Mıknatıslar için gerekli olan tüm enerjinin büyüklüğü, çoğu zaman istenilen enerji düzeyinde deneylerin yapılmasını engellemektedir. Fakat mıknatıslar eğer süperiletkenlerden yapılırsa ileri düzeyde deneyleri yapmak mümkün olabilmektedir.

En fazla uygulama alanları ise, Josephson eklemleri Superconducting Quantum Interference Device (SQUID)' lerin kullanıldığı alanlardır. SQUID, manyetik alanların algılanabilmesi ve ölçümleri için çok duyarlı bir aygıttır. Akı kuantlaşmasına ve Josephson eklemlerinde gerçekleşen tünellemeye bağlı bir çalışma prensibi sahiptir. SQUID'lerin ise, gravite dalgalarının araştırılması, jeolojik tahmin, tıbbi teşhis, gibi uygulama alanları da bulunmaktadır.

Cep telefonu haberleşmesinde süperiletken filtre sistemleri iletişim sektörüne de girmiş olan süper iletken malzemeler, olarak baz istasyonlarında kullanılmaktadır.

Gelecekte, bir demir mıknatısa yerleştirilmiş süperiletken teller kullanılarak daha küçük ve hafif jeneratörler olacaktır. Çok daha az yakıtla daha fazla güç elde edilmesini sağlayacaklardır.

Daha az enerji kayıpları sayesinde çevreye yardıma ek olarak transformatörlerde yağın olmaması durumu ve kablolarda gereksiz manyetik alanları olmamasıyla da yardımcı olmaktadır.

Süperiletkenliğin kullanılabileceği uygulama alanlarından sadece bir kısmı yukarıda belirtildiği gibidir. Yepyeni uygulama alanları ile süperiletkenlik üzerine yapılan çalışmalar yenilerine öncülük edecektir. Şu an kullanmış olduğumuz birçok teknolojik üründe geçmişte hayal olan şeylerdi ve bugün gerçek olmuştur. Bugün hayal olan şeylerde gelecekte gerçek olacaktır.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Bizmut (Bi) için küçük kurşun (Pb) yer değiştirmeleri olan 110 K BSCCO sınıfında süperiletken malzemeleri sol-jel yöntemiyle hazırlanmıştır. Optimal hammaddeler, çözücüler ve bunları hazırlamak için ısıl işlem araştırıldı. T_c^{off} = 108 K ve o^-_s= -0,18 emu/g (78 K ve 0,2 kOe'de) olan numuneler, tüm hammaddeler olarak metal nitratlar ve bir çözücü olarak gliserol kullanılarak hazırlandı. Saf 110 K fazlı ince film, polikristal YSZ altlığı üzerinde elde edilememiştir. Bir XPS derinlik profili, Bi ve Pb'nin yalnızca film yüzeyinde kaldığını gösterdi. BSCCO 110 K süperiletken pelet, sol-jel yöntemiyle metal nitratlar ve hammaddeler ve çözücü olarak gliserol kullanılarak hazırlanabilir. 110 K fazını hazırlamak için en uygun ısıl işlem koşulları 400°C'de 1 saat kurutma, 700°C'de 12 saat kalsine etme ve 845°C'de 24 saat sinterlemedir. Bu şekilde hazırlanan peletler Zc ^{off}= 108 K ve o-s = -0,18 emu/g (78 K ve 0,2 kOe'de) gösterir. (Sei ve Ark., 1992)

$YBa_2Cu_30_{7-x}$, öncüler olarak metal alkoksit ve metal asetat ve kompleks oluşturucu olarak amonyak veya etilendiamin kullanılarak sol-jel yöntemi ile hazırlanmıştır. Gel prekürsörünün $YBa_2Cu_3O_{T-x}$'e dönüşümünün sıcaklığı prekürsörün tipine ve pH'ı ayarlamak için kullanılan ajana bağlıydı. Öncü alkoksitten sentezlenen gel, asetata göre daha düşük sıcaklıkta (6 saat için 750 °C) $YBa_2Cu_30_{7-x}$ verir. Farklı metal asetatlar ve amonyak tarafından sentezlenen gel, asetat ve etilendiaminden hazırlanan numuneden daha düşük bir sıcaklıkta $YBa_2Cu_3O_{T-x}$ üretir. X-ışını kırınım çalışmalarından, gelin reaktivitesi ile karşılık gelen peletin yönelimi arasında bir ilişki olduğu görülmektedir. Alümina ve itriya ile stabilize edilmiş zirkonya üzerine gel boyanarak hazırlanan bir filmin ön sonuçları sunulmuştur. Süperiletken film elde etmek için yüksek bir sinterleme sıcaklığının (1 saat için 940 °C) gerekli olduğu bulundu. $YBa_2Cu_3O_{T-x}$ ile destekler arasındaki reaksiyonlar, tampon olarak gümüş kullanılarak azaltıldı. Modifiye edilmiş alümina destek üzerinde hazırlanan film tonu 91 K ve T_{off} 78 K idi.

1. Hazırlama sırasında asetik asit kullanımı, çözelti içindeki öncüllerin, özellikle alkoksidin çözünürlüğünü ve kararlılığını arttırır.

2. Bu hazırlama yöntemi ile elde edilen parçacık boyutu mikrometrenin altındadır.

3. Alkoksit öncüleri, asetat öncülerine kıyasla %750'de oldukça reaktif gellere yol açar.

4. Ön maddenin reaktivitesi sadece öncül türüne değil, aynı zamanda hazırlık sırasındaki pH ayarlayıcısına da bağlıdır.

5. Peletlerin XRD tarafından tespit edilen yönelimi, öncülere ve sentez koşullarına bağlıdır.

6. Alümina substrat üzerinde sol-jel yöntemi ile filmin hazırlanması başarılıdır. Elde edilen film kısmen yönlendirilmiştir. Ayrıca, oda sıcaklığında direnç düşüktür ve T_o ve T_{off} sırasıyla 91 ve 78 K'dir. Bununla birlikte, geçiş sıcaklığı aralığını daha da azaltmak ve yönelimi iyileştirmek için araştırmalara devam edilmelidir. (Admaıaı ve Ark., 1994)

Pr-katkısının Bi2212 sisteminin yapısı ve süperiletkenliği üzerindeki etkisi, x=0-0,78 ile $Bi_2Sr_2Ca_{1-x}Pr_xCu_2O_y$ tek kristalleri için incelenmiştir. Artan Pr konsantrasyonu ile a ve b ekseni uzunlukları artarken, Pr-katkısı ile c ekseni uzunluğu ve modülasyon süresi azalır. Bunlar, Ca bölgesinde ikame edilen Pr iyonunun daha yüksek değerliliği, BiO iki katmanlarındaki ekstra oksijen ve perovskite katmanı ile BiO iki katmanı arasındaki örgü uyumsuzluğu ile açıklanabilir. Ek olarak, örgü parametrelerindeki değişiklikler, Pr bakımından zengin bölgede, Ca bakımından zengin bölgedekilerden daha dramatiktir; bu, BiO iki katmanında yüksek katkısı seviyesinde ekstra oksijenin araya girmesindeki zorluğa atfedilebilir. Süperiletken geçiş sıcaklığı ilk başta hafifçe artar ve daha sonra Pr katkısıyla kademeli olarak düşer ve Pr içeriği 0,60'a ulaştığında süperiletkenliğin tamamen bastırılması gerçekleşir. Süperiletken hacim yüzdesi Pr içeriği ile azalır ve $1-ax^2$ ile orantılıdır. $Bi_2Sr_2\ Ca_{1-x}\ Pr_xCu_2O_y$ (x=0-0,78) tek kristallerin yapısı ve süperiletkenliği incelenmiştir. Pr-katkısının a ve b ekseni uzunluklarını arttırdığı ve c ekseni parametresini ve modülasyon süresini azalttığı bulundu. Bunlar, Ca bölgesinde ikame edilen Pr iyonunun daha yüksek değerliliği, BiO iki katmanlarındaki ekstra oksijen ve perovskit katmanları ile BiO iki katmanları arasındaki örgü uyumsuzluğu ile açıklanabilir. Ek olarak, örgü parametrelerindeki değişiklikler, Pr bakımından zengin bölgede, Ca bakımından

zengin bölgedekilerden daha dramatiktir; bu, BiO_2 çift katmanındaki ekstra oksijenin yüksek katkısı seviyesinde interkalasyonundaki zorluktan kaynaklanabilir. Süperiletken geçiş sıcaklığı önce artar ve daha sonra Pr katkısıyla düşer ve Pr içeriği 0,60'a ulaştığında süperiletkenliğin tamamen bastırılması gerçekleşir. Süperiletken hacim yüzdesi Pr içeriği ile azalır ve $1\text{-}ax^2$ ile orantılıdır.(Xia Zhao ve Ark., 1998)

Nadir toprak elementi katkılı $Bi_{2-x}Pb_xSr_2Ca_2Cu_3O_y$ (x = 0,4 ve 0,5) süper iletkenler, saf metal asetat öncüleri kullanılarak sol jel yolu (SGR) ve geleneksel karbonat oksit bileşikleri kullanılarak katı hal yolu (SSR) ile hazırlanmıştır. XRD verilerinden farklı yollardan hazırlanan numuneler için yüksek T_C fazı (2223 fazı) yüzdesinin değişimi gözlemlenmiş ve SGR numunelerinin SSR numunelerine göre daha yüksek (2223) faz yüzdesine sahip olduğu tespit edilmiştir. x = 0,4 ve x=0,5 katkısı bileşimi için SSR numuneleri için sırasıyla %75 ve %78 ve SGR numunelerinde %85 ve %95 idi. 104 K'lık en yüksek sıfır yığın direnç sıcaklığı ($T_C(R = 0)$) SGR numunesinde (x = 0,5) bulunurken, en düşük $T_C(R = 0)$ değeri 98 K'lik SSR numunesinde (x = 0,4) ölçülmüştür.). Karmaşık ac alınganlık ölçümleri, tanelerin doğasının, tane sınırlarının ve süperiletkenlik özellikleriyle ilişkili eşleşmenin SGR numunelerinde daha üstün olduğunu göstermiştir, bu nedenle sol jel yolunun tek fazlı BSCCO süper iletkeninin hazırlanmasında daha uygun bir yöntem olduğu görülmektedir. Farklı yollarla hazırlanan her iki tip numunede 2223 fazının hacim yüzdesinin varyasyonunun ac alınganlık ölçümlerinden çıkarılan farklı bir Josephson zayıf bağ davranışı ile sonuçlandığı özetlenebilir. Sol jelden türetilen numuneler, katı halden türetilen numunelere göre hem içsel hem de birleştirici diamanyetik korumada bir gelişme gösterdi. Bu, sinterleme sırasında 2223 fazının oluşumu için katı hal reaksiyonunu destekleyen sol jel işlemiyle elde edilen mikron altı boyuttaki ince tozlar ile ilgilidir. SGR numunelerinin tepe sıcaklığının genlik bağımlılığı, SSR numunelerindekinden daha küçüktür, bu da SSR numunelerindeki bağlanma doğasının SGR numunelerininkinden daha zayıf ve bir manyetik alana daha bağımlı olduğunu gösterir. Taneler arası akımlardan kaynaklanan ekranlama, SGR numunelerinde yüksek kaliteli tane bağlanabilirliğini gösteren, SGR numunelerine kıyasla SSR numuneleri için çok daha düşük sıcaklıkta meydana gelir. Bu nedenle, bu

çalışmada sol jel yolu, BSCCO sisteminin hazırlanmasında geleneksel karbonat-oksit yönteminden daha üstün görünüyordu. Numunelerin bir tane sınırında Josephson benzeri bağlanma ve zayıf bağlantı özelliklerini incelemek için, kritik sıcaklığa yakın kritik akım yoğunluğunun sıcaklığa bağımlılığını ölçmek önemlidir. Bu çalışma devam etmektedir ve başka bir yerde rapor edilecektir. (Halim ve Ark.,1999)

BSCCO (2223) tozunun hazırlanması için özel bir sol jel işlemi tasarlandı, yerleştirildi ve test edildi. Katyonların nitratlarından başlayarak, dâhili gelleşme süreciyle ilişkili yağ içinde su tipi emülsiyon tekniği seçilmiştir. Kurutulmuş tozlar 400°C'de birkaç dakika kalsine edilmiş ve daha sonra ara öğütmelerle 5 saatlik adımlarla 850°C'de fırınlanmıştır: sadece 14 saatte %92 saf (2223) faz elde edilmiştir. Toz ortalama parçacık boyutu çok düşük (<1 mm) sonuçlandı ve morfoloji, sonraki basınçlı sinterleme tekniği için umut verici özellikler olan küresel taneler ile karakterize edildi. Ayrıca, yöntem büyük ölçekli üretime iyi uyarlanabilir görünmektedir. Modifiye sol jel prosesi ile B(Pb)SCCO (2223)'ün hazırlanması sadece 14 saatte %92 saf faz sağlar. Bu sonucun önemi, son veriler 2,3,5' in sol jel de dahil olmak üzere ıslak yöntemlere dayalı çeşitli preparasyonlar için 2223 faz içeriği açısından hala uzun sentez süresi ve düşük saflık bildirmesi gerçeğiyle artmaktadır.

Geleneksel katı hal yöntemine kıyasla sentez verimi ve hızı üzerindeki etkilerini incelemek için üç farklı stokiyometri (1 ila 1,8 arasında değişen Ca/Sr oranları ve 3 ila 3,5 Cu molar indeksi ile) kullanıldı. Gelden nihai süperiletken toza dönüşüm reaksiyonu IR, TG-DTA ve XRD ile araştırıldı ve reaksiyon gelişimi için belirleyici olan ara bileşikler vurgulandı. Çok küçük parçacık boyutu (<1 mm) ve küresel şekil ile karakterize edilen sol jel tozunun sinterleme testleri için çok uygun olduğu ortaya çıktı: sıcak dövme sırasında parçacıkların anizotropik büyümesi, oldukça yoğun ve dokulu numunelerin hazırlanmasına izin verir. Sinter-dövme sırasında, sol jel tozunun yüksek reaktivitesi (2223) fazının kısmi ayrışmasına neden olur (bu olay kesinlikle toz stokiyometrisine bağlıdır); bununla birlikte, süperiletken faz içeriğindeki azalma, Jc değerinde karşılık gelen bir çöküşe neden olmaz: bu ilişkiler şu anda araştırılmaktadır. Ayrıca, kullanılan yöntem ekonomik olarak elverişlidir ve şimdiye kadar kullanılan tekniklerin

çoğunun aksine, endüstriyel ölçekli üretime kolayca genişletilebilir görünmektedir. (Tampieri ve Ark., 2000)

$Bi_2Sr_2Ca_{1-X}Pr_xCu_2o_y$ (x 0 ila 0,5 aralığında) ve $Bi_2Sr_2Ca_{1-X}Y_xCu_2O_y$ (x 0 ila 0,41) tek kristallerinin düzlem içi direnci $\rho_{ab}(T)$ ölçüldü. Katkısının iki sistem üzerinde dramatik etkileri vardır. Pr katkılı sistemde, artık özdirenç güçlü bir şekilde artarken, katkılama üzerine T_c kademeli olarak bastırılır. Pr içeriği yaklaşık 0,5'e ulaştığında bir süperiletken-yalıtkan geçişi gözlenir. Y katkılı sistemde $\rho_{ab}(T)$ olduğu bulunur. bir yalancı aralığın kanıtı olan karakteristik bir sıcaklıkta T-doğrusal davranıştan sapar. Y katkısının artmasıyla T* artar. Bu sistemde T_c, Pr katkılı sisteme göre daha hızlı bastırılır. Anormal Pr manyetizması ile Pr katkılı sistemdeki yalancı boşluk eksikliği arasında genel bir korelasyon olduğunu varsayıyoruz. Düzlem içi özdirenci ölçtük $\rho_{ab}(T)$ sistematik olarak tek kristal $Bi_2Sr_2Ca_{1-X}Pr_xCu_2o_y$ ve $Bi_2Sr_2Ca_{1-X}Y_xCu_2O_y$. Katkısı üzerine Tc baskılanması her iki sistemde de gözlenir, ancak Y katkılı sistemde daha hızlıdır. Olası nedenler tartışıldı. Pr katkılı sistemde bir süperiletken-yalıtkan geçişi gözlenir. Pseudogap sadece Y katkılı sistemde gözlenir. Deneysel sonuçlar, Pr katkılı sistemde yalancı boşluk olmamasından anormal Pr manyetizmasının sorumlu olması gerektiğini göstermektedir. (X.H. Chen ve Ark.,2000)

$Bi_2Sr_2Ca_{1-X}Pr_xCu_2o_y$ (x 0 ila 0,5 aralığında) ve $Bi_2Sr_2Ca_{1-X}Y_xCu_2O_y$ (x= 0 ila 0,41) tek kristallerinin düzlem içi direnci $\rho_{ab}(T)$ ölçüldü. Katkının iki sistem üzerinde olumsuz etkileri vardır. Pr katkılı sistemde, artık özdirenç güçlü bir şekilde artarken, katkılama üzerine T_c kademeli olarak bastırılır. Pr içeriği yaklaşık 0,5'e ulaştığında bir süperiletken-yalıtkan geçişi gözlenir. Y katkılı sistemde $\rho_{ab}(T)$ olduğu bulunur. bir yalancı aralığın kanıtı olan karakteristik bir sıcaklıkta T-doğrusal davranıştan sapar. Y katkısının artmasıyla T* artar. Bu sistemde T_c, Pr katkılı sisteme göre daha hızlı bastırılır. Anormal Pr manyetizması ile Pr katkılı sistemdeki yalancı boşluk eksikliği arasında genel bir korelasyon olduğunu varsayıyoruz. Düzlem içi özdirenci ölçtük $\rho_{ab}(T)$ sistematik olarak tek kristal $Bi_2Sr_2Ca_{1-X}Pr_xCu_2o_y$ ve $Bi_2Sr_2Ca_{1-X}Y_xCu_2O_y$. Katkı üzerine Tc baskılanması her iki sistemde de gözlenir, ancak Y katkılı sistemde daha hızlıdır. Olası nedenler tartışıldı. Pr katkılı sistemde bir süperiletken-yalıtkan geçişi gözlenir. Pseudogap sadece Y katkılı sistemde gözlenir. Deneysel sonuçlar, Pr

katkılı sistemde yalancı boşluk olmamasından anormal Pr manyetizmasının sorumlu olması gerektiğini göstermektedir.(S. Moehlecke ve Ark., 2002)

EDTA-gel (etilendiamintetraasetik asit) teknikleri ile bulk yüksek Tc süperiletken fazın (2223) üretimi araştırılmıştır. 300 ve 800°C'de iki aşamada müteakip ayrışmaya izin veren iyi kompleks bir öncünün üretimi için pH'ın yakın kontrolünün gerekli olduğu gösterilmiştir. Karbonat oluşumu sorunu deneysel olarak araştırılmış ve çözülmüştür. Öncüler, Fourier dönüşümü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi ve X-ışını kırınımı (XRD) ile karakterize edilir ve sinterleme davranışı dilatometri ile izlenir. En az üç farklı faz $Bi_2Sr_2Ca_{x-1}Cu_xO_{8+y}$ (BSCCO); burada x=1, 2, 3, $Bi_2Sr_2CuO_7$ (2201), $Bi_2Sr_2CaCu_2O_9$ (2212) ve $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$ (2223) olarak adlandırılan XRD kullanılarak süperiletken topaklar içinde tanımlandı. Sinterlenmiş numunelerin süperiletken özellikleri, titreşimli numune manyetometresi (VSM) ile incelenmiştir. $Bi_2Sr_2Ca_1Cu_2O_y$ (2212) fazını içeren numunelerde (845°C'de sinterlenmiş) 80 K civarında bir süperiletken duruma geçiş görülmüştür. Numunelerin sıvı faz sinterlenmesi, yüksek sıcaklıkta (860°C) $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_x$ (2223) fazının oluşmasına yardımcı oldu ve bu, 108 K'lık bir süperiletken geçiş sıcaklığı gösterdi.

• İstenen özelliklerin öncülünün hazırlanması için pH, belirleyici faktördür.

• NH_4NO_3 gel ile kurutma sırasında çökelmesine rağmen herhangi bir metal iyonu içermediği için son süperiletken fazlarda herhangi bir kimyasal homojensizliğe veya aglomerasyona neden olmaz.

• EDTA jeli tek adımda ayrıştırılırken, 300°C'de kalsine edilen öncü bir dizi ayrıştırma adımı gösterdi.

800°C'de kalsine edilen öncülde 850°C'den önce TG/DTA eğrilerinde gözlenen herhangi bir bozunma aşaması yoktur.

• 600°C sıcaklığa kadar dilatometri durumunda uzunlukta bir değişiklik gözlenmedi, ancak 700°C'nin üzerinde büyük bir büzülme kaydedildi.

• 845°C'de 120 saat sinterlenen oksit tozu için baskın faz 2212 iken, 860°C'de 60 saat sinterlenen aynı numune için 2223'tür.

• Çalışma, 2223 fazının oluşumunun karmaşık bir çözünme-difüzyon çökelme mekanizması içerdiği sonucunu çıkardı. (Arshad ve Ark.,2007)

$Bi_2Sr_2Ca_1Cu_2O_{8+1}$ (Bi-2212) filmler, sol–jel spin-kaplama yöntemi kullanılarak (1 0 0) yönlendirilmiş $SrTiO_3$ (STO) substrat üzerinde büyütüldü. Isıl işlem koşullarının ve kaplama sürelerinin faz oluşumu ve yüzey morfolojisi üzerindeki etkileri termal analiz, optik mikroskop, X-ışını kırınımı ve taramalı elektronik mikroskop kullanılarak incelenmiştir. 820 ile 840 °C arasında karışık fazlar oluşturuldu ve 3 saat süreyle 830 °C'de Bi-2212 tek faz elde edildi. Pürüzsüz yüzeyli c eksenli epitaksiyel filmler, 600 °C'de kurutularak ve 5 kez kaplanarak elde edildi. C ekseni epitaksiyel BSCCO hazırlamak için deneysel parametreler pürüzsüz yüzeyli filmler incelenmiştir. Sol kaplamanın 600 ° C'de kurutulmasıyla istenen öncül film elde edildi ve 5 kez kaplandı ve epitaksiyel BSCCO filmi daha sonra 830 ° C'de 3 saat sinterlenerek elde edildi. Araştırma, süper iletken cihazların hazırlanmasına katkıda bulunan Bi-2212 filmleri elde etmek için optimal bir süreç sağlar. (Xiaoming Yu ve Ark., 2011)

Bu çalışmada, Pr katkılamanın numunelerin süperiletkenlik, yapısal ve mekanik özellikleri üzerindeki etkileri analiz edilmiştir. Pr katkılı Bi-2212 süperiletkenler, katı hal reaksiyon yöntemi kullanılarak elde edilir. Süperiletkenlik özelliklerini araştırmak için DC özdirenç ölçümleri, mekanik özellikleri analiz etmek için mikrosertlik ölçümleri, kristal yapı tespiti ve örgü parametrelerinin hesaplanması için XRD ve SEM ölçümleri yapılmaktadır. EDS ölçümlerini kullanarak, element bileşimindeki değişiklik katkısı ile analiz edilir. Vickers mikrosertliği, katkısız ve katkılı numuneler için hesaplanır. Mikrosertlik ölçümlerinin deneysel sonuçları Kick Yasası, PSR (orantılı numune direnci), modifiye PRS (MPSR) ve Hays–Kendall (HK) yaklaşımı kullanılarak analiz edilmiştir. Numunelerin mikrosertlik değerleri Pr ilavesi ile azalmaktadır. Sonuçlar HK yaklaşımı ile başarılı bir şekilde açıklanabilir. Pr katkılamanın Bi-2212'nin mekanik ve süperiletken özellikleri üzerindeki etkisi analiz edilir. Mekanik özellikleri belirlemek için mikrosertlik ölçümlerinin sonuçları Kick yasası, PSR, MPRS ve Hays-Kendal yaklaşımı kullanılarak analiz edilmiş ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

- Pr katkılama ile oda sıcaklığı direnci artırıldı seviye.
- Süperiletken geçiş sıcaklığı (T_{Conset}) Pr katkısı seviyesi ile arttı.

• Pr katkılama ile mikrosertlik değerindeki düşüşün nedeni, safsızlık fazlarının yapısı ve tane sınırlarındaki düzensizlikler olabilir. Bu faktörler, mikrosertliğin azalmasına neden olarak bağ kuvvetlerinde azalmaya neden olur.

• XRD sonuçlarında belirgin bir ikincil faz yoktur. Bu sonuç, Pr atomlarının çoğunluğunun Bi-2212 kristal yapısına girdiğini göstermektedir.

• SEM sonuçları, Pr katkılama ile tane boyutlarının azaldığını ve porozitenin arttığını göstermektedir. Mikrosertlik değerlerindeki azalma, taneler arasındaki porozitenin artması ile ilişkilidir.

• EDS analizlerinden Pr 1,0 örneğindeki Sr yüzdesi azalır ve bu azalma saf örneğe göre diğer atomlara göre daha fazladır. Bu, Pr^{3+} iyonlarının esas olarak Sr^{2+} iyonlarının yerini aldığı anlamına gelir. Oksijen içeriğindeki artış ve Pr^{3+} (1.013 A °) ve Sr^{2+} (1.120 A °) arasındaki iyonik yarıçaplardaki fark, atomik yer değiştirmelerin önemli faktörleridir.

• Mikrosertlik ölçümlerinin deneysel sonuçları Kick yasası, PSR, MPSR ve Hays–Kendal yaklaşımı kullanılarak analiz edilmiş ve HK yaklaşımı ile elde edilen kabul edilebilir sonuçlardır. (O. Ozturk ve Ark.,2011)

Nikel (Ni) altlıkların yüzeyini işlemek için modifiye edilmiş bir yağ giderme-oksidasyon işlemi tasarlandı ve oturtuldu ve işlenmiş NiO / Ni altlıklar üzerinde sol-jel yöntemi ile BSCCO filmler hazırlandı. NiO / Ni altlıklarının faz oluşumu ve ıslanabilirliği üzerindeki farklı muamelenin işlevini açıklığa kavuşturmak için X-ışını kırınımı (XRD) ve optik mikroskopi benimsenmiştir. Arzu edilen ısıl işlem sürecini doğrulamak için diferansiyel termal analiz ve termal gravimetri analizi benimsenmiştir. XRD ve taramalı elektron mikroskobu, BSCCO filmlerinin faz bileşenini ve yüzey morfolojisini araştırmak için benimsenmiştir. Sonuçlar, hem altlıkların çözelti için yüzey ıslatılabilirliğinin hem de substrat ile BSCCO arasındaki örgü uyumunun, BSCCO filmlerinin hazırlanması için elverişli olan modifiye işlemle iyileştirilebileceğini göstermektedir. Modifiye edilmiş yağdan arındırma oksidasyon prosesi ile muamele edilen NiO / Ni altlığı, yüzey ıslatılabilirliğini çözünme ve altlıklar üzerinde başarılı bir şekilde hazırlanmış tek tip BSCCO filmlerini arttırmada geleneksel prosesle işleme tabi tutulandan üstündür. İnceleme, homojen tampon

katmanı ile BSCCO filmleri arasındaki arayüzün örgü eşleştirme modu hakkında yeni bir bakış açısı sağlar. (Huazhe Yang ve Ark., 2012)

Kalsinasyon ve sinterleme sıcaklığının sol-jel yolu ile hazırlanan $Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\theta}$'nin (Bi-2223) mikroyapısı, süperiletkenlik ve pimleme özellikleri üzerindeki birleşik etkisini inceliyoruz. X-ışınları difraktometrisi ve elektrik taşıma ölçümleri dahil olmak üzere çeşitli karakterizasyon teknikleri kullanarak, 820°C'de kalsine edilen tozların, 830°C'de kalsine edilenlere kıyasla genellikle kristal daha yüksek kritik akım yoğunluğu (Jc) ile sonuçlandığını bulduk. 820 °C'de kalsine edilen ve 850°C'de (Bi-2223 $_{820}{}^{850}$) sinterlenen toz, en iyi tane morfolojisini ve en büyük manyetik histerezis döngüsünü ve $12.94x10^5$ A/cm^{-2}'ye eşit bir Jc'yi gösterdi; Bi-2223 için literatür. Bi-2223 $_{820}{}^{850}$ için Jc'deki geliştirme, etkili iğneleme merkezlerinin oluşturulmasından ziyade geliştirilmiş tane yapısından kaynaklanıyor gibi görünmektedir, çünkü akı iğneleme kuvveti yoğunluklarının ölçekleme davranışı, tüm numuneler için ana iğneleme mekanizmasının normal nokta iğneleme olduğunu göstermektedir. Bu çalışmada, Bi-2223 seramik malzemelerinin süperiletkenlik özelliklerine kalsinasyon ve sinterleme sıcaklıklarının etkisi araştırılmıştır. XRD ve FESEM/EDS analizleri, Bi-2223'ün istenen fazının oluşumunu kanıtladı. Ayrıca numunelerdeki mikroyapısal değişikliklerin iki önemli faktörden etkilendiği sonucuna varılmıştır: etkisi birbirinden bağımsız olmayan kalsinasyon ve sinterleme sıcaklıkları. Manyetik ölçümler, en yüksek Tc ve Jc değerlerinin $Bi\text{-}2223_{820}{}^{850}$ numunesine karşılık geldiğini ortaya koydu. Ayrıca, bu numuneler için elde edilen histerezis ilmeği en yüksek yüzey alanına sahip olmuş ve kalsinasyon sıcaklığının artmasıyla ilmekler daralmıştır. Bu nedenle, 820 °C'lik kalsinasyon sıcaklığı ve 850°C'lik sinterleme sıcaklığı, en iyi süperiletken özelliklerini elde etmek için ısıl işlemin optimum koşuluydu. Tüm örneklerde etkinleştirilen ana iğneleme mekanizması normal nokta iğnelemeydi. (Hesam Fallah-Arani ve Ark.,2017)

C ekseni epitaksiyel yönelimli $Bi_2SrCa_2Cu_2O_{8+y}$ (Bi-2212) süper iletken ince filmler, başlangıç malzemeleri olarak metalik asetatlar kullanılarak bir Sol-jel tekniği ile $LaAlO_3$ (LAO) tek kristal altlıklar üzerinde hazırlandı. Büyüme sıcaklığı ve oksijen kısmi basıncının (pO_2) Bi-2212'nin faz saflığı ve süperiletken özellikleri üzerindeki etkisi tartışıldı. Sonuçlar, 1.4 KPa'lık pO2 ile 820 °C'de

hazırlanan Bi-2212 filmlerinin, 88 K'lık yüksek kritik geçiş sıcaklığı (Tc) ve dar geçiş ile iyi düzlem içi ve düzlem dışı büyüme dokuları ve mükemmel süperiletken özellikler sergilediğini göstermektedir. 4,8 K genişlik (ΔTc). Başlangıç olarak Bi-asetat, Sr-asetat, Ca-asetat, Cu-asetat kullanıldı. Sol-jel yöntemi ile LAO altlığı üzerinde c ekseni epitaksiyel Bi-2212 filmleri imal etmek için malzemeler. Mikro yapı, süperiletkenlik ve kristal Bi-2212 filmlerinin yönelimi incelendi ve ana sonuçlar şu şekilde çıkarılabilir: (1) Bi-2212 filmler asetat bazlı Sol-jel yöntemi ile hazırlandı ve 820 °C'de 40 dakika boyunca ısıl işleme tabi tutuldu, tüm işlem süreci sadece 4 saat gerekli ve yüksek sıcaklıkta faz oluşum süreci 40 dakika gerekli bu yöntem sadece ısıl işlem süresini kısaltmakla kalmadı ve hazırlık verimliliğini büyük ölçüde iyileştirmekle kalmadı, aynı zamanda enerji tasarrufu ve korunan ortam sağladı. (2) Isıl işlem sıcaklığı ve oksijen kısmi basıncının bir Bi-2212 filmlerinin faz saflığı ve süperiletkenliği üzerinde önemli etki. Sonuçlar Bi-2212 filmlerinin hazırlandığını göstermektedir. $N_2 + O_2$ atmosferinde 1.4 kPa pO_2 ile 820 °C, yüksek saflığa ve 88 K yüksek T_c'ye ve 4.8 K'lik küçük bir ΔTc'ye sahiptir. (Xiaoqin Liu ve Ark.,2018)

Sol-jel yöntemi ile hazırlanmış olan $Bi_2\ Sr_2\ Ca_{1-x}Y_x\ Cu_2\ O_8$ (x = 0,0; 0,05; 0,075; 0,1; 0,15 ve 0,20) süperiletkeninin manyetik ve yapısal özelliklerine Y (İtriyum) katkısının etkilerini araştırmıştır. Kalsiyum (Ca) elementinin yerine Y (İtriyum) elementinin kısmi olarak ikamesi ile oluşan süperiletken örneklerin özellikleri X-ışını kırınımı (XRD), enerji dağılımlı spektroskopi (EDX), alternatif akım manyetik alınganlık ölçümleri ve taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile incelenmiştir. XRD sonuçları, Bizmut (2212) fazının Y konsantrasyonundan bağımsız olarak ana faz olduğunu, enerji dağılımlı spektroskopi ölçümlerinden istenilen kompozisyon değerlerinde örneklerin oluştuğunu, SEM sonuçları ise Y(İtriyum) miktarının artmasıyla örneklerin mikro-yapılarının bozulduğu tespit edilmiştir. A.C. manyetik alınganlık ölçüm sonuçları ise artan Y (İtriyum) katkısı ile kritik sıcaklık değerlerinin azaldığını göstermiştir. Bu çalışmada, x = 0,0; 0,05; 0,075; 0,1; 0,15 ve 0,20 değerlerine sahip $Bi_2Sr_2Ca1_{-x}Y_xCu_2O_\delta$ örnekleri sol jel tekniği ile hazırlandı ve artan Y-konsantrasyonuna bağlı olarak enerji dağılımlı spektroskopi EDX, XRD, SEM ve A.C manyetik alınganlık analizleri yapıldı. Bileşiklerin her birinin seçilen bir bölümünün kantitatif analizleri enerji dağılımlı

spektroskopi EDX analizi ile yapıldı ve bu analiz sonuçları element yüzdelerinin hazırlanan süperiletken numuneler için büyük ölçüde istenilen kompozisyonda oluştuğunu görüldü. SEM fotoğraflarından artan Y katkı değerleri ile hazırlanan diğer süperiletken numulerin yapısında tabakalı yapıdan iğne gibi yapılara doğru bir yönelim olduğunu ve bunun sonucunda homojen olmayan bir kristal yapının açığa çıktığı görülmektedir. A.C manyetik Alınganlık en düşük $Tc_{,başlangıç}$ değeri D numunesinde en yüksek $Tc_{,başlangıç}$ değeri ise C numunesinden ölçülmüştür. E numunesinin Yttrium (Y) ve $Tc_{,başlangıç}$ miktarının artması, kritik geçiş sıcaklığı Tc'nin sistematik olarak değiştiği kolayca görülebilir. (H. Gündoğmuş, 2018)

Bi2212 süperiletkenler farklı sıcaklıklarda kristalizasyon işlemleri ile Pechini sol-jel yöntemi ile hazırlanmış ve yapısal, termal ve taşınım özellikleri incelenmiştir. X-ray kırınımı (XRD) ve alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FESEM) sonuçları, hazırlanan numunelerin yüksek saflıkta ve tabaka kristal yapılarını ortaya çıkardı. Bi2212 süperiletkeninin izotermal olmayan kristalizasyon kinetiği ve süreci, sırasıyla diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC) ve Jeziorny ve Mo yöntemleri ile karakterize ve analiz edildi. Sonuçlar, hem Jeziorny hem de Mo yöntemlerinin, Pechini sol-jel yöntemiyle hazırlanan Bi-2212 süperiletkeninin izotermal olmayan kristalizasyon sürecini açıklamak için çok uygun olduğunu gösterdi. Avrami üssü (n=2), Bi-2212 süperiletkeninin iki boyutlu tabaka büyüme mekanizmasını doğruladı. Ek olarak, izotermal olmayan kristalleşme kinetik parametresi Zc, soğutma hızındaki artışla artmıştır. Kristalleşme parametresi F(T) de kristallikteki artışla birlikte arttı ve kristallik değerleri sırasıyla %20 ve %90 olduğunda F(T) değerleri 4,79 ve 42,66 olarak hesaplandı, bu da Bi-2212 süperiletken için, nispeten daha büyük kristallikte kristalleştirmek daha zordu. Ayrıca, numunelerin taşıma özellikleri, soğutma kristalleştirme işleminden sonra büyük ölçüde iyileştirildi. J3 numunesi, 80,1 K'lık süper iletken geçiş $Tc_{,başlangıç}$ en yüksek başlangıcına sahipti ve bu, numune J0 için belirlenen 73,1 K değerinden daha yüksekti. Ayrıca, J2 numunesi, J0 numunesi için 63,2 K değerinden daha yüksek olan 70,1 K değerinde en iyi sıfır özdirençli süperiletken geçiş sıcaklığı Tc sıfır değerine sahipti. J2 numunesi için 2 K' da hesaplanan maksimum Jc değeri $7.62x10^4$ A cm^2 olup, J0 için belirlenen $4.70x10^4$ A cm^2 değerinden daha yüksektir. Burada Bi-2212

süperiletkenleri Pechini sol jel yöntemi ile hazırlanmıştır. Hazırlanan numunelerin yapısal, termal ve taşınım özellikleri incelenmiştir. Farklı sıcaklıklarda kristalizasyon işlemi, Bi-2212 süperiletkenin yüksek faz saflığına sahip tabaka büyümesini sağladı; bu arada, FE-EPMA sonuçları ayrıca Bi-2212'yi ana aşama olarak gösterdi. Sonuçlar, soğutma kristalizasyon işleminden sonra tane sınırlarının azalması nedeniyle numunelerin bağlanabilirliğinin daha iyi hale geldiğini göstermiştir. Ayrıca izotermal olmayan kristalizasyon verileri Jeziorny ve Mo yöntemi ile analiz edilmiştir. Bu iki yöntem, izotermal olmayan koşullar altında Bi-2212 süperiletkeninin kristalizasyon kinetiğini başarıyla tanımladı. n elde edildi ve Bi-2212 süperiletkeninin iki boyutlu tabaka büyüme mekanizması belirlendi. İzotermal olmayan kristalleşme kinetik parametresi Zc, soğutma hızındaki artışla arttı ve kristalleşme parametresi F(T) kristallikteki artışla arttı. F(T), kristallik sırasıyla %20 ve %90 olduğunda 4,79 ve 42,66 idi. Numune J3, numune J0 için belirlenen 70,1 K değerinden daha yüksek olan 80,1 K'lik en yüksek $Tc_{,başlangıç}$ değerine sahiptir. J2 numunesi, 63,2 K numune J0'ınkinden daha yüksek olan 70,1 K'lik en iyi $Tc_{,sıfır}$ değerine sahipti. J2 numunesi için hesaplanan maksimum Jc, 2 K'da $7,62x10^4$ A/cm^{-2} idi ve bu, J0 numunesi için belirlenen $4,70x10^4$ A/cm^{-2} değerinden daha yüksekti. Mevcut sonuçlar, süperiletken malzemelerin performansını geliştirmek için avantajlı bir yöntem sağlar. (Xingming Zhao ve Ark., 2019)

Bi-2212 yüksek sıcaklık süperiletkenleri Pechini sol–jel yöntemi kullanılarak hazırlanmış ve senkron termal analizör ile hava koşulunda termal ayrıştırma işlemi elde edilmiştir. Bi-2212 fazının sentez mekanizmaları, evrensel integral, diferansiyel ve çok hızlı tarama yöntemlerinin kombinasyonu ile belirlendi. Numunelerin kristalleşme davranışı, morfolojisi ve süperiletkenliği sırasıyla XRD, FESEM, PPMS ve SQUID ile karakterize edildi ve analiz edildi. Sonuçlar, öncülerin termal bozunma reaksiyonlarının üç aşamaya ayrıldığını gösterdi. Bi-2212 sentez reaksiyonunun kinetiği, nihai ürünlerin ısıl işlemine rehberlik etmek için kullanılan üçüncü aşamada rastgele çekirdeklenme ve müteakip büyüme (n = 3) mekanizma modunu izledi. Sentez reaksiyonunun ortalama aktivasyon enerjisi ve başlangıç faktörleri sırasıyla 226 kJ/mol ve $1,84x10^{11}$/dk idi. Yüksek saflık ve kabul edilebilir performansa sahip Bi-2212

süperiletken, $Tc_{,başlangıç}$ 77,1 K, $Tc_{,sıfır}$ 63,5 K ve Jc, 5,94x10^4 A/cm^2 daha kısa sinterleme süresi ile hazırlanmıştır. Burada, Bi-2212 öncülleri Pechini sol-jel yöntemiyle hazırlandı. Bi2212 öncüllerinin termal ayrışmasını ve faz oluşumunu incelemek için izotermal olmayan termogravimetrik entegrasyon yöntemi ve diferansiyel yöntem kullanıldı. Sonuçlar, Bi-2212 sentez reaksiyonunun kinetiğinin, $f(\propto) = \left({}^{1}/_{3}\right)(1-\propto)[-\ln(1-\propto)]^{-2}$ diferansiyel formlu reaksiyon mekanizması fonksiyonu ile rastgele çekirdeklenme mekanizma modelini ve müteakip büyüme (n=3, Avrami– Erofeev) modelini takip ettiğini göstermektedir. Aktivasyon enerjisinin ve üstel faktörün ortalama değerleri sırasıyla E=226 kJ/mol ve A=1.84 x 10^{11}/dk idi. Ek olarak, Bi-2212 süperiletkenleri $Tc_{,başlangıç}$ 77,1 K, $Tc_{,sıfır}$ 63,5 K ve Jc 5,94 x10^4 A/cm^2 ile kabul edilebilir özellikler sergiledi. Yöntemin rasyonelliğini doğruladı ve oksit malzemelerinin hazırlanmasında umut verici bir uygulanabilirliğe sahipti. (Xingming Zhao ve Ark., 2020)

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Yüksek sıcaklık süperiletkenlerde malzeme hazırlamak için kullanılan teknikler, süperiletkenlerin yapısal özelliklerini doğrudan etkiler. Bu yüzden, seramik süperiletkenler hazırlanırken çok farklı yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemlerden bazıları, çözelti-gel yöntemi, sol-jel yöntemi, eritme-döküm yöntemi, katı-hal tepkime yöntemleridir. Farklı yanları bulunan bu yöntemlerin birbirlerine göre bu farklılıkları, yapılan analizleri oldukça fazla bir biçimde etkileyebilmektedir. Bu yöntemlerin ortak amacı süperiletken malzemenin daha yüksek kritik sıcaklık değerine ulaşmasını sağlamak içindir. Tez çalışmasında, malzeme hazırlama tekniklerinden sol-jel veya katı-hal tepkime yöntemi ile en uygun şekilde yöntem belirlenir, kullanılan malzemeler ile bu malzemelerin hazırlanışı hakkında bilgi verilmiştir. Ayrıca bu çalışmada kullanılan deneysel ölçüm yöntemlerinden X-ışını toz kırınım yöntemi (XRD),Taramalı Elektron Mikroskobu(SEM), Mıknatıslanma Ölçümleri de tanıtılmaktadır.

3.1. Malzeme Hazırlama Teknikleri

3.1.1. Katı-hal Tepkime Yöntemi

Kolaylığı ve ucuzluğu bakımından katı-hal tepkime yöntemi, süperiletkenlik araştırma grupları tarafından en geniş kullanım alanına sahip olan yöntemdir. Bu yöntemde karbonat, bileşikler, nitrat, oksit, gibi başlangıç maddeleri ile hazırlanmaktadır. Başlangıçtaki maddelerin saflığı uygun sonuçlar elde edebilmek için sağlanmalıdır. Başlangıç maddeleri, uygun oranlarda karıştırılarak ve ince tozlar haline getirebilmek için havanda öğütülmektedir (amaç homojen bir karışım elde etmek). Öğütme işlemi gerçekleştikten sonra malzeme üzerindeki ilk ısıl işlem olan kalsinasyon aşamasına geçilmektedir. Bu işlemin amacı, öğütme sırasında toz karışım içerisine giren yabancı maddelerin, oksit ve karbondioksitlerin sıcaklıkla birlikte ayrışmasını sağlar. Bu şekilde katı-hal tepkime yönteminin temelini teşkil eder. Kalsinasyon için tozlar bir kaba konularak sıcaklığı ayarlanabilir fırın içerisinde belirli sıcaklıklarda belirli sürelerde tutulmaktadır.

Fırından çıkarılan tozlar daha sonra tekrar havan yardımıyla öğütülmektedir (ara öğütme) ve bu işlemler birkaç kez tekrarlanabilmektedir.

Kalsinasyondan sonra sinterleme öncesi tanecikler arası bağlantıları güçlendirmek ve şekil vermek için presleme yapılır. Genellikle presleme için 4-6 ton arası basınç uygulanarak tozlar tablet haline getirilmektedir. Son olarak ise süper iletken fazları elde etmek, süperiletkenliğe geçiş sıcaklığını yükseltmek, polikristalleri meydana getirmek, karışımı oluşturan atomlar arası bağlantıları kuvvetlendirmek, bazı örgü kusurlarını ortadan kaldırmak ve için oksijen ortamında yüksek sıcaklıkta belirli sürelerde tabletleri sinterlemektir. Sinterleme işlemi, numunenin sıcaklığının oda sıcaklığından belirlenen sıcaklığa kadar arttırılması ve belirli bir süre bekledikten sonra yavaşça oda sıcaklığına soğutulmasını içermektedir. Katı-hal tepkime yönteminde ara öğütme (Sing, 1998), optimum tavlama süre ve sıcaklığı (Asada vd., 1988) ile yavaş soğutma oranları çok önemlidir (Kase vd., 1990). Isıtılan tabletler daha sonra numune içinde meydana gelebilecek gerilmelerden ve iç zorlanmadan kaçınmak için fırın yavaşça soğutulmalıdır. Başka dikkat edilmesi gereken bir noktada kalsinasyon yapılan kabın doğru seçilmesidir. Çünkü yüksek sıcaklıklarda yapılan ısıtma işlemleri süresince kabın yapıldığı materyalden süperiletken malzeme içerisine sızmalar olabilir. Bu yöntemde numunenin kalsinasyon ve sinterleme öğütülme süresi ve sıcaklığı süperiletken malzemenin cinsine göre değişmektedir. Kalsinasyon sırasında sıcaklık TBCCO ile BSCCO aileleri için 750-850^{0}C arasında ve YBCO ailesi için 850-950 ^{0}C arasındadır.

3.1.2. Eritme-Döküm Yöntemi

Bu yöntemde, katı-hal yöntemindeki gibi öncelikle stokiyometrik oranlarda tartılan başlangıç tozları karıştırılıp 2–3 saat öğütülmektedir. Tozlar öğütüldükten sonra kalsinasyon işlemine tabi tutulur. Bu işlemlerin sonunda sıcaklığı ayarlanabilir bir fırına erime noktası yüksek pota içerisinde konulan başlangıç tozları oda sıcaklığından itibaren belirli bir artış düzeninde malzemenin eriyebileceği yüksek bir sıcaklığa (1050-1250 ^{0}C) çıkartılmaktadır ve belirli bir süre bekletilmektedir. Bu erimiş hale gelen toz karışım çok kısa bir sürede soğuk bir plakaya dökülür ve ikinci bir plaka ile de hızlıca üzerine bastırılır. Böylece çok ince tabakalar şeklinde olan elde edilen malzeme cam özelliği kazanmış olmaktadır.

Daha sonra bu ince cam tabakalar öğütülerek toz haline getirilir, bu tozlar daha sonra preslenerek istenilen büyüklükte tablet haline dönüştürülmekte ve ihtiyaç duyulan sıcaklık ve sürede sinterlenerek süperiletken malzeme elde edilmektedir.

Bu yöntem ile birlikte yapı içerisindeki gözenekleri azaltarak yüksek yoğunlukta homojen numunelerin hazırlanmasına olanak sağlar. Böylelikle parçacıklar arasındaki bağlantılar artmaktadır ve var olanlar kuvvetlenmektedir. Bunun sonucunda da örneklerin mekanik, yapısal ve elektriksel özellikleri iyileştirmektedir. Diğer bir avantajı da istenilen değişik şekillerde ve büyüklüklerde numune hazırlanabilmesidir. Bu yöntemdeki en önemli nokta, yüksek sıcaklıklarda pota ile süperiletken madde arasında oluşabilecek kimyasal tepkimelerdir. Bu tepkimeleri önlemek için genellikle yüksek erime sıcaklığına sahip olan platin krozeler kullanılmaktadır.

3.1.3. Çökeltme Yöntemi (çözelti-jel yöntemi)

Eritim – döküm ve katı-hal yöntemleri kadar yaygın olmayan ve son yıllarda bilinen bu seramik süperiletken hazırlama yöntemlerine alternatif olarak ortaya çıkan bir yöntemdir. Bu yöntem içinde, hazırlanmak istenilen malzeme miktarı kadar, amonyum nitrat malzemeyle karıştırılmaktadır. Bu karışım bir beher içerisine konulduktan sonra yaklaşık 180-200^{0}C arasındaki bir sıcaklıkta karıştırılarak sıvı hale gelmesi sağlanmaktadır. Karışımın renk kontrolü ile mürekkep mavisi rengini alana kadar karıştırılmaktadır. Zehirli gaz çıkışları kısa bir süre (N_2O, NO_2, CO_2 vb.) gözlenmektedir. Isıtma işlemi ile artık su, nitrat ve amonyum uzaklaştırıldıktan sonra siyah renkli bir çökelti oluşmaktadır. Oluşan bu çökelti öğütülerek toz haline getirilir ve 24-48 saat arasında kalsine edilir. Kalsine edilmiş tozlar öğütüldükten sonra preslenir ve sonrasında yüksek sıcaklıklarda ısıl işlemlere tabi tutularak süperiletken yapı elde edilmektedir.

Homojen olan bu yöntemin, ince tane ve kısa ısıl işlem süresi gibi avantajları bulunmaktadır. Ayrıca bu yöntem materyallerin oksitlenmesi ve tam tepkime sağlanması için sisteme ekstra oksijen sağlanmaktadır.

3.1.4. Sol-jel Yöntemi

Sol jel yöntemi ince film elde etmek için çok kullanışlı bir yöntemdir. Genel şekilde sol jel yönteminde sistem sıvı fazdan(sol) katı faza (gel) geçiş

yapmaktadır. Sol jel yöntemiyle birçok seramik ve cam malzeme üretmek olasıdır. 1846 yılında sol jel yöntemini ilk olarak bir tesadüf sonucu Ebelmen bulmuştur. Yalnız o dönemin fizikçileri tarafından yeterince ilgi görmemiştir. Sol jel yöntemini kullanarak 1939 yılında Geffcken SiO_2 film hazırlanabileceğini ortaya koymuş ve bu yöntem adına önemli bir adım atmıştır. Sol jel yöntemi 1953 yılından sonra yaygın bir şekilde kullanılmaya başlanmıştır.(Öztürk, 2010)

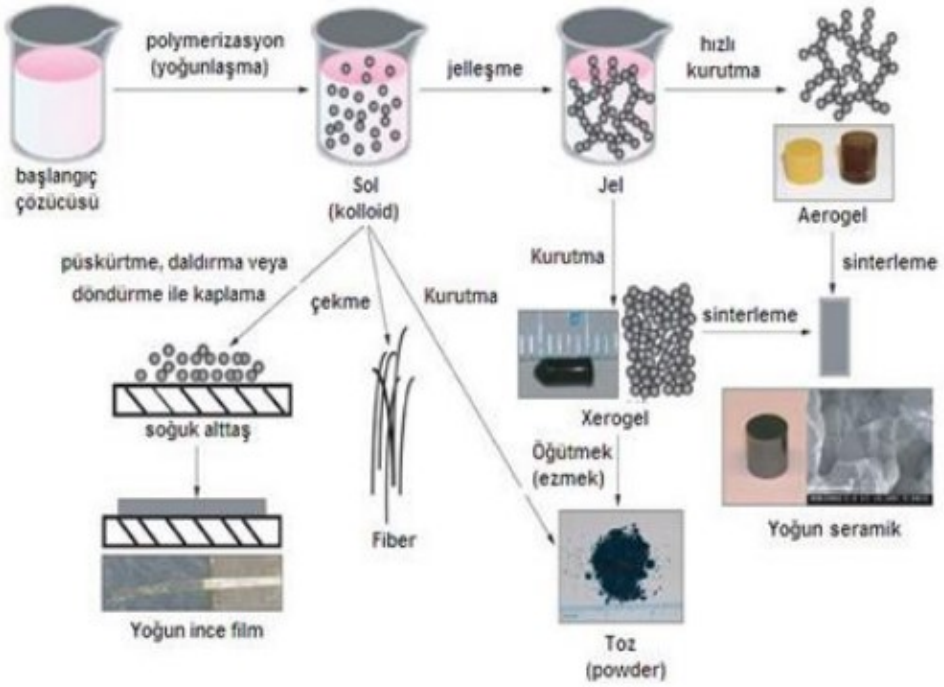
1970'lerde monolitik inorganik geller düşük sıcaklıklarda oluşturulması ve cama dönüştürülmesi işlemleri ile sol jel metodu yeniden gündeme gelmiştir. Alman şirket Schott firması bunun ardından neredeyse bir asır sonrasından sol jel teknolojisini cam üretiminde kullanmışlardır (Toygun, 2013).

Sol jel yöntemini tanımlayacak olursak; metal alkoksit çözeltileri, hidroksitler, nitratlar, metal tozları ve oksitler gibi inorganik bileşikleri belirli oranlarda seçilmektedir. Bu bileşiklerin su ve asitlerle bir araya getirilerek solüsyon oluşturulmaktadır. Solüsyon oluşturulduktan sonra belirli sıcaklıklarda karıştırılacağı mevcuttur. Solüsyon bu sıcaklıklarda karıştırılmasıyla içerisinde bir takım kimyasal tepkime meydana gelmektedir. Bu tepkimelerin sonucunda taneciklerin sahip oldukları yüzey yüklerinin elektrokimyasal etkileşimi ile gelleşerek bir ağ oluşturmaktadır. Bütün noktalarına bu ağ sisteminin ulaşarak geli oluşturmaktadır.

Sıvı içerisindeki koloidal taneciklerden oluşan süspansiyona sol denilmektedir. Koloidal tanecikler 500 nm ve altındaki gözle görülemeyecek kadar küçük olan taneciklerden oluşmaktadır. O yüzden normal optik mikroskop ile görülmemektedirler, çünkü boyutları en fazla ışığın dalga boyu kadardır.

Koloidal parçacıklarının çöktürülmesi ile elde edilen bir çökeleğe jel denir. Sıvı ve katı faz arasında bir faza sahiptir (Kavaz, 2011).

Sulu bir çözücü içerisinde metal bileşiklerini, kendi başlangıç maddelerinin içerisinde dağıtılması sol jel metodundaki en temel özelliktir. Bu yüzden birçok çeşit başlangıç maddeleri bulunmaktadır. Başlangıç maddeleri inorganik ve metal-organik olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Sulu çözeltilerde metal tuzları kullanılarak inorganik maddeler elde edilir. Organik çözücüde metal alkoksitler metal-organik maddeleri ile elde edilir. Bu yol daha ucuzdur ama tepkime kontrolünün az olması dezavantajdır.



Şekil 3.1. Sol-jel kaplama işlem aşamaları (Klein,1988; Jeffrey, 1990)

Sol jel yöntemi ince film kaplamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır (Şekil 3.1.). Sol jel işleminde, gelleşme öncesi akışkan sol veya çözelti herhangi bir yüzey üzerine genel olarak kullanılan püskürtme, döndürme ve daldırma yöntemleriyle kaplanabilmektedir.

Sol jel oluşumu için bir dizi işlem sonucunda ortaya çıkmaktadır. İşlemlerin ilk adımını çözelti oluşturmaktır. Bu adımda çeşitli başlangıç maddeleri ile uygun çözücüler tepkimeye girerek homojen bir çözelti elde etmektedir. Çözelti hazırlanınca sonraki sol jel adımlarıda yaşlandırma, hidroliz, gelleşme, polimerizasyon, yoğunlaşma, yıkama ve şeklindeki işlemlerdir (Evcin,2006).

3.1.4.1. Hidroliz reaksiyonları

Sol jel yönteminde ilk önce saf haldeki başlangıç maddelerinin homojen çözeltileri elde edilmektedir. Alkoksite su eklenmesi ile hidroliz işlemi gerçekleşmektedir.

3.1.4.2. Yoğunlaştırma reaksiyonu

Hidrolize uğrayan malzemeler, yoğunlaştırma tepkimelerinde oksijen ile birbirlerine bağlanmaktadırlar.

3.1.4.3. Jelleşme

Çözeltinin akışkanlığının bir anda yok olup elastik bir katı haline geçmesi olayına jelleşme denir. Jelleşme tepkimesinin hızına ve şekline bağlı olarak gerçekleşmektedir. Bu şekilde mikro yapısı kontrol altına alınabilmektedir. Yoğunlaşma ve hidroliz tepkimelerinin sonucunda jelleşme meydana gelir.

3.1.4.4. Yaşlanma

Sol jel yönteminde jelleşmeden sonra gelen aşama yaşlanmadır. Islak jelin uzun bir süre bekletilmesi ile içerisindeki kimyasalların tepkimeye girerek kararlı hale gelmesi için beklenilen süreye yaşlanma denir.

3.1.4.5. Kurutma

Sol jelin en kritik aşamalarından biri de kurutmadır. Kurutma işleminde olan gözeneklerde bulunan çözücü yok edilmektedir. Kurutma kapları basınçla kontrol edilmektedir. Bu basınçtan dolayı jelde büzülme (shrinkage) meydana gelir.

3.1.4.6. Sinterleme

Ara yüzey enerjisi ile oluşan bir yoğunlaşma işlemine sinterleme denir. Materyalin, gözeneklilik ortadan kalkacak şekilde viskoz akış ve katı buhar fazları arasında yüzey alanı azalması ya da difüzyon ile hareket etmesidir. Jellerde bu alan oldukça büyük olmaktadır. Bu yüzden itici güç düşük sıcaklıklarda bile sinterleme yapmak için yeterli büyüklüğe sahiptir.

3.2. Numunelerin Hazırlanması

3.2.1. Bulk Malzeme Üretimi

3.2.1.1. $Bi_2Sr_2Pr_xCa_{n-1}Cu_nO_x$ (x=0; x=0,1; x=0,2; x=0,3) Tozlarının Hazırlanması

$Bi_2Sr_2Pr_xCa_{n-1}Cu_nO_x$ bileşiğindeki numuneleri hazırlamak için x=0; x=0,1; x=0,2; x=0,3 oranlarında Pr katkılaması yapılarak % 99 saflıktaki $Bi_2(NO_3)_3.5H_2O$, $Sr(NO_3)_2$, Pr_6O_{11}, $CaN_2O_6.4H_2O$, ve $Cu(NO_3)_2.3H_2O$ tozlarının kullanımı ile uygun bir şekilde stokiyometrik oranlarda hassas sayısal terazide tartılıp hazırlanmıştır. Tartımı gerçekleşen bu tozlar ayrı ayrı agat havanlarda iyice karıştırıldı. Her bir katkı için 2 gramlık numuneler hazırlanmıştır. Bileşiği oluşturan tozlar hassas sayısal bir terazide tartıldı. Daha sonra numuneler A(x=0), B(x=0,1), C(x=0,2), D(x=0,3) şeklinde isimlendirildi. Hazırlanan numuneler saf su ve nitrik asitten (HNO_3) oluşan karışımın içinde çözüldü ve bu

karışım karıştırıcıda bir süre ısıtılıp karıştırıldıktan sonra dietilen glikol ($C_4H_{10}O_3$) damlatılıp koyu mavi rengi sağlayana ve jel kıvamı alana dek ısıtılıp buharlaştırma işlemi devam etti. Böylelikle başlangıçtaki toz numunelerin saf ve homojen karışımı elde edildi. İleriki ısıtma süreci esnasında yavaş bir yanma ile birlikte kahverengi bir duman ortaya çıktı. Bu duman oksitlerin varlığından meydana gelmektedir. Bu işlemlerin sonucunda iyi bir toz elde edildi. . Çamur rengi alan numuneler agat havanda her biri en az 30 dk öğütüldü. Daha sonra her bir numunenin tartımı hassas sayısal terazide yapıldı. Tüm numuneler tartım işlemi yapıldıktan sonra kalsinasyon işlemi için silindirik fırına yerleştirildi. Oda sıcaklığından 100 dakika içerisinde 750 °C sıcaklığa çıktı daha sonra 12 saat boyunca 750°C'de bekletildi ve tekrar 100 dakika içerisinde oda sıcaklığına kadar soğutularak silindirik fırında kalsinasyon işlemi tamamlanan numuneler fırından çıkarıldıktan sonra her bir numune ayrı ayrı en az 30 dk agat havanda öğütüldü. Agat havanda öğütülen numuneler bulk malzeme hazırlamak için manuel hidrolik press makinesi ile 4 tonluk basınçla preslenerek peletler haline getirildi. Peletler hazırlandıktan sonra oda sıcaklığından 240 dakika içerisinde 860°C sıcaklığa çıktı 60 saat boyunca 860 °C'de bekletildi daha sonra 100 dakikada 800 °C sıcaklığa düşürüldü ve 12saat 800 °C'de bekletildi ve 100 dakikada oda sıcaklığına kadar soğutularak sinterleme işlemi sonlandırıldı.

3.3. Deneysel Ölçümler

3.3.1. Yoğunluk Ölçümü

Yoğunluk belirlemesi, bir sıvıya batırılan bir cismin görünüşte yerine geçtiği sıvı ağırlığına eşit miktarda ağırlık kaybettiğini ifade eden Arşimet ilkesi (batmazlık yöntemi) vasıtasıyla gerçekleştirilir.



Şekil 3.2. Arşimet yoğunluk.

Bulk (arşimet) yoğunluğunun belirlenmesi: Ölçümler sırasında numune metal bir askı ile sıvı içerisine daldırılır ve ± 0.01 gr hassasiyetteki terazi ile ölçüm yapılır. Yoğunluk ölçümleri esnasında sıvı olarak saf su (yoğunluğu 1 g/cm3) kullanılır.

Numunelerin Yoğunluk ölçümü Arşimed Prensibi ile belirlendi.

$$Bulk\ Yoğunluk = \frac{m_1}{m_2 - m_3} x d_{su}$$

m_1:$Numunenin\ Kuru\ Ağırlığı$

m_2:$Numunenin\ Sıvıdaki\ Ağırlığı$

m_3:$Numunenin\ Askıdaki\ Ağırlığı$

d_{su}:$Suyun$ Özkütlesi

$$Bağıl\ Yoğunluk = \frac{Bulk\ Yoğunluk}{Teorik\ Yoğunluk} x100$$

3.3.2. Faz Analizi X-Işını Kırınımı (XRD)

X-ışınlarının kırınım analizlerinin kullanılma nedeni elde edilen malzemelerin kristal veya amorf yapıda olduğunu, kristal yapıda olan malzemelerden kristal formlarını, kristal yapı değerlerini belirtmek içindir. Kristal formların incelenebilmesi için XRD çok önemli bir yöntemdir. Kristal formda olan malzemeler için keskin bir X-ışını kırınımını vermektedir. X-ışınları gönderilen örnek üzerinden yansıtılmaktadır ve bir dedektör aracılığıyla algılanan bu ışın yumuşak (yazılım) aktarılarak yansıma büyüklüğüne karşı gelen 2θ değerlerine göre grafik çizilmektedir. Yaptığımız tüm çalışmalar süresince X-

ışınları kırınımı diyüzde Rigaku RadB-D MAX II marka bilgisayar kontrollü CuKα (λ=1.5405Å) ışımasına sahip olan ışın kırınımı difraktometre kullanılmıştır. Tarama hızını 2^o/ dakika şeklinde 2θ=2^o'den 60^o'ye kadar alınmıştır. Alınan bu difraktogram sonuçları bilinmekte olan indisleme yöntemleri kullanılarak analiz edilmiştir.

3.3.3. Yapısal Karakterizasyon Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) yüksek voltaj altında hızlandırılan elektronların malzeme yüzeyine çarpıştırılıp yansıması yöntemine dayanmaktadır. Analiz edilecek olan malzemenin yalıtkan ya da iletken olması durumuna göre yüzey Pd-Au veya karbon kaplaması yapılarak elektron demetiyle iletimi sağlayıp örnekle arasında net bir görüntü elde edilebilmektedir (Altın, 2009). Optik mikroskop seramik-cam çalışmaları için sınırlı bir değeri bulunmaktadır. Çünkü bu örneklerde bulunan kristallerin birçoğu bu mikroskobun ayırma gücünün çok üzerinde olmaktadır. Taramalı elektron mikroskobunun görüntüleri üretilen numunelerin uzunlamasına kesilmiş ve parlatılmış kısımlarından örnekler alınarak yapılmıştır. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizleri Jeol Jsm 6400 model elektron mikroskobu ve büyütme boyutu 500 μm olarak seçilip, kullanılarak yapıldı.

3.3.4. Mıknatıslanma-Manyetik Alan Ölçümleri

Üretimini yapmış olduğumuz numuneler için en önemli ve gerekli olan ölçümlerden bir tanesi de manyetik ölçümlerdir. Bütün maddelerin hepsi dışarıdan uygulanmış olan manyetik alana karşı bir tepki vermektedirler. Dışarıdan uygulanmış olan manyetik alan, malzemenin içerisinde bir manyetizasyona sebep olmaktadır. Uygulanan alana karşı her malzemenin kendine has bir manyetizasyona sahip olmaktadır. Bu durumla birlikte tüm malzemelerin uygulanan alana karşı sahip olduğu hassasiyetle ilişkilendirilmektedir. Hangi sıcaklıkta alanın uygulandığı oldukça önem arzetmektedir. Kritik T_c sıcaklığının üstünde ve altında üretilen malzeme farklı özelliklere sahip olmaktadır. Bunun nedeni ise düşük sıcaklık fiziğinde bu kritik sıcaklık T_c değeri faz dönüşümün gerçekleştiği sıcaklık olmaktadır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Giriş

Bu bölümde, Pr katkılı $Bi_2Sr_2Pr_xCa_{n-1}Cu_nO_x$ (x=0; x=0,1; x=0,2; x=0,3 sırasıyla A, B, C, D olarak adlandırılmıştır.) süperiletken malzemelerinin yapısal ve fiziksel özellikleri XRD difraktogramları (X - Işını Kırınımı), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) fotoğrafları, yoğunluk ölçümleri ve M-T manyetik ölçümleri verilerinin analizleri doğrultusunda değerlendirilecektir.

4.2. $Bi_2Sr_2Pr_xCa_{n-1}Cu_nO_x$ Numuneleri Yoğunluk Ölçümü Sonuçları

Çizelge 4.1. A, B, C ve D numunelerinin bağıl yoğunluk ölçüm sonuçları.

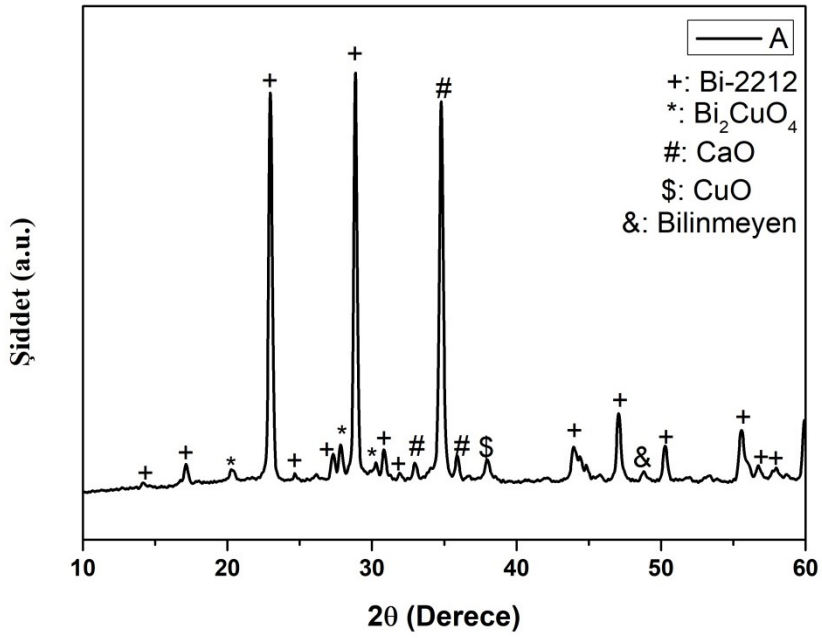
Numune İsmi	Kuru Ölçüm (Etüv)	Askıda Ölçüm (Yaş)	Yoğunluk	Teorik Yoğunluk	% Yoğunluk
A	0,5045	0,3847	4,2073	6,6000	63,7462
B	0,7185	0,5736	4,9537	6,6000	75,0567
C	0,8321	0,6663	5,0138	6,6000	75,9663
D	0,3486	0,2771	4,8708	6,6000	73,7997

Çizelge 4. 1. A, B, C ve D numunelerinin bağıl yoğunluk ölçüm sonuçları Arşimet yoğunluk prensibinden yararlanarak hesaplandı. Çizelge 4.1'de görüldüğü üzere, yeterince yoğun bulk malzeme üretilmemiştir. Bunun sebebinin Pr katkı miktarının az ya da çok olması, sinterleme basıncının az ya da çok gelmiş olması, sinterleme ve kalsinasyon sıcaklık ve süresinin az ya da çok olması bulk malzemenin istenilen yoğunlukta elde edilemediği öngürülebilir. Bu sonuçlar XRD difraktogramları (X - Işını Kırınımı), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) fotoğrafları ile de desteklenmektedir.

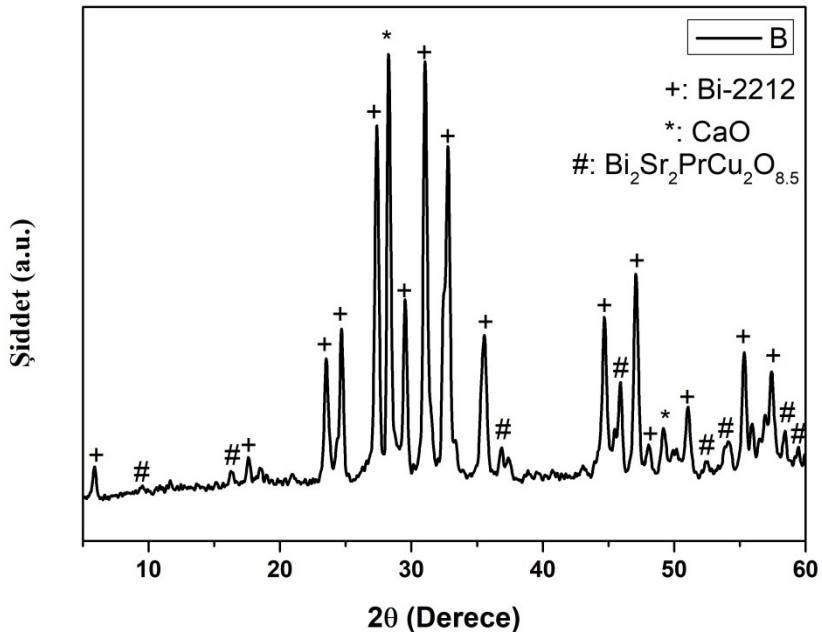
4.3. $Bi_2Sr_2Pr_xCa_{n-1}Cu_nO_x$ Numuneleri X-Işınları Kırınımı Sonuçları (Faz Analizi)

Seramik olan süperiletken malzemelerin kristal yapılarının incelenmesi için X-ışınlarının analizleri çok büyük bir avantaj sağlamaktadır. Üretimi hazırlanan bu numunelerin, çekirdeklenme evresinden başlayarak son kristalleşme evresine kadar var olan bütün kristalleşme işleyişi XRD ile takip edilebilmektedir. Bütün bu analizlerin, işlem süresi basamaklarında numunelerde farklı kristal fazlarının ortaya çıkması, bu ardışıklığın belirginleşmesinde ve

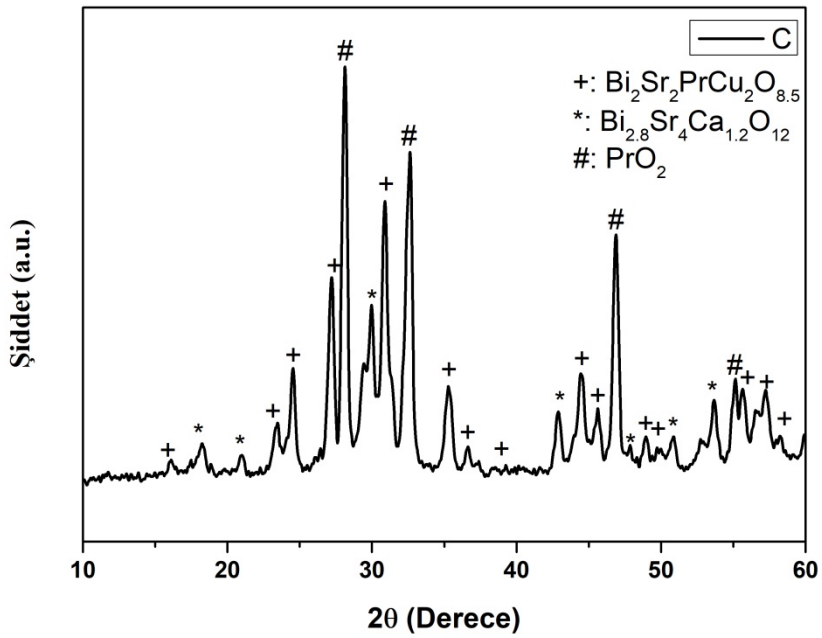
uygun sıcaklık koşullarılarını açıklamakta da büyük faydalar sağlamaktadır. Şekil 4.1'de katkısız Bi-2212 süperiletken örneğinin XRD sonuçları belirtilmiştir.



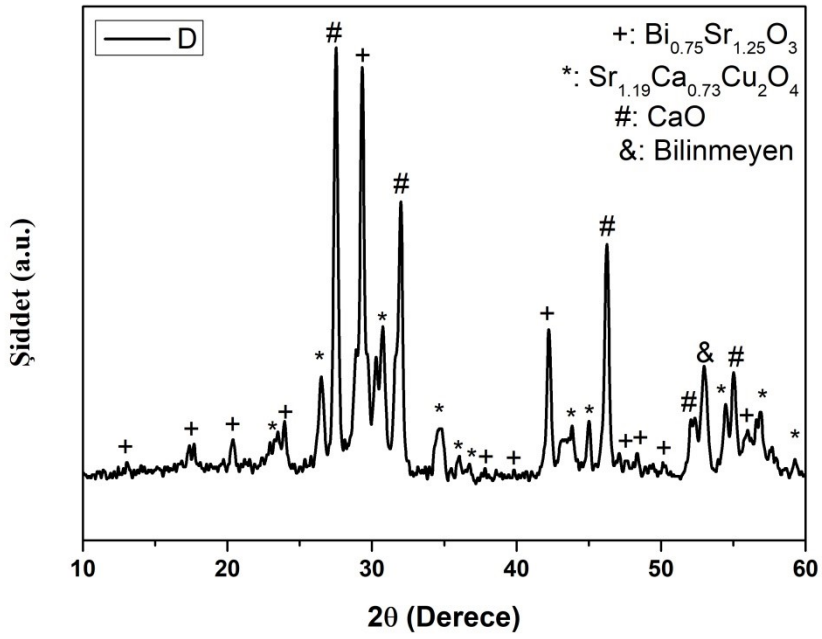
Şekil 4.1. Katkısız Bi-2212 süperiletken numunesine ait XRD sonuçları.



Şekil 4.2. B Numunesine ait XRD sonuçları.



Şekil 4.3. C Numunesine ait XRD sonuçları.



Şekil 4.4. D Numunesine ait XRD sonuçları.

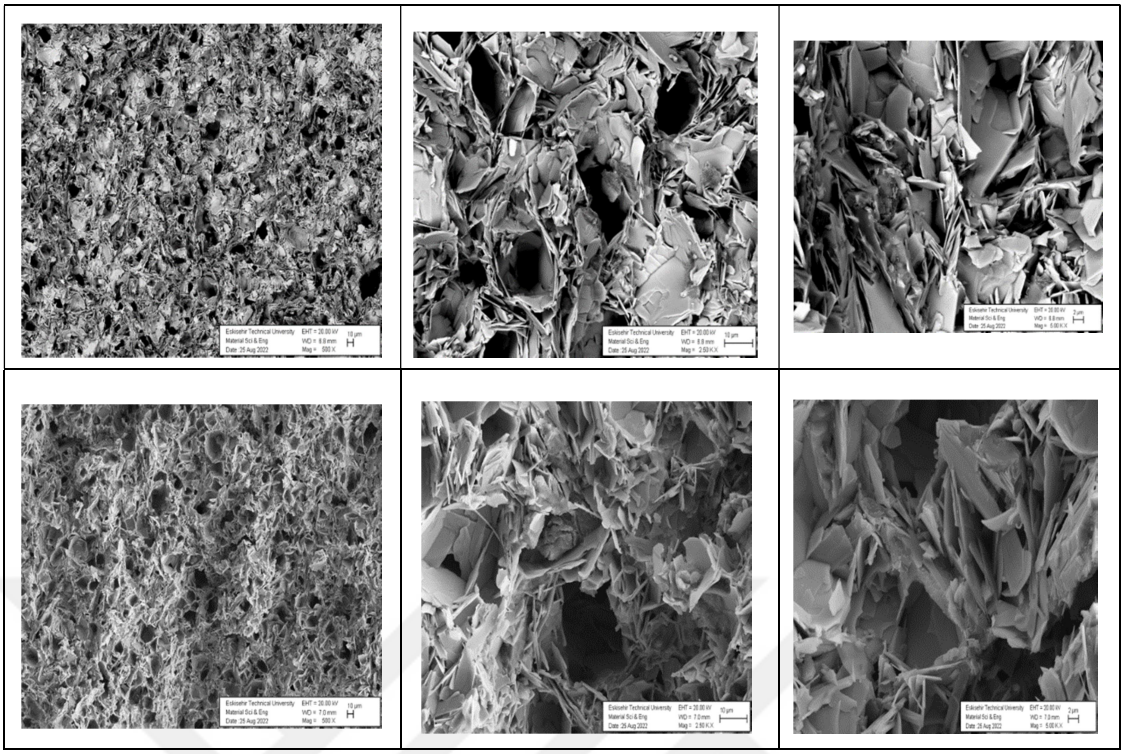
$Bi_2Sr_2Pr_xCa_{n-1}Cu_nO_x$ bileşiğinin oda sıcaklığı ile kaydedilmiş olan A, B, C ve D (x = 0; x= 0.1, x=0.2, x=0.3) numunelerinin X ışınlarının kırınım desenleri şekil 4.1-2-3-4'te de, açık bir şekilde görülmektedir. Şekillerden de anlaşılacağı

üzere A örneğinde (Bi, Pr)-2212 fazı çoğunlukla tek faz olarak elde edilmiş olsa bile B,C, D numunelerinde Pr konsantrasyonunun artmasıyla birlikte çok fazlı bir mevcut durum söz konusu olmuştur. Bu desenlerde (Bi, Pr)-2212 fazları değişik oranlarda mevcuttur. XRD desenlerinden yola çıkarak, bu sonuçlar incelendiğinde herhangi bir safsızlık pikine rastlanılmamaktadır. Katkısız olan örneğin X ışınları kırınım desenleri ile karşılaştırdığımızda safsızlık pikinin ortadan kalkması bize bu ısıl işlem süresinin ve sıcaklığının uygun bir değerde olmadığını ve katkılanan malzemelerin yapıya iyi bir şekilde nüfuz etmediğini göstermektedir. Bu sonuçlar SEM ve M-T görüntüleriyle de desteklenmektedir.

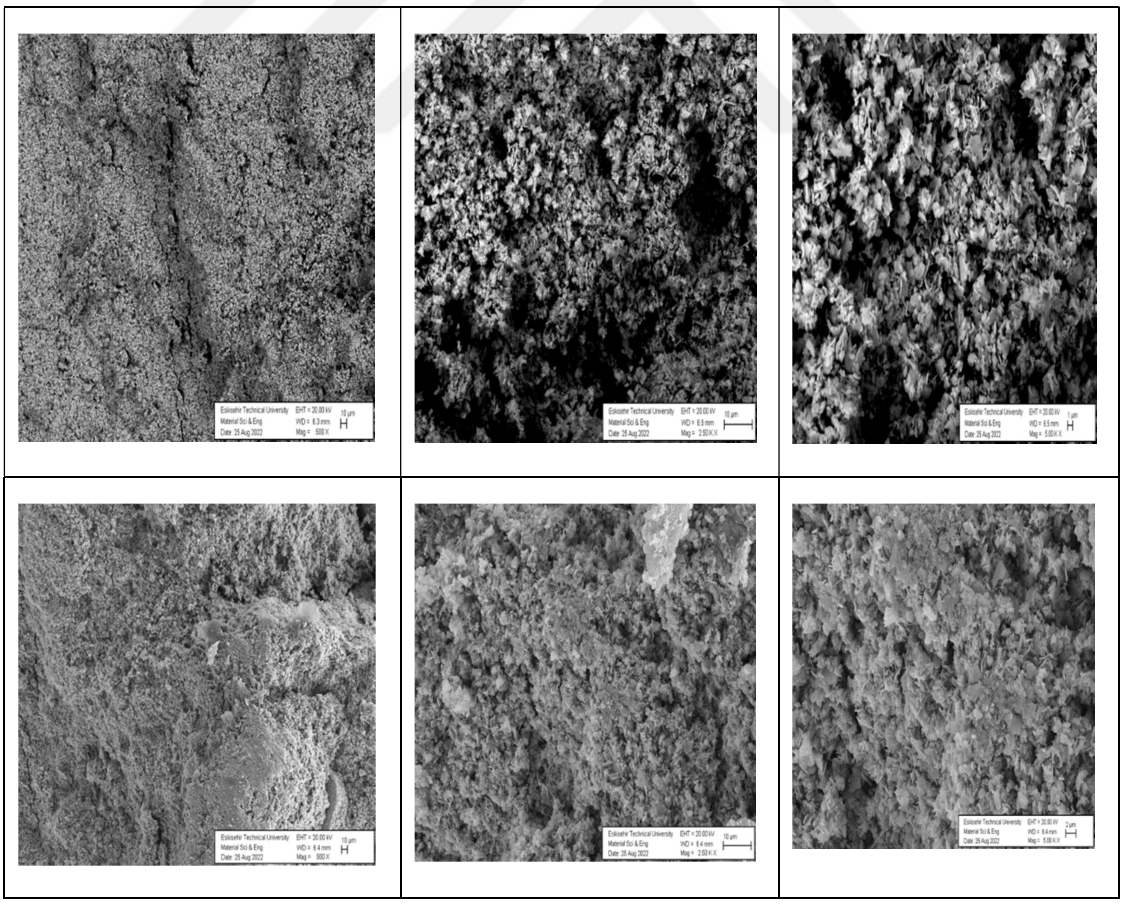
4.4. $Bi_2Sr_2Pr_xCa_{n-1}Cu_nO_x$ Numuneleri Taramalı Elektron Mikroskobu Ölçüm Sonuçları (SEM Analizi)

SEM ölçümleri sonucu ile materyallerde tüm ısıl işlemler esnasında ortaya çıkan atomik yüzdeler, çekirdeklenme, kristal yapıları gibi özelliklerinin değişiklikleri hakkında bilgiler edinmemizi sağlamaktadır. SEM analizleri kısmında, elde edilen üretilen numunelerin, ısıl işlemleri uygulayarak, yapılarında hangi değişikliklere neden olduğu, nasıl bir değişikliklerin meydana geldiğini, ölçümler yapılarak analiz edildi. Katkısız olan BSCCO ve Pr katkısı ile üretilen $Bi_2Sr_2Pr_xCa_{n-1}Cu_nO_x$ süperiletken numunelerin SEM fotoğrafları Şekil 4.5 -8' de görülmektedir. Şekil 4.5-8' deki SEM fotoğrafları yüzeye yakın olan bölgelerin ısıl işlemler sonrası kısımlarına aittir. 1'er cm'lik ölçek 10 μm' yi gösterir tarzda ve 5000 defa büyütülerek analizler gerçekleştirilmiştir.

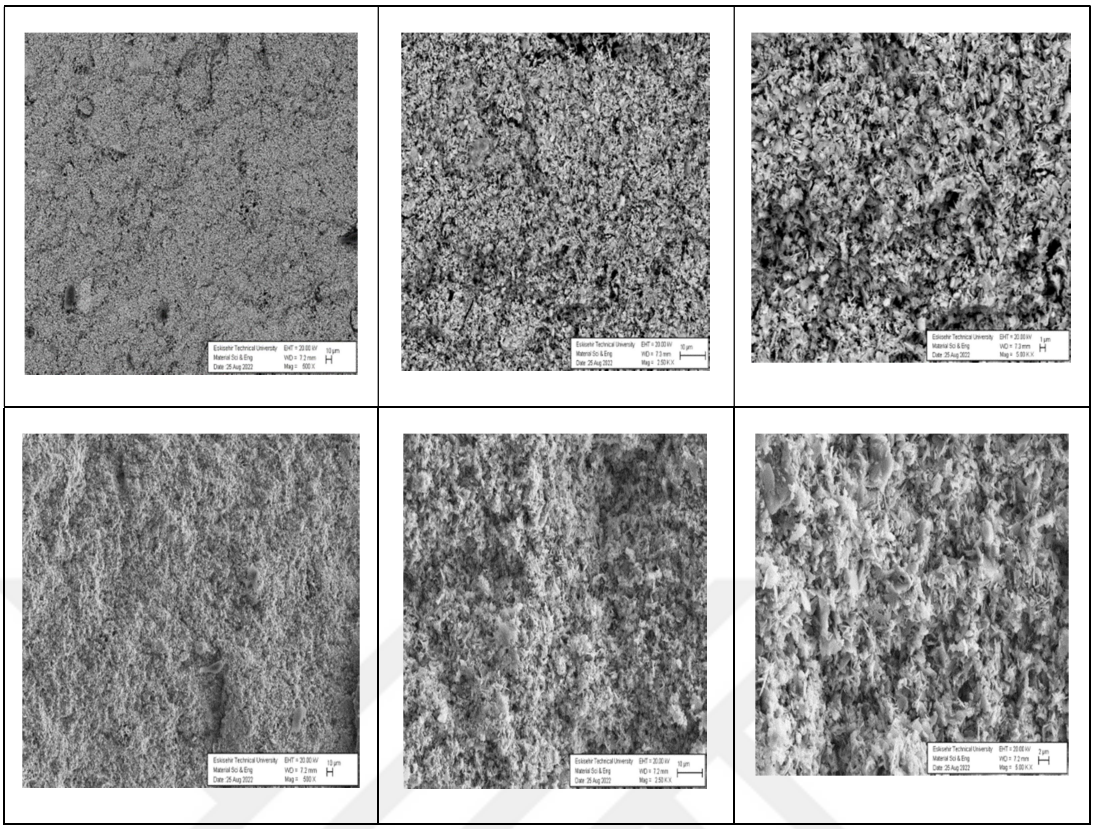
Şekil 4.5'te, katkısız $Bi_2Sr_2Pr_xCa_{n-1}Cu_nO_x$ süperiletken numuneye ait SEM fotoğraflarından bu yapının tabakalı bir şekilde olduğu açıkça görülmektedir. Bu tip tabakalı yapılanma BSCCO sisteminin aslında genel yapısı olmaktadır. Katkısız olan bu örneğin daha yoğun, homojen ve az bir poroziteye sahip olduşu, süperiletkenlik özelliklerinin daha iyi oluşmuş olması ve aynı zamanda iğnemsi bir yapı içermediğide görülmektedir. Katkılı olan numunedeyse homojenliğin bozulmuş olduğu ve bazı tanelerin büyüdüğü ve çok az da olsa iğnemsi bir yapının hakim olduğu görülmektedir.



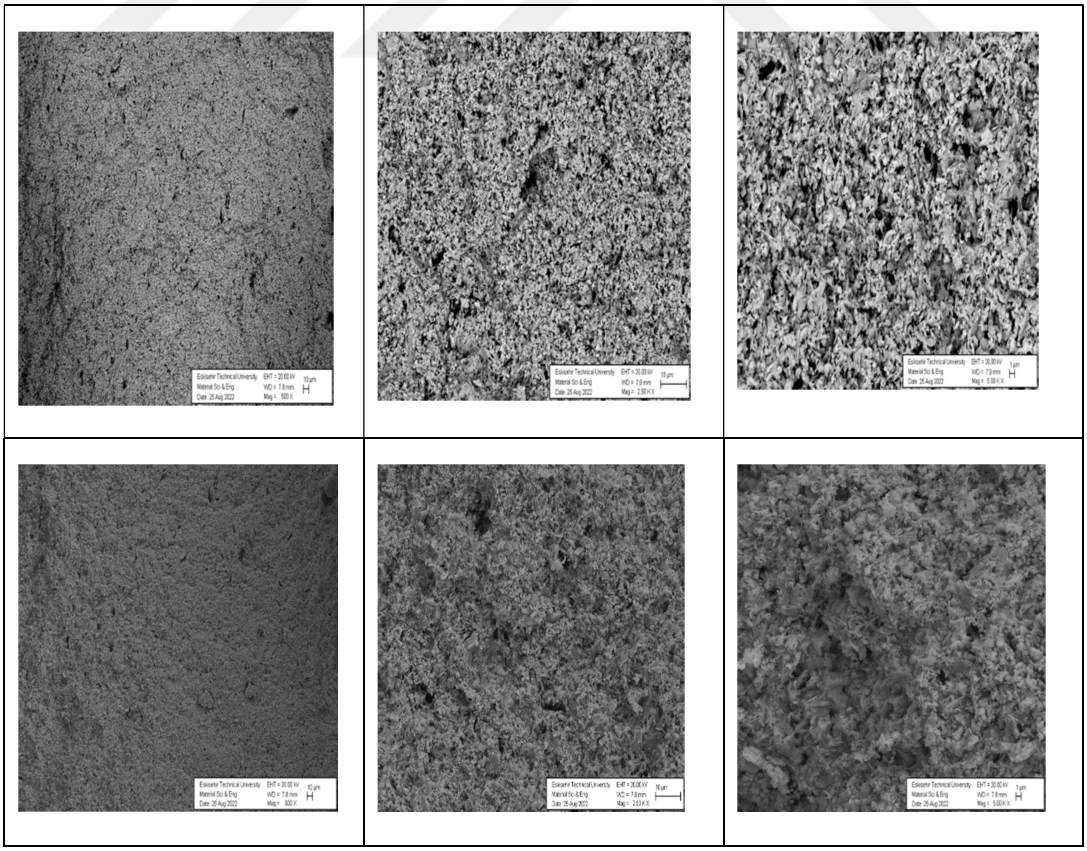
Şekil 4.5.A numunesine ait SEM fotoğrafları (20 kV,X500,X2500,X500 10µm).



Şekil 4.6. B numunesine ait SEM fotoğrafları (20 kV,X500,X2500,X500 10µm).



Şekil 4.7. C numunesine ait SEM fotoğrafları (20 kV,X500,X2500,X500 10µm).



Şekil 4.8. D numunesine ait SEM fotoğrafları (20 kV,X500,X2500,X500 10µm).

SEM fotoğraflarından da görülebileceği gibi ısıl işlemlerden geçmiş olan numuneler amorf form yapısından çok kristalli bir form yapısına dönüşmüştür. A numunesinde kristallerin birbiri ile daha uzak olduğu görülmektedir. Numuneler yaklaşık olarak kristalleşmiş ve amorf yapı ortadan kalkmıştır. Bunun sonucu olarak yaprak tabakalı ve iğnemsi şekilde kristaller oluşmuştur. Numunenin, yaprağa benzer ve tabakalı bir yapıda yığılmış yapıya sahip oldukları görülmektedir ve bu yığılma x-ışını kırınım desenlerinin içinde c-örgü parametresinin çoğalmasıyla desteklenmektedir. Tekrar kristallerin birbirleri arasındaki mesafenin fazla olması ve kristallerin büyüklüğü x-ışını kırınım desenlerinde daha şiddetli piklerin oluşmasına neden olmuştur. Bu mesafenin az olması kristallerin birbiri ile daha yakından iyi temas etmesi ve bunun sonucunda süperiletkenlik parametre değerlerinden kritik sıcaklık değerine olumlu bir etki yarattığı düşünülmektedir.

Pr katkı miktarının arttığı B,C ve D, örneklerinde ise seramik yapının artış eğiliminde olduğu gözlenmektedir. Bunun sonucunda ise homojenlikte ve iğnemsi bir yapı şeklinde olan kristallerin boyutunda azalmanın olduğu görülmektedir. Katkı oranının artmasıyla numunelerin içindeki kristal sınırlarının genişlediği ve birbirlerinden ayrıldığı görülmektedir. Bu durum, katkı oranının artmasıyla birlikte taneciklerin arasındaki bağlantı kısımlarının zayıf kalması (weak links) şeklinde açıklanmaktadır. Bunda ise R-T eğrilerinde geçiş aralıklarının artış göstermesine neden olmaktadır. Buradan bütün sonuçlar XRD ve M-T sonuçları ile desteklenmektedir.

4.5. $Bi_2Sr_2Pr_xCa_{n-1}Cu_nO_x$ Numuneleri Mıknatıslanma ve Manyetik Alan Ölçüm Sonuçları

Pr katkılı numunelere ait olan manyetik histeresis ölçümleri; A, B, C ve D numuneleri için 10 K olmak üzere aynı sıcaklık değerinde sıfır manyetik alanın altında soğutma işlemi yapıldıktan sonra ± 10 kOe dış alanın altında bir değerde yapılmıştır. Bu numunelere ait olan histeresis eğrileri, sıralı bir şekilde, Şekil 4.10-12-14-16' da gösterilmektedir. Yapılan her ölçüm esnasında numuneler süperiletkenlik geçiş sıcaklığının üzerine soğutularak bu şekilde olacak olan bir akının tuzaklanması bu sayede engellenmiştir ve sıfır alan koşulları bütün sıcaklıklardaki ölçümler için sağlanmıştır. Ölçümlerin yapıldığı esnada

numunelerin boyutları hesaplanarak emu/cm^3 türünden, manyetizasyonun uygulanan alan ile beraber nasıl değişim gösterdikleri çizilmiştir. Artış gösteren bu sıcaklık değerleri ile beraber manyetizasyon değerlerinde azalmanın görüldüğü gözlenmiştir. Yüksek sıcaklık süperiletken malzemelerde bu durum genel karakteristik bir özellik olmaktadır. Bütün histeresis eğrilerinde 0-1 T manyetik alan aralığında ölçümler alınarak yapılmıştır.

Diyamanyetik özellik süperiletken malzemelere has olan bir özelliktir. Malzemelerin üzerine uygulanan alan ile beraber yüzey akımları meydana gelmektedir. Yüzey akımlarının oluşması numunenin içerisine manyetik alanın sızmasını engellemektedir. Numunenin içerisine H_{c1}' e kadar uygulanan manyetik alan sızmamaktadır. Uygulanan bu alan artış gösterdikçe belli bir değerden sonra numunenin içerisine sızmaktadır. Bundan sonra da magnetizasyon değeri azalmaya başlayacaktır ve kritik manyetik alan olan H_{c2}' de sıfır olacaktır. Akı profili uygulanan manyetik alan azaltılmaya başladığı andan itibaren akı profili ters dönecektir ve magnetizasyon pozitif yönde değişmektedir. Manyetik alan bu şekilde sıfıra indirildiği anda tuzaklanan akıdan kaynaklı kalıcı bir magnetizasyon oluşmaktadır (Orlando, Delin, 1991). Bu durumdan sonra tersinmeyen bir M-H eğrisi oluşmaktadır. Sıfır alan içerisindeki magnetizasyon değeri ne kadar büyük olursa ise tuzaklanan akım değeri de o kadar büyük olacaktır. Şekil 4.10-12-14-16' da A, B, C ve D numunelerine ait olan T=10 K, sıcaklıktaki M-H eğrileri beraber verilmektedir.

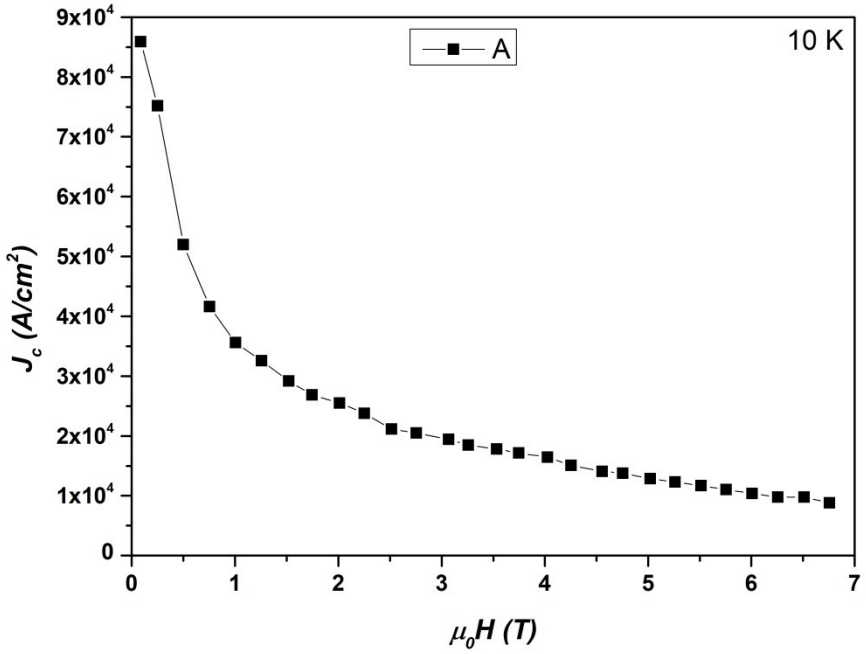
Artış gösteren sıcaklık değerleri ile birlikte histeresis eğrilerinin alan boyutları azalmaktadır. A numunesinin 10 K, sıcaklıkta süperiletkenliğin kaybolmaya başladığı zaman kritik manyetik alan H_{c1} değerlerinde artış gösteren sıcaklık ile beraber gözle görülür bir düşüş olmaktadır. Eğer numunelerin magnetizasyonunun oluşan bu akımdan kaynaklandığını düşünecek olursak, sıcaklığın artması ile termal dalgalanmalara neden olmakta ve Cooper çiftlerinin yoğunluğunun etkilemesine sebep olacaktır. Bu durumda ile M-H eğrisinin içerisinde kalan alanın azalmasına sebep olacaktır. Buradan da açıkça görülmektedir ki, H_{c1} kritik alanından daha büyük olan bir *H* alanının uygulanması ile beraber, akı çizgilerinin numunenin içerisine girmesine neden olacaktır ve bu histeresis eğrilerinde bir daralmanın oluşmasına neden olacaktır. Bütün sıcaklık

değerleri için M-H eğrilerinin de tekrar simetrik olduğu görülmektedir. Histeresis eğrilerinde sıcaklığın artması ile beraber oluşan azalmanın ve bu simetrik olan davranışların nedeni akı çivileme merkezlerinin varlığı olmaktadır. Şekillerden de anlaşılacağı üzere süperiletken alanların hacimlerinin büyüklüğünden kaynaklı ve çivileme merkezlerinin etkilerinden dolayı, 10 K' in altındaki sıcaklık değerlerinde numuneye alan girişi oldukça zor olmaktadır. Ancak 25 K' nin üstündeki sıcaklık değerlerinde alanın önemli bir bölümü süperiletken kısımların azalması ile birlikte numunelerin içerisine girmeye başlar. Böyleolmasının nedeni, numunenin tanecikleri içerisindeki akı çivilemesinin yüksek sıcaklık değerlerinde hızlı bir biçimde azalması ile olmaktadır. Mıknatıslanmanın pozitif ve negatif kısımlardaki büyüklüğünün değişimi yani $\Delta M(H,T) = (M^- - M^+)$ artış gösteren sıcaklık ile beraber daha çok küçülmüştür. Burada M^+ ve M^- sırasıyla, uygulanan H manyetik alanın sabit değerlerinde oluşan mıknatıslanmanın pozitif ve negatif değerlerini göstermektedir. Kritik durum Bean modeline göre, mıknatıslanma ΔM(H, T)'deki burada oluşan fark, süperiletken malzemenin J_c (H, T) kritik akım yoğunluğuyla doğrudan orantılı olmaktadır (Bean, 1947). Kritik akım yoğunluğu (J_c), süperiletkenler için bir içsel parametresi değildir. Yüzey etkileri olmakta olan $Bi_2Sr_2Pr_xCa_{n-1}Cu_nO_x$ gibi bir sistemin içinde malzemenin içerisindeki kritik akımları düşürüp, oluşan bu yüzey akımlarına dikkat etmek gerekmektedir. Kritik durum olan Bean'in durum modeli sistemin içerisindeki çivilenme merkezlerinde oluşan gerilmelerinin bir biçimini göstermektedir. Bu M-H eğrilerini kullanarak kritik akım yoğunluğunu (Jc) Bean Modeli ile hesaplamak oldukça mümkündür.
Numunelere ait olan manyetik kritik akım yoğunluğu denklem 4. 4 ' de verilen

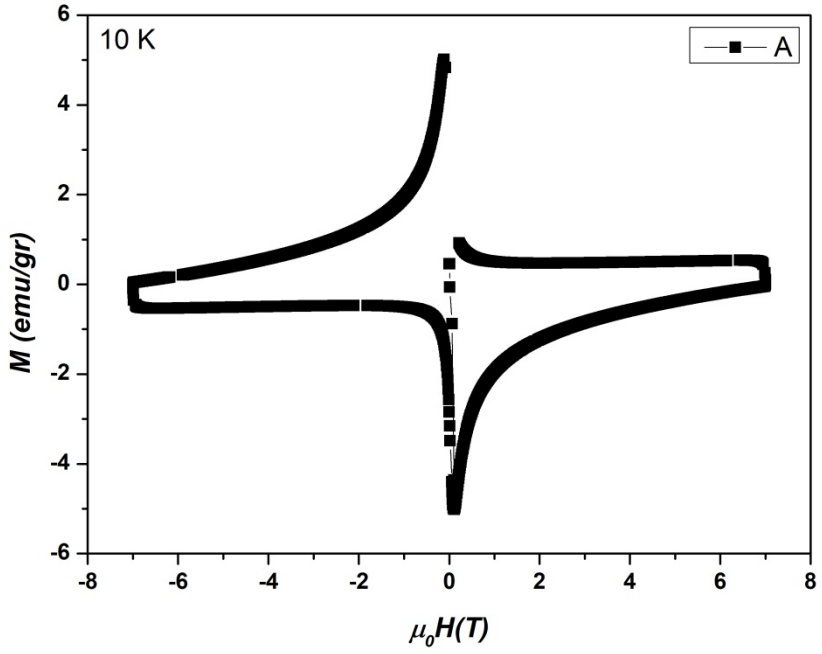
$$J = 30\frac{\Delta_M}{a.(1-a/3b).(axbxc)} \qquad 4.4$$

bu formüle göre hesaplanmıştır. ΔM= M^+ - M^- (M-H eğrisinde M- negatif manyetizasyon, M+ pozitif manyetizasyon' dur.) A, B, C ve D numunelerine ait uygulanan alana bağlı olarak hesaplanmış olan kritik akım yoğunlukları Şekil 4.9' da görülmektedir. Bu hesaplamalar sabit sıcaklık değerleri için yapılmıştır. Şekillerde, kritik akım yoğunluğunun (Jc) değişmesini, alanın bir fonksiyonu olarak göstermektedir. Kritik akım yoğunluğu (Jc) değerleri histeresis eğrilerinin H≠0 olmayan bölgelerinden çıkarılmaktadır. Buna neden olan durum ise,

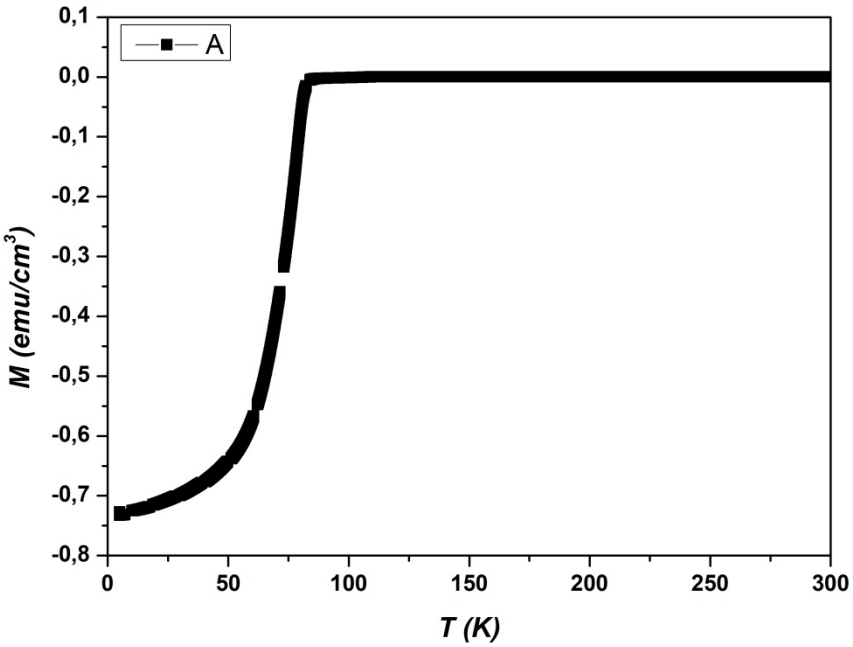
manyetik alan artması ile beraber kritik akım yoğunluğununda belirli bir değerine (*H*) kadar artması ve daha yüksek olan manyetik alanlarda da kritik akım yoğunluğunu azaltmasıdır. Teorik olarakta sabit sıcaklık değerlerinde manyetik alan artması ile beraber kritik akım yoğunluğuda azalmaktadır. Polikristal yapıda taneler arası etkileşimin zayıf olduğu durumunu göz önüne alınacak olursa, belirli bir değere kadar manyetik alanın (*H*) artması taneler arasındaki etkileşimi arttırmış olup ve kritik akım yoğunluğununda artışına neden olacaktır. Bundan kaynaklı eğrilerde, küçük bölgelerde bir yükseliş gözlenebilmektedir ve çok daha yüksek sıcaklıklarda da yükselişin olduğu manyetik alan değeri bundan kaynaklı azalma göstermektedir. Bununla birlikte, katkılama yaptığımız iyon, süperiletken olmayan bir birim hücre oluşturabilir. Süperiletken özelliği olmayan bu hücre, manyetik alanı tutucu "çivileme" merkezi oluşturarak kritik akım yoğunluğunun yükselmesine sebep olabilir. Belirli olan bir manyetik alan değerine kadar "çivileme" merkezi olacak şekilde davranan bu hücre kritik akım yoğunluğuna fazladan katkı sağlamaktadır. Daha yüksek olan bölgelerde ise bu çivilemenin etkisi, manyetik alan tarafından oluşturulan akı sürükleme kuvvetinden küçük olduğundan dolayı çivileme merkezi kaybolacaktır. Belirli bir değerin üzerindeki manyetik alanlarda ise diğer taraftan, taneler arası etkileşim azalacak olmakta ve dolayısıyla kritik akım yoğunluğu azalmış olacaktır. Sıcaklığın artması ile beraber taneler arası etkileşimi arttıran manyetik alan aralığıda azalmaktadır. Bütün bu nedenlerden kaynaklanan kritik akım yoğunluğu (Jc*)* değerleri histeresis eğrilerinin $H \neq 0$ olmayan bölgelerinden hesaplanmıştır.



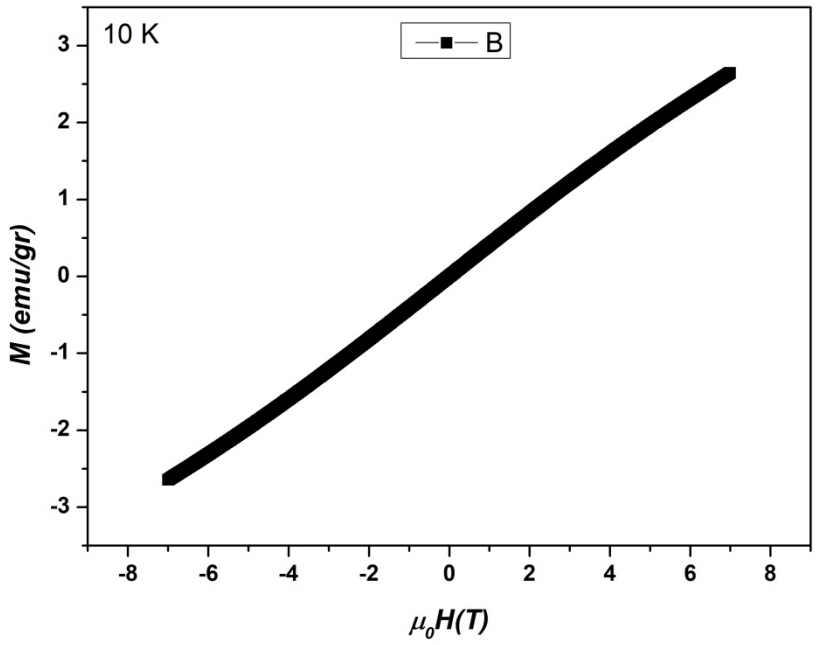
Şekil 4.9. A numunesine ait kritik akım yoğunluğu-sıcaklık grafiği.



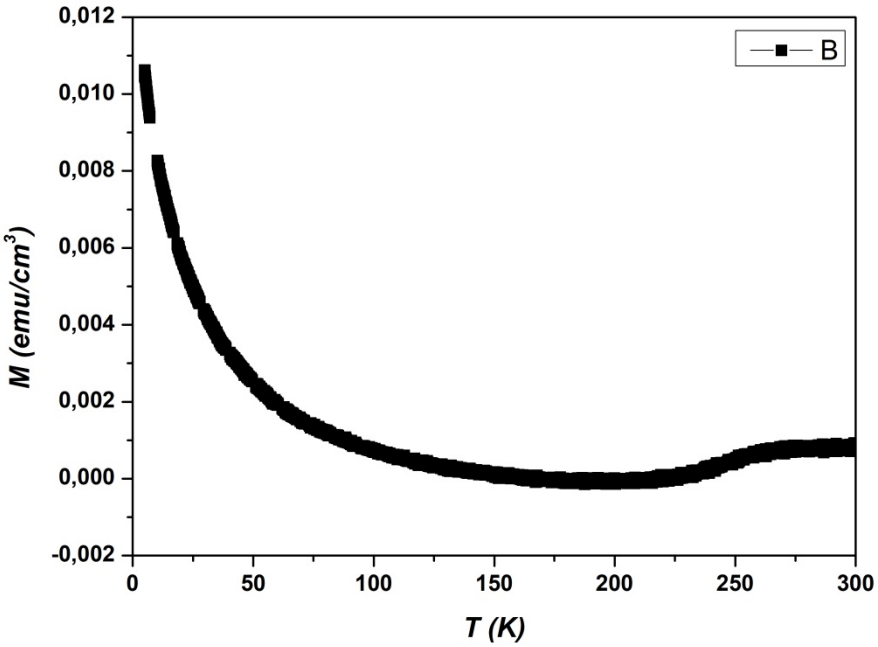
Şekil 4.10. A numunesine ait histeresiz eğrisi.



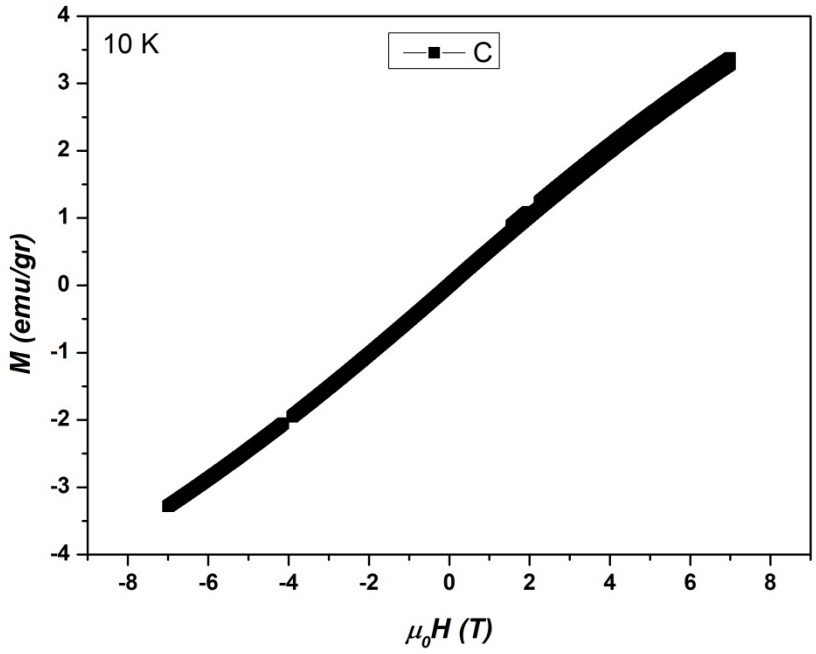
Şekil 4.11. A numunesine ait manyetik alan-sıcaklık grafiği.



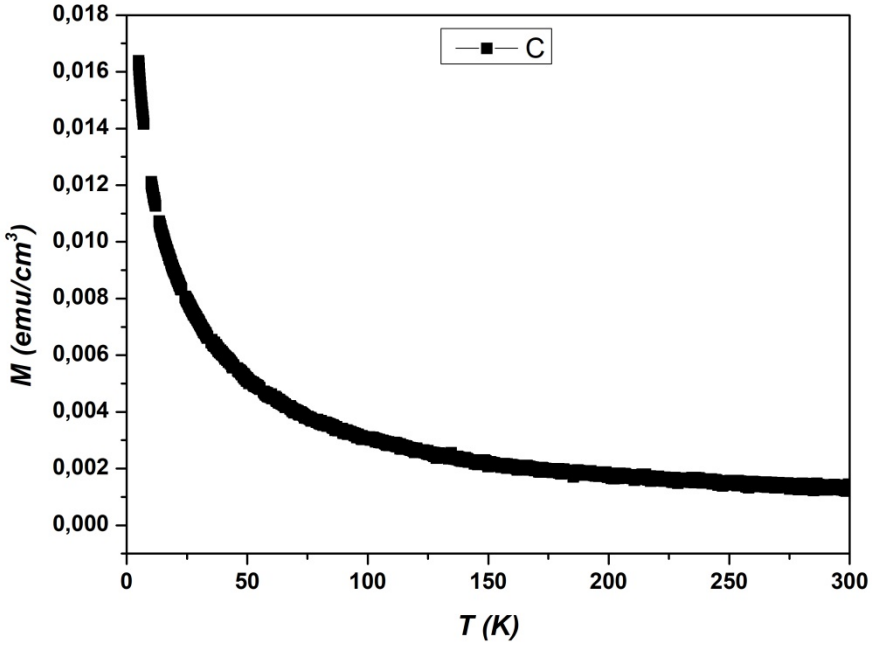
Şekil 4.12. B numunesine ait histeresiz eğrisi



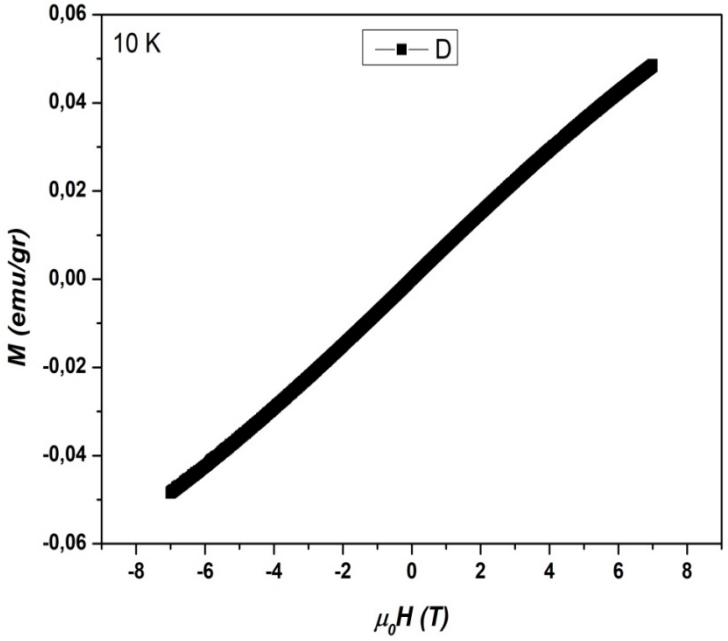
Şekil 4.13. B örneğine ait manyetik alan-sıcaklık grafiği.



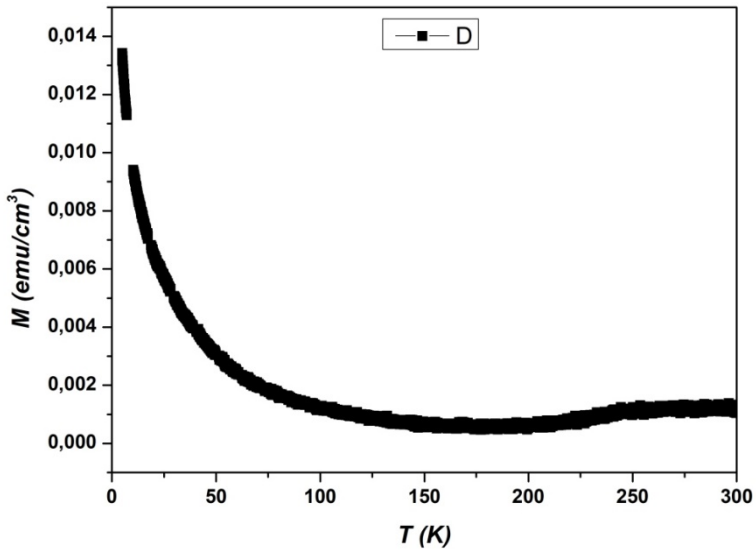
Şekil 4.14. C numunesine ait histeresiz eğrisi



Şekil 4.15. C numunesine ait manyetik alan-sıcaklık grafiği.



Şekil 4.16. D numunesine ait histeresiz eğrisi



Şekil 4.17. D örneğine ait manyetik alan-sıcaklık grafiği.

Grafiklerden de anlaşılacağı üzere, kritik akım değerleri artış gösteren sıcaklık ve alan değerleriyle beraber azaldığı görülmektedir. Bütün numuneler için T=10K'deki kritik akım yoğunluğu (Jc) değerlerinin uygulanan alana bağımlılığı Şekil 4.9' da gösterilmiş olup bu grafik incelendi zaman kritik akım yoğunluğu (Jc), manyetik alan (H) davranışında herhangi bir anormal bir durum gözlenmemiştir. Ayrıca katkılama miktarı ve manyetik alan artmasıyla birlikte kritik akım yoğunluklarında azalmalar meydana gelmiştir. T=10K' deki en yüksek Jc değeri 0 Tesla için 8,5x 10^4 A/cm^2 ve 7 Tesla için 8,7x10^3 A/$cm^{2'}$ dir.10 K' nin üstünde olan sıcaklık değerlerinde zayıf olan manyetik alan bağımlılığına karşın yüksek değerli olan kritik akım yoğunluğu, Jc olarak hesaplanmıştır. Buradan örnekle malzeme yüzeyinde çivileme merkezlerinin manyetizasyon eğrisi varlığını gösterecek bir şekilde (loop) döngü olarak şekillenmektedir. Yüksek sıcaklık süperiletken malzemelerde, süperiletken olmayan safsızlık fazlarının akı çivileme yapısında yüksek oranda belirgin olduğu, iyi bir şekilde bilinmektedir. Sonuç olarak, daha yüksek olan bir kritik akım yoğunluğu Jc değeri, küçük miktardaki süperiletken olmayan safsızlığa sahip olan bir durumda oluşmaktadır. Sistem içerisindeki çivileme tesirinin düşük sıcaklıklarda daha şiddetli olduğu sonucuna varılabilir.

Sıcaklık bağımlılığı manyetizasyonun hem alan soğutmalı hem de sıfır alan soğutmalı olacak şekilde bütün numuneler için 50 Oe dış alan altında bir sıcaklık olarak 0-100K aralığında gerçekleştirilmiştir. Tahmin edildiği gibi numunelerin başlangıç kritik sıcaklık (Tc.,başlangıç) değerlerinin üzerinde uygulanan alanla beraber ve daha sonra numuneleri sıcaklığını düşürerek elde edilen sonuçlarla birlikte numunelerin süperiletken niteliklerini ortadan kaldırdığını gösteriyor. Bu ölçümlerden elde edilen Tc.,başlangıç sırası ile sonuçlar A numunesi için kritik geçiş sıcaklığı 83 K, B,C,D numuneleri için kritik geçiş sıcaklığı süperiletkenlik gözlenmediği için yoktur. Tüm numuneler için bulunan elde edilen grafikler mevcuttur. Bu ölçümlerden elde edilen sonuçlardan örnekle bu numunelerin diyamanyetik doyuma düşük sıcaklıklarda geçtiğini ve kritik başlangıç sıcaklık (Tc.,başlangıç) değerlerinin altında diamanyetik duruma geçtiğini ve grafiklerden de görebiliriz. Numunelerin karekteristik özelliğinden bu durumun gerçekleştiğini ve taneciklerin doğasıyla beraber ikincil fazların varlığından kaynaklarak oluştuğunu görmüş olup bu durumun sebebi olarakta zayıf olan Josepson bağlantılarından kaynaklı olduğu düşünülebilinir.

5. SONUÇ

BSCCO kompleks yapısında $Bi_2Sr_2Pr_xCa_{n-1}Cu_nO_x$ (x=0, 0.1, 0.2 ve 0.3) bileşik kompozisyonu sol-jel yöntemi kullanılarak, 1 saat 800°C değerinde sıcaklıkta bekletildikten sonra 5°C/dak. hızla 860° C'ye sıcaklığına çıkarılıp 60 saat boyunca bekletildi. Bundan sonra 800°C sıcaklığa tekrardan soğutularak 12 saat süresince bekletildi. Bu işlemler bittikten sonra 800 ºC sıcaklıkta iken fırından çıkartıldı. Bu işlemlerden sonra elde edilen süperiletken malzemelerin analizi için yoğunluk ölçümleri, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ölçümleri, kritik akım yoğunluğu J_c, XRD desenleri, M-T manyetik ölçümleri, histeresiz eğrileri verilerinin analizleri yapıldı.

BSCCO kompleks yapısında $Bi_2Sr_2Pr_xCa_{n-1}Cu_nO_x$ (x=0, 0.1, 0.2 ve 0.3) bileşik kompozisyonu sol-jel yöntemini kullanarak, yoğunluk ölçümü arşimed prensibi kullanılarak hesaplanmıştır. Yapılan ölçüm sonucunda katkılamanın fazla olması, malzemenin karıştırılması, sinterleme basıncının az veya çok gelmiş olması, sinterleme sıcaklığının düşük ya da yüksek olması, kalsinasyon ve sinterleme sürelerinin az veya çok olması şeklinde malzemenin istenilen yoğunlukta elde edilmediği öngürülebilir.

Bu tez kapsamında Praseodimyum (Pr) katkılı olan kompozisyonlara ait XRD desenlerinin analizi yapıldı ve yapılan bu Pr katkısının kristalleşme üstüne olan tesirleri araştırıldı. Katkısız olan numunede yüksek sıcaklık fazına rastlanılmıştır. Katkısız $Bi_2Sr_2Pr_xCa_{n-1}Cu_nO_x$ numunelerinde safsızlık fazı neredeyse yok denecek kadar az miktardadır. Pr katkılı $Bi_2Sr_2Pr_xCa_{n-1}Cu_nO_x$ bileşik kompozisyonunda A(x=0), B(x=0,1), C(x=0,2) ve D(x=0,3) numuneleri için de yüksek sıcaklık fazı hemen hemen tek faz olarak elde edilememiştir. Fakat artan Pr katkı miktarıyla birlikte, yüksek sıcaklık fazının yanında düşük olan sıcaklık fazına da rastlanılmamıştır. 185 saat boyunca sinterlenen bu numunelerde herhangi bir safsızlık pikene rastlanılmamıştır. Sinterlenen numunelerin XRD sonuçlarından, c- ekseniyle beraber a- eksenin de azalmış olduğunu görmekteyiz. Buradan da çok fazlı ve karmaşık bir yapıya doğru olan bir geçiş görülmektedir. Sonuç olarak, XRD analiz sonuçlarına bakarak Pr katkısıyla beraber belirli bir katkılama seviyesine kadar yüksek sıcaklık fazının sistemdeki varlığını

sürdürdüğü arttırılan katkı oranıyla beraber yerini düşük sıcaklık fazına (2212) kaldığı söylenebilir. Artan bu ısıl işlem süresinin sistemi olumsuz etkileyip sistemdeki yüksek sıcaklık fazından düşük sıcaklık fazına geçişini hızlandırmış olabileceğini söyleyebiliriz. En elverişli olan ısıl işlem süresi 185 saat civarında olmaktadır. Bu SEM sonuçları ile desteklenmektedir.

$Bi_2Sr_2Pr_xCa_{n-1}Cu_nO_x$ bileşik kompozisyonunda A(x=0), B(x=0,1), C(x=0,2) ve D(x=0,3) belirtilen oranlardaki Pr katkı miktarları x değerlerinin artmasıyla ile birlikte mikro yapı üzerinde olumsuz etkileri olduğunu göstermiştir. Özellikle x=0, 0.1, 0.2 ve 0.3 olan katkı oranında Pr katkısı için çok farklı bir şekilde bir değişiklik oluşmamıştır. Katkısız $Bi_2Sr_2Pr_xCa_{n-1}Cu_nO_x$ ve katkılı süperiletken örneklerine ait verilen SEM fotoğraflarından da görüleceği üzere tabakalı şekilde bir yapının olduğu görülmektedir. Katkısız olan numune, çok az miktarda poroziteye sahip yapraksı yapıya sahip ve daha homojendir. Katkılı süperiletken bileşke kompozisyonunda iğnemsi bir yapının oluştuğu, bazı tanelerin büyüdüğü ve homojenliğinin bozulduğu görülmektedir. Ayrıca, katkılı olan süperiletkende tanelerin birbirlerinden kopmuş olduğu ve porozitenin arttıdığıda görülmektedir. Bunun sonucu olarak, Pr katkılanmasının artması ile beraber bu numunenin süperiletken özeklliklerin daha fazla bozulacağı görünmektedir. Ayrıca ısıl işlem görmüş olan bu numunelerin iğnemsi bir yapılarının sistemde varlığının olduğu göze çarpmaktadır. Bu yüzden arttırılan sinterleme süresinin faz oluşmasını olumsuz yönde etkilemiş olan bir durum olabileceği öngörülmektedir.

860 ^oC'de sinterlenen numunelerin alınganlık ölçümleri A.C. 40, 60 ve 80 A/m alan ve 375Hz olan frekansın altında 10-300K sıcaklık aralığında yapıldı. Yapılan ölçüm sonuçlarına göre elde edilen süperiletkenlik (Tc_{onset}) geçiş sıcaklığı, sıcaklık direnç ölçümleri değerlerinden 6-8 K daha düşük bir değerde olmaktadır. Bu durumun olmasının nedeni, numuneler içerisinde süperiletken olan taneciklerin arasında süperiletken özellikleri olmayan fazların, taneciklerin arasındaki (boşlukların) porozitenin fazla olmasından kaynaklı olan zayıf bağlardan kaynaklanabileceği veya düşük katkılı olan fazlar yüzünden ortaya çıkmaktadır. Manyetik alan, numunelerin içerisinde bağların zayıf olduğu sınırların içerisinden girmeye başlayarak ve bununla birlikte sonuç olarakta

süperiletkenlik özellikleri olumsuz bir şekilde etkilemektedir. Numunelerin hepsinde tanecik arası süperiletken özelliklerin olacağı süperiletkenliğe geçiş sıcaklığı çok düşük olmaktadır. Geniş bir sıcaklık farkı (ΔT) aralığında taneciğin içerisinin süperiletken olması ile beraber bu durum tamamlanmıştır. Bu durumdan yola çıkarak numunelerimizde tanecikler arası olan temasın çok zayıf olduğunu, taneciklerin arasındaki (boşlukların) porozitenin fazla olmuş olduğunu göstermektedir. Buda, numunelerimizi hazırladığımız aşamada uygulamış olduğumuz basıncın düşük olmasından kaynaklanabilir. Bu düşük basınç taneciklerin arasında olan boşlukların oluşmasına neden olmuş olabilir. Numunelerin hiçbirinde soğurma piki tanecik için gözlenmemiştir. Ancak tanecik içi kritik manyetik alan değerlerinin yüksek olduğu yerlerde,soğurma piki gözlenebilir (Nikolo ve ark., 1989). Bu tez kapsamındaki örnekler de bu duruma uymaktadır.

$Bi_2Sr_2Pr_xCa_{n-1}Cu_nO_x$ hazırlanan bileşiğin bu kompozisyonunda hazırlanan 25^o K sıcaklıkta yapılan bu manyetik ölçümlerde uygulanmış olan manyetik alan $\pm$5000 Oe'dir. Bu ölçümlerin sonucunda $Bi_2Sr_2Pr_xCa_{n-1}Cu_nO_x$ numunesine ait uygulanmış olan manyetik alan ile birlikte histeresis eğrilerindeki davranışlarının nasıl değiştiğini belirten detaylı olan bilgiler elde edilmiştir. Uygulanan bu $\pm$5000 Oe manyetik alanda sıfır alan soğutmalı olarak histeresis eğrileri elde edildi. Histerisis eğrilerinden de açıkça görüldüğü üzere, histeresiz eğrilerinin alan boyutları artmış olan sıcaklık değerleri ile beraber azalmaktadır. Bununla beraber 3000-5000 Oe arası uygulanmış olan H manyetik alanında Manyetizasyonun alan bağımlılığının fazlasıyla zayıf olduğu görüldü. Histeresisin bu eğrilerinden de açıkça görüldüğü üzere, H_c kritik manyetik alandan daha bir büyük olan H manyetik alanının uygulanması numunenin içerisine akı çizgilerinin girmesine neden olmaktadır ve bununla beraber var olan histeresis eğrilerinin boyutlarında belirgin bir şekilde daralma meydana getirdiği sonucuna varıldı. Kritik akım yoğunluğunu (J_c) hesaplayabilmek içinde kritik durum Bean modelinden faydalanıldı. Bu kritik durum modelinde ΔM'in önemi oldukça fazladır. Yapılan bu hesaplamaların sonucu ile birlikte elde edilen bu verilerden çizilen tüm eğriler gösterdi ki artış gösteren sıcaklık değeri ile beraber J_c kritik akımın yoğunluğu azalmaktadır. Jc 'nin kritik akım yoğunluğunun, güçlü olan sıcaklık bağımlılığının

sistem içerisindeki akı hareketlenmelerinin ısıl işlemlerle ilişkili olduğu düşünülmektedir. $Bi_2Sr_2Pr_xCa_{n-1}Cu_nO_x$ sisteminin bu akı için çivilenmesi önemi fazlaca olan bir etkendir. Bununla birlikte, süperiletken malzeme içerisindeki bu kusurların tamamı kritik akım yoğunluğu Jc ile ilgilidir ve yüksek Jc kritik akım yoğunluğu değeri malzemelerin içerisindeki yüksek akı çivilenmesinin varlığı olan durumu göstermektedir. Buradan da bu sistemdeki çivileme etkisinin düşük olan sıcaklık değerlerinde daha güçlü olduğu sonucunu varabiliriz.

KAYNAKÇA

Akımıtsu, J., 2001, Symposium on Transition Metal Oxides, Sendai.

Asada, Y., Maeda, H., Ve Ogava, K., 1988, Jpn. J. Appl. Phys. 27 L665.

A. Tampieri, G. Celotti, S. Lesca, G. Bezzi, T.M.G. La Torretta, G. Magnani, Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O (2223) superconductor prepared by improved sol-jel technique, *Journal of the European Ceramic Society*, 20(2000) 119-126.

Bardeen, J., Cooper, L. N., ve Schrıeffer, J. R., 1957. Phys. Rev. 108 1175.

Bednorz, J.G. ve Muller, K.A., 1986, Z. Phys. B64 (2):189–193.

Bonsal, N. P., 1992. J. Appl. Phys. 68(3).

Chen, F. H., ve Koo, H. S., 1991. Appl. Phys. Lett., 59 (6), 637.

Davydov, A. S. ve Ermakov, V. N., 1990, Supercond. Sci. Technol. 3, 315.

Gao, X. H., 1994. PhysIca C 229, 124.

Gencer, A.,2009. Süperiletkenlik Kış Okulu Ders Notları. 12,194.

Gupta, R. P., 1990. Physıca C, 171.

Goldfarb, R.B. (1987). Ieee. Trans. Mag. 21, 332.

Goldfarb, R.B. Clark, A.F., (1958). IEEE Trans. Magn., 21,232.

Gündoğmuş, H. (2018). İkinci Tip BSCCO Süper İletkenlerine Y (İtriyum) Katkılamasının Etkileri, Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 8(2): 99-105.

Ağıl, H. (2020). Niyobyum İlavesinin (Bi, Pb)-2223 Bulk Süper iletken Sistemine Etkisi Üzerine Bir Araştırma, Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, GÜFBED/GUSTIJ 10 (4): 1188-1194.

Hesam Fallah-Arania, , Saeid Baghshahia, Arman Sedghia, Daniela Stornaiuolob, Francesco Tafurib, Davide Massarottib, Nastaran Riahi-Noorid, (2018). The influence of heat treatment on the microstructure, flux pinning and magnetic properties of bulk BSCCO samples prepared by sol-jel route, Ceramics International Volume 44, *Issue* 5, Pages 5209-5218.

http/:www.istec.or.jp [Erişim Tarihi:04.03.2021].

Huazhe Yang, Xiaoming Yua, Yang Ji, Yang Qi, (2012). Surface treatment of nickel substrate for the preparation of BSCCO film through sol–gel method, Applied Surface Science 258 4852–4856.

Jeffrey B.C., George, W., (1990). Scherer Sol-jel Science: The Physics and Chemistry of Sol-jel Processing, Gulf Professional Publishing, s. 908.

Omes, H. K., (1911). LeIden Comm. 120b, 122b, 124c.

Özkurt, B., Özçelik, B., (2009). Journal of Low Temperature Physics, Vol. 156:22-29.

Kanaı, T., Kamo, T. Ve Matsuta S., (1989). Jpn. J. of Appl. Phys. L2188.

Klein L.C., (1988). Sol-jel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics, and Specialty Shapes, William Andrew, s.407.

Kım, C. J., (1992). Fund. PropertIes and Novel MaterIals ProcessIng, s. 169, 333.

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

L. F. Admaıaı, P. Grange, B. Delmon, M. Cassart, J. P. Issı, (1994). Synthesis of bulk and film YBa2Cu307_x high-temperature superconductor by the sol-jel method, Journal Of Materıals Scıence 29 5817-5825.

M. Arshad, A. H. Qureshi, K. Masud ve N. K. Qazi, (2007). Productıon Of Bscco Bulk Hıgh Tc Superconductors By Sol–Gel Method And Theır Characterızatıon By Ftır And Xrd Technıques, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 89 2, 595–600.

Maeda, H., ve Tanaka, Y., (1988). Jpn. J. Appl. Phys. Lett. 4, L209.

Maeda, A., ve Mase, M., (1990). Phys. Rev. B 41, 6418.

Meı, Y., ve Green, S. M., (1988). Appl. Phys. 64 (12), 6795.

Meıssner, W., ve Ochsenfeld, R., (1933). Naturwısschaften, 21787.

Halim S.A., Khawaldeh, S.A., Mohamed, S.B., Azhan H., (1999). Superconducting properties of Bi2ÿxPbxSr2Ca2Cu3Oy system derived via sol-jel and solid state routes, Materials Chemistry and Physics 61 251-259.

Sato, R., ve Komatsu, T., (1993). J. Non-Cryst. SolIds, (1993). 152, 150. Non-CrystallIne SolIds, 152, (1995). J. Non-Cryst. SolIds, 181, 64.

Sheng, Z. Z. ve Hermann, A. M., (1987). Appl. Phys. Lett. 51, 1854−1856.

Stewart, G. R., (1984). Rev. Mod. Phys. 58, 755.

Subramanıan, M. A., (1988). Physıca C, 153, 608.

Takeı, H., ve Koıke, M., (1989). Jpn. J. Appl. Phys., 28 L 1193.

Tanaka, Y., Hasebe, T., Yanagiya, T.ve Maeda, H., (1991). Japan. J. Appl. Phys. 31, L21.

Tarascon, M. J., ve Le Page, Y., (1988). Phys. Rev. B 37, 1988. Phys. Rev. B 38.

Sei, T. Okano, T. and Tsuchiya, T., (1992).High temperature superconducting BSCCO thin film from sol-jel process and properties, Journal of Non-Crystalline. Solids 147,148 711-714.

Zheng, H., (1991). Phys. Rev. B 43, 3048.

Zheng, H., ve Colby, M. W., (1991). J. Non-Cryst. SolIds, 127, 143.

Zhu, W., (1991). Matt. Lett., 12, 191.

Xiaoming Yua, Huazhe Yang, Yang Qi, (2011). The preparation of c-axis epitaxial Bi-2212 films on STO(1 0 0) by sol–gel method, Applied Surface Science Volume 258, *Issue* 1, 15 October, Pages 38-43.

Xiaoqin Liua, Gaoyang Zhaoa, Li Leib, Xinxiong Fanga , Jiqiang Jiaa, (2018). High efficiency preparation of Bi2Sr2CaCu2O8+δ superconducting thin films by an acetate based Sol-jel process, Materials Chemistry and Physics Volume 216, 1 Pages 153-157.

Xingming Zhao, Dongxu Wang, Tianlin Wang, Songchol Hong, Lili Jiang, Yuxiang Dai, ve Yang Qi, (2020). Preparation of Bi2Sr2CaCu2O8+d(Bi2212) superconductor by Pechini sol–gel method: thermal decomposition and phase formation kinetics of the precursors, J Mater Sci: Mater Electron 31:19997–20008.

Xingming Zhao, Tianlin Wang, Songchol Hong, Dalu Sun, Nan Wang, Guksong Chaec ve Yang Qi, (2019). Superconducting properties and non-isothermal crystallization kinetics of a Bi2Sr2CaCu2O8+d (Bi2212) superconductor prepared by the Pechini sol–gel method, RSC Adv., 9, 35280.

Wang, M., ve Xıong, G., (1993). Physıca C 210, 413.

Wu, M. K., ve Ashburn, J. R., (1987). Phys. Rev. Letters.

Wong-Ng, W., ve Chıang, C. K., (1990). Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 169, 123, 1992. Ceram. Bull., 1261.

Wong-Ng, W., ve Freıman, S. W., (1997). Superconductıng Glass-Seramıc Bı-Sr-Ca-Cu-O, World Scıentıfıc.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Hicran KURT

Doğum Yeri ve Tarihi:

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi	: Erzincan Üniversitesi Fizik Bölümü (2015)
Yüksek Lisans Öğrenimi	: Biruni Üniversitesi İş Sağlığı ve Güvenliği Tezsiz Yüksek Lisans (2018)
Yüksek Lisans Öğrenimi	: Hakkari Üniversitesi Yüksek Lisans Fizik Tezli (2019-2022)
Yabancı Diller	: İngilizce

İLETİŞİM

E-Posta Adresi: