LAZER TEKNİĞİ İLE ÜRETİLEN KATKILI BSSCO SÜPERİLETKENLERİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Doç. Dr. Hakan GÜNDOĞMUŞ

LIVRE DE LYON
2022

Mühendislik Bilimleri

LAZER TEKNİĞİ İLE ÜRETİLEN KATKILI BSSCO SÜPERİLETKENLERİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Doç. Dr. Hakan GÜNDOĞMUŞ

LIVRE DE LYON
Lyon 2022

LAZER TEKNİĞİ İLE ÜRETİLEN KATKILI BSSCO SÜPERİLETKENLERİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Doç. Dr. Hakan GÜNDOĞMUŞ

LIVRE DE LYON
Lyon 2022

Lazer Tekniği İle Üretilen Katkılı BSSCO Süperiletkenlerin Fiziksel Özelliklerinin Araştırılması

Author • Doç. Dr. Hakan Gündoğmuş **ORCID** •.0000-0003-4118-0207
Cover Design • Motion Graphics
Book Layout • Mirajul Kayal
First Published • December 2022, Lyon

ISBN: 978-2-38236-480-2

copyright © 2022 by Livre de Lyon
All rights reserved. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording, or otherwise, without prior written permission from the Publisher.

Publisher • Livre de Lyon
Address • 37 rue marietton, 69009, Lyon France
website • http://www.livredelyon.com
e-mail • livredelyon@gmail.com

LIVRE DE LYON

SİMGELER VE KISALTMALAR

H_c : Kritik Manyetik Alan
B : Manyetik Alan
H : Dış Manyetik Alan
M : Manyetizasyon
T : Sıcaklık
T_c : Kritik Sıcaklık
HT_c : Yüksek Sıcaklık
LT_c : Düşük Sıcaklık
LFZ : Lazerli Yüzen Hareketli Bölge Tekniği
ξ : Uyum Uzunluğu
λ_L : London Sızma Derinliği
κ : Gizburg-Landau Parametresi
E : Elektrik Alan
ρ : Özdirenç
J : Akım Yoğunluğu
Js : Süperelektronların Akım Yoğunluğu
E : Süperiletken içerisindeki elektrik alan
e : Elektron yükü
m : Elektron kütlesi
n_s : Süperiletken taşıyıcı sayısı
I_c : Kritik Akım
Eg : Aktivasyon Enerjisi
Ns : Süperelektronların Yoğunluğu
A : Vektör potansiyeli
BCS : Bardeen-Cooper-Schrieffer Teorisi
DTA : Diferansiyel Termal Analiz
EDX : Energy Dispersive X-Ray (Enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi)

eV : Elektron volt
gs : Süperiletken Durumun Serbest Enerjisi
h : Planck Sabiti
(hkl) : Miller indisleri
K : Kelvin
k_B : Boltzman sabiti
SEM : Taramalı elektron mikroskobu
$T_{c.onset}$: Süperiletkenliğe geçiş sıcaklığı
Tc.offset: Süperiletkenlik sıcaklığı
Jc : Kritik akım yoğunluğu

CONTENTS

1. GİRİŞ 1
   - 1.1. Süperiletkenlerin Temel Özellikleri 6
   - 1.2. Kritik Sıcaklık 6
   - 1.3. Kritik Manyetik alan Hc 7
   - 1.4. Kritik Akım Yoğunluğu 8
   - 1.5. Meissner-Ochsenfeld Etkisi 9
   - 1.6. Nüfuz derinliği 10
   - 1.7. Koherens Uzunluğu 11
   - 1.8. I. ve II. Tip Süperiletkenler 12
   - 1.9. London Teorisi 15
   - 1.10 Ginzburg Landau Parametresi 16
   - 1.11. BCS Teorisi 17
   - 1.12. Süperiletken Sistemler 20
   - 1.13. La2-xSrxCuO4 Sistemi 21
   - 1.14. YBCO Sistemi 21
   - 1.15. TBCCO Yapısı 22
   - 1.16. HgBaCaCuO Yapısı 23
   - 1.17. BSCCO Yapısı 24
   - 1.18. Bi-Sr-Ca-Cu-O Camlarda Süperiletkenlik Faz Oluşumu, 2201 Fazının Oluşumu 24
   - 1.19. 2212 Fazının Oluşumu 25
   - 1.20. 2223 Fazının Oluşumu 26
   - 1.21. Süperiletkenlerin Teknolojideki Uygulama Alanları 26
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR 28
3. MATERYAL VE METOD 42
   - 3.1. Giriş 42
   - 3.2. Polimer Yöntemi 43
   - 3.3. LFZ Metodu 43
   - 3.4. Örneklerin Hazırlanması 46
   - 3.5. Toz Karışımın Kalsinasyonu 47

3.6. Örneklerin LFZ ile Büyütülmesi ve Preslenmesi 47
3.6. Çubukların Sinterlenmesi 47
3.7. X-Işını Difraksiyonu (XRD) Analizi 48
3.8. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) 48
3.9. Elektriksel Direnç Ölçümleri (R-T) 48
3.10. Basma Gerilmesi Ölçümleri 49
3.11. DC Manyetik Ölçümleri 50
4. BULGULAR VE TARTIŞMA 51
4.1. Bi2Sr2CaCu2-xYbxOy Örneklerinin Elektriksel Direnç Ölçüm Sonuçları 52
4.2. Bi2Sr2CaCu2-xYbxOy Örneklerinin Elektron Mikroskobu Ölçüm Sonuçları (SEM Analizi) 63
4.3. Bi2Sr2CaCu2-xYbxOy Örneğinin X-Işınları Difraksiyonu Sonuçları 67
4.4. Bi2Sr2CaCu2-xYbxOy Örneğinin D.C. Magnetik Ölçümleri 69
4.5. Bi2Sr2CaCu2-xYbxOy Örneğinin M-T Magnetik Ölçümleri 77
4.6. Bi2Sr2CaCu2-xYbxOy Örneğinin Basma Gerilme Ölçümleri 80
5. SONUÇLAR 81
KAYNAKLAR 84

1. GİRİŞ

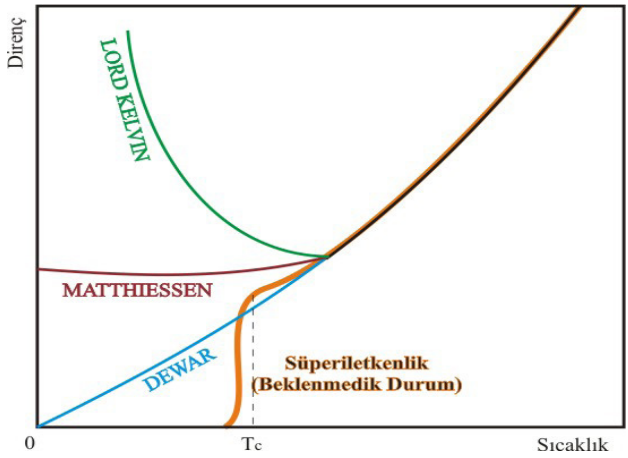
Fizikte birçok olay karşılıklı etkileşimlerin sonucunda meydana gelir. Maddenin atomik yapı taşları ve bu yapı taşları arasındaki sıralanmış güçlerin ilintisiz termal hareketi arasındaki ilişkiyi bu duruma örnek verebiliriz (Buckel, 2004). Artan sıcaklıkla birlikte, termal hareket enerjisi düşük sıcaklıklarda kurulmuş olan durumun bozulmasıyla, sıralanmış güçlerin etkileşme enerjisi büyük oranda değişir. Bu durumu bütün faz geçişlerinde de görebiliriz. Maddenin basit yapı taşları da bu faz geçişleri sırasında değişime uğrar ve bu nedenle birçok yeni özellik ortaya çıkar. Bunun yanı sıra uygun şartlarda yapılan deneylerin sonucunda teknolojik olarak önemli keşifler elde edilebilir. Süperiletkenlik bu önemli keşiflerden bir tanesidir.

1908 yılında Leiden Üniversitesi Düşük Sıcaklık Laboratuvarında çalışan Heike Kamerlingh-Onnes asal gazlardan Helyumu sıvılaştırmayı başardı (Onnes, 1908). Atmosferik basınç altında Helyumun kaynama noktası 4.2 K' dir. Helyumun sıvılaştırılması uygun sıcaklık aralığında mutlak sıfır noktası yakınlarına kadar genişletilebilir. Onnes ilk olarak metallerin elektriksel direncini araştırmaya başladı. O zamanlarda elektriksel iletim ile ilgili fikirler çok zayıftı ve elektronların yük taşınımından etkilendiği biliniyordu. Ayrıca birçok metalin elektriksel direncinin sıcaklık bağımlılığı ölçülmüştü ve azalan sıcaklık ile birlikte oda sıcaklığı civarında direncin doğrusal olarak azaldığı bulunmuştu.

Bu dönemde düşük sıcaklıklarda metallerin elektriksel direnci ile ilgili yaygın olarak üç prensip bulunmaktaydı. Dewar; çok düşük sıcaklıklarda atomların hareketsiz hale geleceği düşüncesi ile elektriksel direncin mutlak sıfırda sıfır olacağını ve bu teoriye göre de herhangi bir madde, mutlak sıfıra kadar soğutulamayacağı için direncin sıfırlanmasının mümkün olmayacağını öne sürmüştü. Lord Kelvin' e göre; sıcaklık azalırken direnç minimuma ulaşır ve tekrar yükselmeye başlar. Mutlak sıfırda maddenin içindeki elektronlarında donacağı için hareket etmeleri söz konusu olamayacağını ve bu yüzden mutlak sıfıra yaklaşırken direncin sonsuza gideceğini öngörmekteydi. Matthiesen ise mutlak sıfıra yaklaşıldıkça direncin sonlu bir değerde olacağını, sıcaklık düştükçe maddenin içindeki safsızlıklardan kaynaklanan direncin baskın hale geleceğini savunuyordu.

Onnes altın ve platin örnekleri ile çalışmaya başlamış ve bu metalleri yüksek saflıkta elde etmeyi başarmıştı. Örneğinin elektriksel direnci sıfır

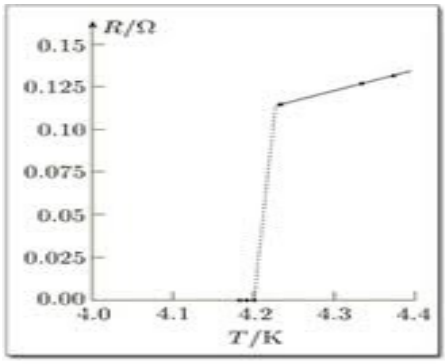
sıcaklığına ulaştığında sonlu bir değer aldığını buldu ve kalıcı direnç adı verilen bu durumun örneklerin saflığına bağlı olduğunu belirtti. En saf örneğin en küçük direnç kalıntısı gösterdiğini ifade etti. Bu sonuçlardan sonra Onnes sıvı helyumun sıcaklık aralığında saf platinin veya altının sahip olduğu küçük direnç kalıntısının kaybolacağını tahmin ediyordu. Bu sonuçlar doğrultusunda civa ile çalışmaya başladı ve sadece çalışılan metalin iyi saflaştırılmasının bile kendisine çok yönlü fikir verebileceğini umut ediyordu. Onnes 1913 yılı Uluslararası Soğutma Konferansında bu tartışmaları ve deney sonuçlarını sundu (Onnes, 1913). Sıvı helyumun kaynama noktasında elinde bulunan ölçüm aletleri ile çok az miktarda direnç ölçeceğini ve düşük sıcaklıklarda sıfır değerini elde edeceğini umut ediyordu. Şekil 1.1' de düşük sıcaklıklarda ki metallerin elektriksel direnci ile ilgili görüşler ve Onnes' in öngörüsü bulunmaktadır.



Şekil 1.1. Düşük sıcaklıklarda elektriksel direncin sıcaklık bağımlılık şeması

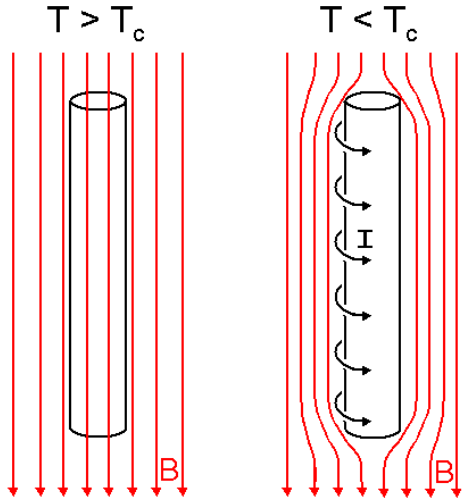
Bu düşüncesini onaylamak için ilk deneyler Onnes ve ekibi tarafından yapıldı. 4,2 K sıcaklığının altında civanın direnci gerçektende ölçülemeyecek kadar küçüktü ve civa yeni bir duruma geçmişti. Bu sıra dışı elektriksel durum süperiletken olarak adlandırıldı (Onnes, 1911).

Bilimsel olarak süperiletkenliğin keşfi 1913 yılında Onnes' e fizik alanında Nobel verilmesini sağladı ve bu ödül ile süperiletkenliğin önemi açığa çıktı. Şekil 1.2' de civa için direnç sıcaklık eğrisi gösterilmiştir.



Şekil 1.2. Civa için Direnç-Sıcaklık Eğrisi (www.personal.psu.edu)

Elektriksel direncin kritik bir sıcaklığın veya Tc geçiş sıcaklığının altında kaybolması süperiletkenlerin olağan dışı özelliklerinden sadece biridir. Dışarıdan uygulanan manyetik alan altında süperiletken madde kritik sıcaklığın altına soğutulurken, iç kısımdaki magnetik akıyı dışarladığını ve süperiletkenlerin ideal diamanyetik olduğunu 1933 yılında Meissner ve Ochsenfeld keşfetmiştir (Meissner ve Ochsenfeld, 1933). Bu keşif gerçekten de süperiletkenliğin tarihinde çok önemlidir. Bu zamana kadar ideal iletkenin içerisindeki manyetik alanı koruyup dışarı atmadığı indüksiyon kanuna dayandırılıyordu. Meissner Etkisi olarak adlandırılan bu olay sonucunda süperiletkenliğin birbiri ile ilişkili iki ana özelliği olan manyetik akı dışarlanması ve akım akışına karşı direncin olmaması ortaya çıkmıştı. Şekil 1.3' te Meissner Etkisi gösterilmiştir.



Şekil 1.3. Meissner Etkisi (http://wikis.lib.ncsu.edu)

Teorik olarak süperiletkenliğin anlaşılması 1957 yılında Bardeen, Cooper, Schrieffer (BCS) tarafından keşif edildi (Bardeen ve ark., 1957). Bu keşifleri onlara 1972 yılında Nobel getirdi. Süperiletken faza geçerken elektronların yoğun bir şekilde ikili bir halde yeni duruma geçtiğini buldular. Burada ortamda elektronların geçişi fononlarla olur ki, fononlar kristal örgü titreşiminin kuantize olmuş halidir (Buckel, 2004).

Süperiletkenlik 75 yıldan fazla süre düşük sıcaklık fenomeni olarak temsil edildi. Bu durum 1986 yılında Bednorz ve Müller tarafından bakır oksit süperiletkenlerinin keşfi ile değişti. Bu keşif onlara 1987 yılında Nobel ödülünü getirdi (Bednorz ve ark., 1988). 1986 yılında 'Zeitschrift für Physik B' dergisinde 'Ba-La-Cu-O sisteminde mümkün yüksek Tc süperiletkenleri' adlı makaleyi yayımladılar. Bu makalede yazarlar çalışmalarına John Teller etkisi hipotezinden başlayarak süperiletkenlerin kendilerine has yüksek geçiş sıcaklığına sahip olmalarından bahsettiler. John Teller etkisi yüksek simetriye sahip komşu iyonların çevresinde bulunan iyonlarla yer değiştirmesi olarak anlaşılabilinir ve iyonların dejenere durumda olması, enerji seviyeleri elektronlar tarafından tam doldurulamaması durumunda dejenere olmayan enerji seviyesindeki elektronlar kullanılması olarak açıklanabilinir. İlk olarak çalışmalarına nikel oksit tabanlı bileşiklerle Ni3+ oksijen atomlarının oktahedron yapısının güçlü bir John Teller etkisi göstereceğini düşünerek çalışmaya başladılar. Fakat bu elementlerden oluşan hiçbir süperiletken bulamadılar ve sistematik olarak bakır oksitlerle çalışmaya başladılar. Cu2+' de octahedron yapıya sahip olup geniş bir John Teller etkisi gösterir. Güçlü bir John Teller etkisi güçlü bir elektron fonon etkisine neden olur ki Bednorz ve Müller bu etkiyi BCS ile ilişkilendirmişlerdir. Çalışmalarına başladıktan birkaç ay sonra Bednorz ve Müller örneklerinde 30 K civarında elektrik direncinin düştüğünü gözlemlediler. Bu sonuçtan sonra dünyanın birçok yerinde süperiletkenlik çalışmaları yeniden büyük bir ivme kazandı. 1986 yılının sonlarına doğru Tanaka ve arkadaşları La- tabanlı süperiletkenlerde Ba'nın yerine Sr' yi katkılayarak kritik geçiş sıcaklığını 42,5 K olarak keşfettiler (Tanaka ve ark., 1987). 1987 yılında Wu ve arkadaşları Alabama ve Houston Üniversitesinde yaptıkları çalışmalarda sıvı azot sıcaklığının üzerinde kritik geçiş sıcaklığı 80 K' nin üzerinde olan Y-Ba-Cu-O (YBCO) sisteminde gözlemlediler (Wu ve ark., 1987). Bi-tabanlı süperiletkenler Micheal ve arkadaşları tarafından Bi2Sr2Cu1Oy başlangıç numunesiyle keşfedildi (Micheal ve ark., 1988). Bu bileşikte kritik geçiş sıcaklığı 15-20 K olarak keşfettiler. Bi-tabanlı süperiletkenlerin Bi2Sr2Can-1CunOy genel serisine uygun bir (n=1,2) kristal yapıya sahip olduğu bulundu

(Maeda ve ark., 1988, Tanaka ve ark., 1988). Kristal geçiş sıcaklığını ise n=1 için 15-20 K ve n=2 için 75-80 K olarak buldular. 1988 yılının Ocak ayında Tarascon ve arkadaşları ise n=3 serisini keşfettiler. Bu sistem için kritik geçiş sıcaklığını 110 K olarak buldular (Tarascon ve ark., 1988). Böylece Bi-tabanlı süperiletkenlerde en yüksek kritik geçiş sıcaklığına ulaşmış oldular. Sıvı nitrojenin kaynama noktası olan 77 K' nin üzerindeki bir sıcaklıkta süperiletken maddelerin elde edilmesi tüm bilimsel çevrelerde coşku ile karşılanmış olup birçok teknolojik uygulamanın düşünülmesinin kapısını aralamıştı.

Bugün bakır oksit tabanlı yüksek sıcaklık süperiletken serilerinin çoğu bilinmektedir. Bilim dünyasında en çok çalışılan bileşikler 90 K üzerinde geçiş gösteren YBa2Cu3O7 (YBCO veya Y123) ve Bi2Sr2CaCu2O8 (BSCCO veya Bi-2212) olarakta adlandırılan bileşiklerdir. Geçiş sıcaklığı 100 K üzerinde olan birçok bileşikte mevcuttur. HgBa2Ca2Cu3O8 bileşiği atmosfer basıncı altında 135 K geçiş sıcaklığına sahip olup bu değer 30 GPa basınç altında 164 K olarak bildirilmiştir. (Chu ve ark., 1988). 2000' li yıllarda 39 K civarında geçiş sıcaklığına sahip MgB2 metalik bileğinin keşfi de fizikte büyük bir patlama etkisi yapmıştır (Nagamatsu ve ark., 2001). Bu maddelerin ilerleyen yıllarda ticari önemi açığa çıkmış olup; birçok çalışmaya konu olmuştur.

Kupratların keşfinden sonra süperiletkenlik belli bir sıcaklık aralığına artık kısıtlanamazdı. Yeni hedef bu maddelerin bir gün oda sıcaklığında veya üzerinde olabileceğini göstermekti. Diğer yandan düşük sıcaklıklara gün be gün erişmek mümkün oluyor ve son zamanlarda evimizde bulunan soğutma sistemleri buzdolapları, soğutma kutuları teknolojileri geliştiriliyordu. Günümüzde modern cryo sistemleri güvenilir biçimde 30 K sıcaklığına hatta bazı durumlarda 4,2 K veya daha düşük sıcaklıklara bile ulaşıyor (Heiden 2002 ve Hott 1998). Sıvı nitrojen ile soğutma endüstrinin birçok dalında standart üretim için kullanılmakta olup; süperiletkenlik her geçen gün, günlük yaşantımıza girmektedir (Buckel, 2004).

Teknolojik gelişmelere bağlı olarak süperiletken malzemelerin teknolojik alanlarda da kullanabilmesi için diğer yapılara göre daha kararlı olan bu süperiletken ailenin kritik akım yoğunluğu (Jc) ve termo güç gibi özellikleri geliştirmek için çalışmalar devam etmektedir. Günümüzde süperiletkenlerden elde edilecek yüksek geçiş sıcaklığı Tc' nin yanı sıra c ekseni yönünde taneciklerin düzgün sıralanması ile yüksek kritik akım yoğunluğu (Jc) de hedeflenmektedir. Bu özellikleri geliştirmek için BSCCO içerisine yapılan katkılamaların yanı sıra, yapılan çalışmalar malzeme hazırlama tekniklerinin de süperiletkenliğin temel özelliklerine önemli ölçüde bağlı olduğunu gösterdi.

Bugüne kadar süperiletken malzemelerin hazırlanmasında kullanılan en yaygın yöntemler arasında geleneksel katı-hal tepkime yöntemi, sol-gel methodu ve PEI (polyethhylenimine) yer almaktadır. Süperiletken malzemelerimizi hazırlarken, sinterleme aşamasına da bağlı olarak 2212 ve 2223 fazlarının yüksek oranda oluşmasına büyük katkısı olan ve metalik malzemelerin asetat bileşenlerini kullanmaya dayanan PEI yöntemini kullanacağız (Ruiz, 1993).

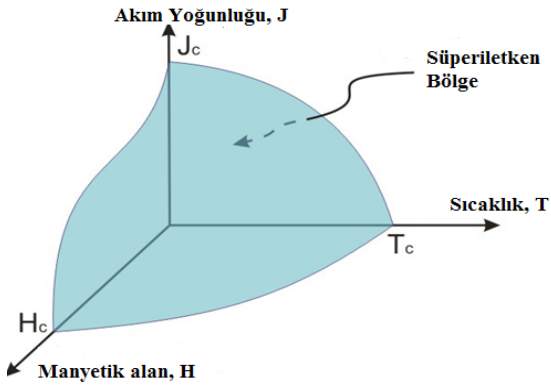
1.1. Süperiletkenlerin Temel Özellikleri

Malzemenin süperiletkenlik özelliğini koruyabilmesi için üç temel parametre vardır. Bunlar kritik sıcaklık, kritik alan ve kritik akım yoğunluğudur. Bu özelliklerden herhangi birini aşmak malzemenin süperiletken özelliğini kaybetmesi için yeterlidir.

1.2. Kritik Sıcaklık

Sıcaklığa bağlı elektriksel direnç ölçümü yaparsak belirli bir sıcaklığa düşüldüğünde artık direnç sıfır olur. Bu sıcaklığa kritik sıcaklık denir ve Tc ile ifade edilir. Genelde kritik sıcaklık değeri küçük miktardaki safsızlıklara duyarlı değildir, fakat manyetik safsızlıklar kritik sıcaklığı azaltma eğilimindedir.

Alan-Kritik Akım-Sıcaklık (H-J-T) uzayında, normal ve süperiletken durumu birbirinden ayıran, Hc, Jc, ve Tc eksen kesimli kritik bir yüzey vardır ve bu durum Şekil 1.4.' te gösterilmiştir. H-T düzlemindeki kesime Hc' ye karşı T ya da Tc' ye karşı H olarak anılır. Benzer şekilde J-T ve J-H düzlemleri içinde geçerlidir. II.tip süperiletkenler için H eksen kesimi, üst kritik sıcaklık Hc2' dir. Karışık durum Hc2 ve düşük kritik alan Hc1 arasındadır.



Şekil 1.4. Bir süperiletkende sıcaklık, manyetik alan ve akım yoğunluğu arasındaki ilişki [http://www.azom.com].

Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak özdirenç, ρ, ve magnetik duygunluk, χ, ölçümleri kritik sıcaklık Tc' nin bulunmasını sağlar. Gerçekte, Tc, J=0 ve H=0 durumlarında tanımlanır. Bununla birlikte, özdirenç, ρ,' nun ölçülmesi için J akımına, magnetik duygunluk, χ,' nin ölçülmesi için de H alanına gereksinim vardır. Özel olarak akım ya da alan bağımlılıkları gerekmedikçe bu nicelikler deneylerde küçük değerde tutulur. Elektriksel direnç, tek boyutlu bir ölçüm olup, magnetik duygunluğu tamamlayıcı bir niceliktir.

Sinterlenmiş yüksek-Tc süperiletkenleri ve kompozit düşük-Tc süperiletkenleri iki kritik sıcaklık sergilerler. Bu sıcaklıklardan birisi süperiletkene özgü olup, diğeri tanecik ya da flamanlar arasındaki etkileşimi karekterize eder. Yüksek kaliteli ve uygun bir şekilde sinterlenmiş süperiletkenlerde, küçük magnetik alanlarda iki kritik sıcaklık değeri birbirleriyle çakışabilir.

Kritik sıcaklık olarak, özdirenç ölçümlerinde perkolasyon yolunun başladığı sıcaklık, magnetik duygunluk ölçümlerinde perdeleme yolunun başladığı sıcaklık alınır. Kritik sıcaklık bazı durumda diyamagnetik geçişin orta noktasından elde edilir. Bu durumda birkaç sorun ortaya çıkar. Birincisi, iki geçiş vardır. İkincisi, geçişin genişliği alan bağımlıdır. Üçüncüsü, geçişin büyük bir kısmı çiftlenim nedeniyle tamamen diyamagnetik özelliktedir. Dördüncüsü, bazı durumlarda özgün geçiş, çiftlenim geçiş tarafından engellenir. Bu nedenle kritik sıcaklık olarak, dalgalanma etkilerinden ötürü tamamen belirlenemese bile başlangıç (onset) sıcaklık değerlerini seçmek faydalıdır.

1.3. Kritik Manyetik alan Hc

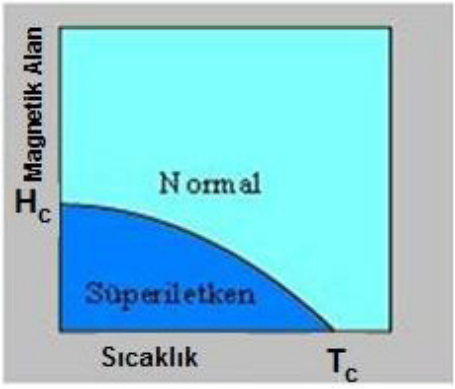
Kritik sıcaklığın yanında süperiletkenliği belirleyen diğer bir özellikte kritik manyetik alandır. Süperiletkenin sıcaklığı Tc' nin altında bir sıcaklıkta sabitlenip uygulanan manyetik alan arttırılırsa belirli bir değere ulaştığında süperiletken fazdan normal faza bir geçiş olur. Malzemeyi süperiletken 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 (H0) 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 (1.1.) bağıntısı ile ifade edilir:

$$\mu_0 H_0^2 / 2 \qquad (1.1.)$$

Burada, Hc0, mutlak sıfırdaki kritik manyetik alanı; Hc(T), herhangi bir T anındaki kritik manyetik alanı sembolize etmektedir. Bu eşitlikten görülebileceği gibi, kritik alanın değeri T=0 K'de maksimumdur ve T=Tc sıcaklığında ise sıfır olur. Bu durum beklenen bir sonuçtur. Çünkü T=Tc sıcaklığında örnek zaten normal durumdadır. Bir süperiletkene uygulanan manyetik alanla sıcaklık arasındaki ilişki Şekil 1.5' te verilmiştir.



Şekil 1.5. Kritik manyetik alanın sıcaklık ile değişimi (Rose, 1978).

1.4. Kritik Akım Yoğunluğu

Süperiletkenligin keşfiyle, ince tellerden geçecek akımın miktarı merak konusu olmuştur. Yapılan araştırmalar sonucunda, süperiletkenliği bozmadan taşınabilecek akım miktarı için bir üst limit olduğu bulunmuştur. Bu üst limit kritik akım yoğunluğu olarak adlandırılmıştır. Bir süperiletkenin taşıyabileceği akım için bir üst sınırdan bahsetmişken; bu akımı oluşturan süper elektronlardan ve normal elektronlardan da bahsedelim. Süperiletkenliğin özelliklerinin çoğunu açıklayabilmek için; kritik sıcaklığın altında iletim elektronlarının iki çeşit olduğunu varsayalım.

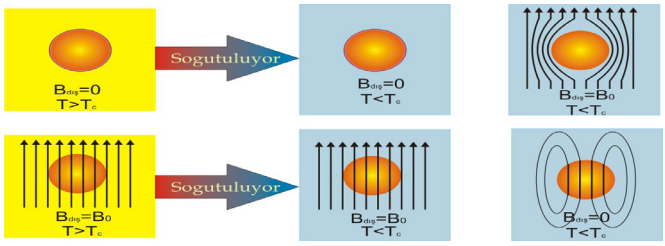
1) Süperelektronlar; metalin içinden hiçbir dirençle karşılaşmadan geçebilirler.

2) Normal elektronlar; saçılırlar ve aynı normal metaldeki iletim elektronları gibi dirence maruz kalırlar. 0 K' de tüm iletim elektronları süper elektronlar gibi davranır, fakat sıcaklık yükseltilirse bazıları normal elektron gibi davranmaya başlar. Sıcaklık arttırıldıkça süperelektron sayısı azalırken aynı oranda normal elektron sayısı artar. En sonunda kritik sıcaklığa ulaşıldığında ise tüm iletim elektronları normal elektronlar haline gelir. Dolayısıyla bu sıcaklıkta süperiletkenlik özelliği kaybedilmiş olur.

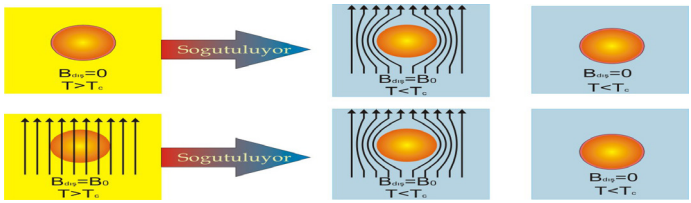
1.5. Meissner-Ochsenfeld Etkisi

1933 yılına kadar bilim dünyasında süperiletkenlik sadece sıfır direnç olayı ile açıklamaya çalışılmış olup mükemmel diamagnet özelliği henüz bilinmiyordu. İdeal bir iletkenin zayıf bir manyetik alanda iletkenliği bozulmadan nasıl davranacağını açıklamak için yapılan deneyde başlangıçta ideal bir iletken manyetik alan olmadan kritik sıcaklığın altına soğutulur ve sonra dış manyetik alan uygulanır. Beklenildiği gibi Şekil 1.6' da alanın örneğin içine girmediğini göstermek çok kolaydır. İdeal iletkenin yüzey tabakasına alan girer girmez, Lenz yasasına göre oluşan akım dış alana zıt yönde bir manyetik alan oluşturacaktır.

Meissner ve Ochsenfeld yaptıkları deneyde $T<Tc$ sıcaklığında dış alanın olduğu durumda örneğin içinde manyetik alanın sıfır olduğunu buldular ve örneği Tc sıcaklığına soğutmak için çeşitli yöntemler uyguladılar. Alan; madde kritik sıcaklığının altına soğutulduktan sonra uygulanırsa, magnetik akı süperiletkenden dışarı atılır ve süperiletken tam bir diamagnet gibi davranır. Meissner olayı her iki durum için Şekil 1.7' de gösterilmektedir. Diamagnetik bir atomdaki yörüngesel elektronlar dönme hareketlerini, dıştan uygulanan magnetik alana karşı koyacak bir net magnetik moment oluşturmak üzere düzenlerler. Bunu şu şekilde açıklayabiliriz; bir dış magnetik alan bir süperiletkenin içine nüfuz edemez, çünkü hareketleri bir atomdaki gibi engellenmemiş olan süperiletkendeki iletim elektronları hareketlerini, karşı koyan bir magnetik alan oluşturacak şekilde ayarlarlar. Bu durumda bütün süperiletken, tek bir diamagnetik atom gibi davranır. Böylece, süperiletkenlerin iki ana özelliği, yani magnetik akının dışlanması ve akım akışına direncin bulunmayışı birbiriyle ilişkilidir. Dış magnetik alan uygulandığında akı dışlamasını sürdürmek için, kalıcı (dirençsiz) bir akımın olması zorunludur. Bu deney sayesinde hem süperiletkenlerin en önemli iki özelliği belirlemiş hem de süperiletkenlerin, ideal bir iletkenden daha üstün bir özelliğe sahip olduğu gösterilmiştir.



Şekil 1.6. İdeal bir iletkenin Manyetizasyonu

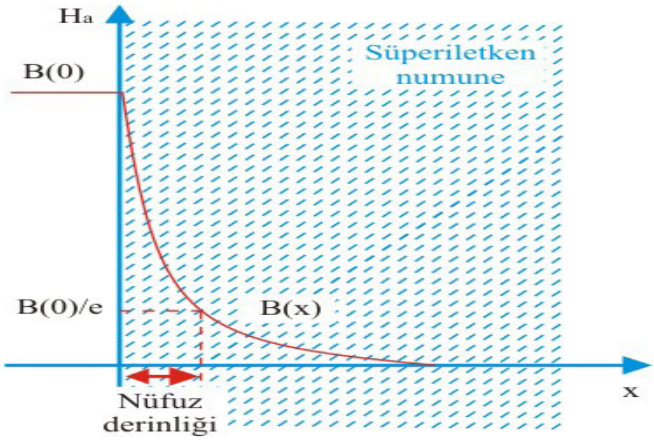


Şekil 1.7. Sıfır alanda ve manyetik alanda soğutulan süperiletken

1.6. Nüfuz derinliği

Süperiletkenliği tanımlamak için kullanılan iki karakteristik uzunluk vardır. Bunlardan ilki London nüfuz derinliği, λL, diğeri ise koherens (eşuyum) uzunluğudur, ξ,. Süperiletkenlerde mükemmel diyamanyetik özellik elektrik akımlarının süperiletkenin içinden geçmesini engeller. Yani; bir süperiletkende akımlar süperiletken numunenin içinden geçemez sadece yüzeyinden akabilir. Bununla birlikte, akımların sadece yüzeyden aktığını düşünmekte doğru değildir. Çünkü yüzeyin bir kalınlığı yoktur ve bu durumda akım yoğunluğu hesaplanmak istenirse sonsuz olur, bu da fiziksel olarak imkansızdır. Dolayısıyla, aslında akımlar süperiletkenin yüzeyinde çok ince (~10-5cm) katmanda akmaktadırlar.

Süperiletken bir numuneye bir dış manyetik alan uygulandığı zaman, içerdeki akıyı yok edecek şekilde oluşan yüzey akımları bu ince yüzey tabakasında akarlar. Bu nedenle, akı yoğunluğu metalin sınırında aniden sıfırlanmaz fakat yüzey akımlarının aktığı bölgede yavaş yavaş yok olur. Numunenin yüzeyindeki alanın 1/e faktörüne kadar azalması için gerekli olan mesafeye nüfuz etme derinliği denir. Akı yoğunluğunun numune içinde sıfırlanması Şekil 1.8' de gösterilmiştir. Bu olayı F. ve H. London kardeşler 1935' de süperiletkenliğin Elektrodinamiğin Teorisi olarak geliştirdiler. F. London tarafından genişletildi ve 1950' deki kitabında yayınlandı.

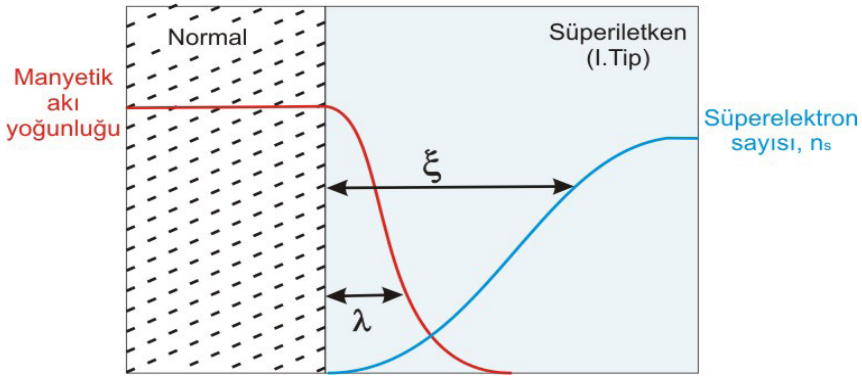


Şekil 1.8. Manyetik akının süperiletken bir numunenin içine nüfuz etmesi

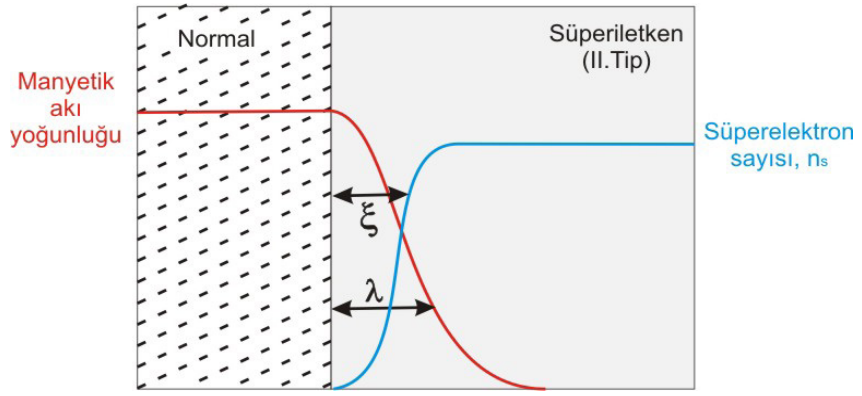
1.7. Koherens Uzunluğu

Süperiletkenliği tanımlamak için kullanılan diğer karakteristik uzunlukta koherens (eşuyum) uzunluğudur, ξ,.

Pippard' ın öne sürdüğü teoriye göre süperelektronların sayısı konumla hızlı bir şekilde değişemez, ancak belli bir mesafede değişime uğrar. Pippard bu mesafeyi uyum uzunluğu olarak adlandırmıştır (Pippard, 1953). Süperiletken ve normal bölgeler arasındaki sınır keskin olamaz. Çünkü normal bölgedeki süperelektron sayısı sıfırdır ve süperiletken bölgedeki ns değerine kademeli olarak uyum uzunluğu mesafesinde ulaşabilir. Süperiletken içinde konuma bağlı bir manyetik alan olduğunda elektron yoğunluğunun yaklaşık sabit kaldığı uzunluk koherens uzunluğudur. Koherens uzunluğu, süperiletkenliğin yaratılabildiği ve yok edilebildiği en küçük boyuttur. Süperiletken malzemenin eş uyum uzunluğu ne kadar büyük olursa, malzeme o kadar iyi bir süperiletken olur. Metalde bulunan safsızlıklar ve kusurlar, normal durumda elektronların ortalama serbest yolunu azaltarak eş uyum uzunluğunu azaltmaktadır. Eş uyum uzunluğu ile nüfuz derinliği ters orantılı olarak değişmektedir. Bu durum Şekil 1.9-1.10' da verilmektedir. Bir numunenin uyum uzunluğu ve nüfuz etme derinliği arasındaki ilişki, numunenin I. tip veya II. tip bir süperiletken olduğuna karar vermemizi sağlar. Uyum uzunluğu, nüfuz etme derinliğinden uzun ise I. tip, uyum uzunluğu nüfuz etme derinliğinden kısa ise II. tip süperiletkendir.



Şekil 1.9. I.Tip süperiletkenlerde numune sınırındaki uyum uzunluğu ve girme derinliği



Şekil 1.10. II. Tip Süperiletkenlerde numune sınırındaki uyum uzunluğu ve girme derinliği

1.8. I. ve II. Tip Süperiletkenler

Süperiletkenliğin keşfinden 1950 yıllarına gelene kadar süperiletkenlerin tek tip olduğu düşünülüyordu. Ginzburg-Landau Teorisi ile (1950) süperiletkenlerin manyetik alandaki davranışlarına göre iki gruba ayrıldığı gösterilmiştir.

1.tip süperiletkenler belirli bir Hc alanına gelene kadar Meissner Etkisi gösterirler. Kritik alan değerine geldiklerinde ise süperiletken durumdan normal duruma keskin bir geçiş yaparlar. Birinci tip süperiletkenler, H<Hc(T) durumunda, numune yüzeyindeki çok az bir geometri haricinde manyetik akıyı

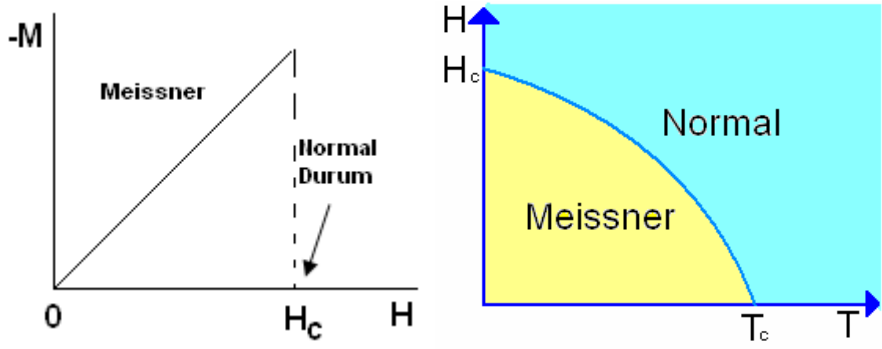
dışarı iterler. Hc(T), numuneleri karakterize eden, her numune için farklı değerde olan ve aynı zamanda sıcaklığa da bağlı bulunan kritik manyetik alandır. İdeal bir birinci tip süperiletkende herhangi bir manyetik akı numune içine giremez. Dolayısıyla

$$<B>=m_0H+m_0<M>=0 \qquad (1.2.)$$

şeklinde verilen standart bağıntı (1.2.) kullanarak, magnetizasyon için;

$$<M> = - H = -B/m_0 = cB \qquad (1.3.)$$

(1.3.) bağıntısı yazılabilir. Bu bağıntıdaki –1 katsayısı, M = cH formülü gereği I. tip süperiletkenlerde, magnetik alınganlığın c = -1 değerini aldığını gösterir ve mükemmel diamagnet olarak adlandırılır. Birinci tip süperiletkenlere örnek olarak Hg, Pb, Sn ve benzeri birçok element verilebilir. 1. tip süperiletkenlerin Hc değerleri çok küçük olduğundan dolayı süperiletken mıknatıs yapımında kullanışlı değildir (Gencer, 2009). Şekil 1.11' de I. Tip süperiletkenlerde Manyetizasyon-manyetik alan ve manyetik alan sıcaklık ilişkisi gösterilmiştir. Ayrıca Çizelge 1.1' de bazı I. Tip süperiletkenler için üst kritik alan değerleri verilmiştir.

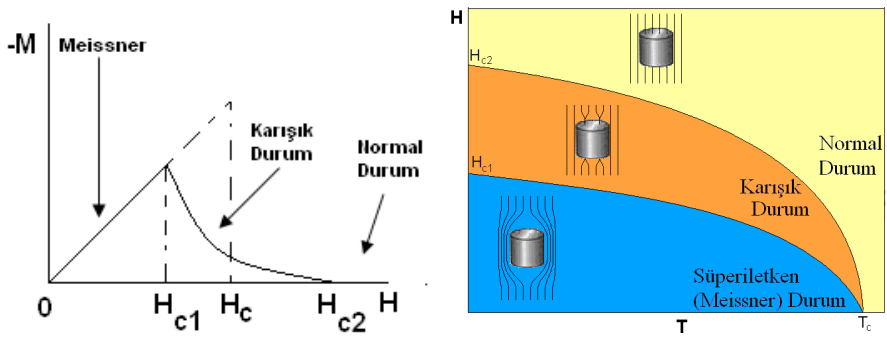


Şekil 1.11. I. Tip süperiletkenlerde manyetizasyon-manyetik alan ve manyetik alan- sıcaklık ilişkisi (http://www.fizik.us).

Çizelge 1.1. I. tip süperiletkenler için üst kritik alan değerleri (www.elektrik.gen.tr).

Süperiletken	Hc (0) (Tesla)
Al	0,0105
Ga	0,0058
Hg	0,041
In	0,0281
Nb	0,1991
Pb	0,0803
Sn	0,0305
Ta	0,0829
Ti	0,010
V	0,1023
W	0,000115
Zn	0,0054

II. tip süperiletkenleri, I. tip süperiletkenlerden ayıran önemli özellik bunların iki tane kritik manyetik alana sahip olmalarıdır. Bu yeni tip süperiletkenlere manyetik alan uygulandığında Hc1 alt kritik alan değerinden küçük alanlarda numunede tam bir Meissner etkisi gözlenirken manyetik alan değeri Hc1' den Hc2 üst kritik alan değerine kadar sürekli artan bir oranda uygulandığında süperiletken numuneye akının kuantumlu olarak nüfuz etmeye başlar. Hc2 değerinin üstündeki alanlarda ise numune tamamen normal duruma geçmiş olur.



Şekil 1.12. II. Tip süperiletkenlerde manyetizasyon-manyetik alan ve manyetik alan- sıcaklık ilişkisi (http://www.fizik.us).

Hc1<H<Hc2 arasındaki alanlarda, yeni bir durum olan karışık durumda bulunurlar. Bu durumda manyetik akı B≠0 dır ve Meissner etkisi tam

oluşmamıştır. Hc1 ve Hc2 arasında süperiletken içinde öbekler halinde akı oluşur. Buna girdap (vortex) durumu denilmektedir. Abrikosov, bir manyetik alan uygulandığında Hc1 alt kritik alan değerinden Hc2 üst kritik alan değerine kadar sürekli artan bir oranda süperiletken numuneye akının kuantumlu tüpler halinde nüfuz edeceğini göstermiştir. Bu kuantumlu akı tüpleri numune içinde dış alana paralel silindirik normal göbekler (normal core) oluşturur. Bu yapılar etrafında oluşan girdap akımları diğer yapıların girdap akımlarının oluşturduğu manyetik alanla etkileşirler. Yani iki akı çizgisi birbirlerini iterler. Abrikosov bu göbeklerin dikdörtgen şeklinde konumlanacağını öngörürken, daha sonra yapılan deneysel çalışmalar bu göbeklerin birbirlerini itmeleri yüzünden numunede hegzagonal bir dağılım sergilediklerini göstermiştir (Gencer, 2009). Şekil 1.12' de II. Tip süperiletkenlerde Manyetizasyon-manyetik alan ve manyetik alan sıcaklık ilişkisi gösterilmiştir. Ayrıca Çizelge 1.2' de bazı II. Tip süperiletkenler için üst kritik alan değerleri verilmiştir.

Çizelge 1. 2. II. tip Süperiletkenler için üst kritik alan değerleri(www.elektrik.gen.tr).

Süperiletken	Hc (0) (Tesla)
Nb3 Al	32,4
Nb3 Sn	24,5
Nb3 Ge	38
Nb N	15,3
Nb Ti	15
Nb3 (Al Ge)	44
V3 Si	23,5
V3 Ga	20,8
Pb MoS	60

1.9. London Teorisi

Fritz ve Heinz London kardeşler tarafından 1935 yılında süperiletkenlik için ilk teorik yaklaşım yayınlanmıştır. London kardeşler I. Tip süperiletkenler için ohm yasasını değiştirerek, hem elektriksel hem de Meissner etkisini açıklamaya çalışmışlardır. Maxwell denklemlerine ek olarak süperiletkenlerdeki elektromanyetik alanı ifade eden iki yeni denklem bulmuşlardır. London teorisine göre, akı tamamen süperiletkenden dışarı çıkmaz, sadece hissedilebilir bir miktarda yüzeye yakın bölgede bulunur. Yüzeyden olan bu uzaklığa "London

nüfuz derinliği" denir. London nüfuz derinliği λL ile gösterilmektedir. Nüfuz derinliği sıcaklığa bağımlıdır ve mutlak sıfırdaki nüfuz derinliği λ(0) ;

$$\lambda_T = \lambda_{(0)} [1 - (T/T_c)^4]^{-1/2} \qquad (1.4.)$$

bağıntısından hareket edilirse;

$$\lambda(0) = \sqrt{\frac{m}{\mu_0 n_s e^2}} \qquad (1.5.)$$

(1.5.) bağıntısı şeklindedir. Sıcaklık mutlak sıfırdan itibaren arttırıldığında nüfuz derinliği de artmaktadır. Nüfuz derinliğinin sonsuz olması için sıcaklığın, kritik sıcaklığa eşit olması gerekmektedir. Böylelikle örnek normale dönerek manyetik akıyı içine kabul eder ve böylece London teorisi ile Meissner etkisi açıklanabilir. London teorisinin bir diğer sonucu da yüzey akımıdır. Yüzey akımı, süperiletkenin yüzeye yakın yerlerde elektrik akımı akısının var olmasıdır. Yüzey akımı süperiletken içerisindeki manyetik akıyı yok eder. Bu yüzden bu sonuç büyük önem taşımaktadır.

Diğer taraftan bir noktadaki akım yoğunluğunu aynı noktada bulunan vektör potansiyeline bağlayan denklem (1.6.) bağıntısı;

$$\mathbf{J} = -\frac{c}{4\pi\lambda_L^2}\mathbf{A} \qquad (1.6.)$$

şeklindedir. Bu duruma süperiletkenler için ohm yasası denebilir. London teorisi normal ve süperiletken durum arasındaki sınırda ara yüzeyin enerjisini pozitif olarak açıklar, negatif olmasını açıklayamaz. Böylece, I. Tip süperiletkenlerin davranışı açıklanırken, II. Tip süperiletkenlerin davranışı açıklanamaz.

1.10 Ginzburg Landau Parametresi

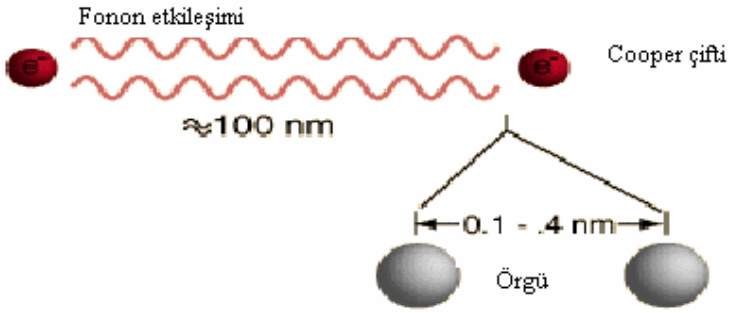
Süperiletkenliğe ilk kuantum mekaniksel yaklaşım Landau ve Ginzburg tarafından 1950 yılında yapılmıştır. Landau ve Ginzburg tanımladıkları bir düzen parametresi ile süperiletkenliği tanımladılar. Yaptıkları çalışmalar sonrasında sıcaklığa bağlı nüfuz derinliği λ'ya ek olarak yine sıcaklık bağımlı bir parametre olan ξ'yi teorik olarak elde etmişlerdir. κ olarak adlandırılan Landau-Ginzburg parametresi $\kappa = \lambda / \xi$ olup bu iki uzunluğun oranıdır. Bu parametre süperiletkenlerin tipinin belirlenmesinde kullanılır ve κ değerinin birden büyük veya birden küçük olması malzemenin yapısı hakkında bilgi vermektedir.

1.11. BCS Teorisi

1950'lerin ortasından sonra süperiletkenlik anlayışında hızlı bir ilerleme oldu. Bu ilerleme 1948 yılında Fritz London tarafından yayımlanan 'Süperiletkenliğin Moleküler Problem Teorisi' adlı makalede London Denklemlerindeki fenomolojik durumun belkide bir kuantum durumundaki uyumun sonucu olduğunu önermesi ile başladı. 1953 yılında Brian Pippard bunu sızma deneyleri ile destekledi ve London denklemlerini eş uyum uzunluğu olarak adlandırdığı yeni bir parametre ile geliştirdi. 1955 yılında John Bardeen 'Süperiletkenlerde Meissner Etkisi Teorisi' adlı makalesinde süperiletkenliğin öyle bir teorinin enerji aralığının doğal bir değişimi sonucunda ortaya çıktığını belirtti. Leon Neil Cooper' ın 1956 yılında yayınladığı 'Fermi gazı sınırında bir elektron çiftinin bozunumu' adlı makalesinde çekici bir kuvvete maruz kalan elektronların sınır durum hesaplamaları önemli bir yer tutar. 1957 yılında Bardeen, Cooper ve Schrieffer bütün bu bilgiler ışığında yeni bir teori önerdiler ve süperiletkenliğin ilk mikroskopik teorisine isimlerinin baş harflerinden oluşan BCS teorisi adını veriler. Bu teori ilk olarak Nisan 1957 yılında 'Süperiletkenlerin Mikroskobik Teorisi' adlı makalede yer aldı ve bu teoride süperiletkenlerin yapı taşlarının elektron çiftleri olduğunu, süperiletken durum dengesini sağlayan bir enerji aralığının varlığını ve ikinci dereceden bir faz geçişi olduğunu anlatmaktadır ve faz geçişinin ikinci dereceden gösteriminin Meissner etkisinde olduğunu, hesaplanan özgül ısıyı ve sızma derinliğinden ise Aralık, 1957 yılında 'Süperiletkenlik Teorisi' adlı makalelerinde yer verdiler. Yaptıkları bu çalışmalar bilim adamlarına 1972 yılında Nobel Fizik ödülünü getirdi (http://en.wikipedia.org/wiki/BCS_theory).

BCS teoresinin amacı Fermi yüzeyine yakın dar bir enerji aralığında bulunan elektronlar arasındaki net bir çekimsel etkileşme olup mutlak sıfır civarındaki süperiletkenliği açıklamaya yöneliktir. Her elektron zıt momentum ve spine sahip diğer bir elektron ile çiftlenmiş olup çiftlenmiş bu elektronlar cooper çifti olarak anılırlar. Elektronlar zıt momentum ve spine sahip oldukları zaman bağlanma enerjileri en büyük değerini almaktadır. Elektronlar arasındaki bu çekim etkileşmesi, taban durumu (süperiletken) üst (normal) durumdan ayıran bir enerji aralığı oluşturur. Bu enerji aralığı fermi enerji düzeyine yerleşmiştir. Cooper, atomik örgü titreşimlerinin doğrudan bütün elektronları birleştirmekten sorumlu olduğunu fark etmiştir. Bu titreşimler, elektronların bir takım halinde çiftlenmesini sağlamakta ve bunların kristal örgü içerisindeki engellerle herhangi bir temasa girmeden aralarından geçmesini sağlamaktadır. Elektronlar arasındaki

etkileşmede elektronların birbirini coulomb etkisi ile itmeleri beklentisine karşın elektronların birbirini çekmesi oldukça ilgi çekici olmuştur. BCS teorisine göre bu çekimsel etkileşim şu şekilde açıklanabilir; süperiletken örgü içerisindeki pozitif yüklenmiş bir bölgeden negatif yüklü bir elektron geçtiğinde örgü uyarılır ve pozitif yüklerin hareketi ile örgüde bir büzüşme meydana gelir. Pozitif yüklerin bu hareketi örgüde momentum taşıyan bir dalga gibi yayılacaktır, yani elektron fonon salmaktadır. Elektron bu bölgeden çıkmadan ve örgü eski pozisyonuna dönmeden önce bu bölgede bulunan ikinci bir elektron bu fononu yutarak birinci elektronu takip eder, öndeki elektronun ikinci elektronu itmesi beklenmesine rağmen elektronlar arasındaki bir miktar momentum değiş tokuşu ile birbirlerini çekmeleri sağlanmış olur. Sonuç olarak BCS Teorisine göre, elektronlar arasında coulomb ve fonon indüklemeli etkileşimleri sonucu oluşan net etkileşim çekimsel olduğunda metaller süperiletken davranış gösterirler. Öyleyse süperiletkenliğin oluşumu için elektronların çekimsel etkileşim (zayıf bağlı) ile cooper çiftleri oluşturmaları gerekiyor. Cooper çiftlerinin örgü ile etkileşiminin gösterimi Şekil 1.13' de gösterilmektedir.



Şekil 1.13. Cooper çiftlerinin örgü ile etkileşiminin gösterimi (http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu.).

Süperiletkenlikten sorumlu olan Cooper çiftlerinin oluşması için şu koşullar gereklidir;

1) Örgüdeki keyfi ısısal fonon sayısını azaltmak için sıcaklığın düşük tutularak süperiletkenlikle ilgili düzenli olayların oluşumu kolaylaştırılmalıdır.
2) Fermi enerjisinin hemen altında yer alan durumlardaki elektron sayısının büyük olması, ki bunlar enerjik olarak Cooper çiftlerini oluşturabilen elektronlardır.

3) İki elektronun anti-paralel spine sahip olmaları, bu durumda uzay özfonksiyonu ad-değiş tokuşuna göre simetrik olacaktır ki, bu da elektronların bir çift oluşturacak kadar birbirlerine yakın olmaları demektir.
4) Dışardan uygulanan elektrik alan olmadığında, çiftin iki elektronunun eşit büyüklükte ama ters yönde lineer momentuma sahip olmaları, çift oluşumundaki maksimum elektron sayısı katılımını kolaylaştırır.

Cooper çiftindeki elektronlar momentumları değişmeyecek şekilde birbirlerini saçarlar. Zayıf bağlı oldukları için de sürekli parçalanırlar ve başka eşlerle olmak üzere bir araya gelerek yeni çiftler oluştururlar. BCS Teorisi düşük sıcaklık süperiletken materyallerin büyük bir kısmına başarıyla uygulanmış olmasına karşın yeni yüksek sıcaklık süperiletken materyaller için geçerli değildir. BCS Teorisinin başarılı olduğu yönleri şu şekilde sıralayabiliriz;

a) Elektronlar arasındaki çekim etkileşmesi, taban durumu uyarılmış durumdan ayıran bir enerji aralığı oluşturur. Kritik alan, termal özellikler ve elektromagnetik özelliklerin çoğu enerji aralığının sonuçlarıdır.
b) Eş uyum uzunluğu ve sızma derinliği BCS teorisinin doğal bir sonucudur. London denklemi uzayda çok yavaş değişen magnetik alanlar için elde edilirken süperiletkenlerde ise Meissner olayı doğal yolla elde edildi.
c) Enerji aralığı ve geçiş sıcaklığı arasındaki ilişki Eg / kBTc = 3,53 şeklinde olup boyutsuz bir büyüklüktür.
d) Bir süperiletken halkadan geçen akım kuantumlanmıştır ve etkin yük e' nin iki katı; 2e' dir.
e) BCS teorisi en basit hali ile süperiletkenlik geçiş sıcaklığının elektron fonon kavrama potansiyeli ve Debye kesim enerjisi bakımından verir.

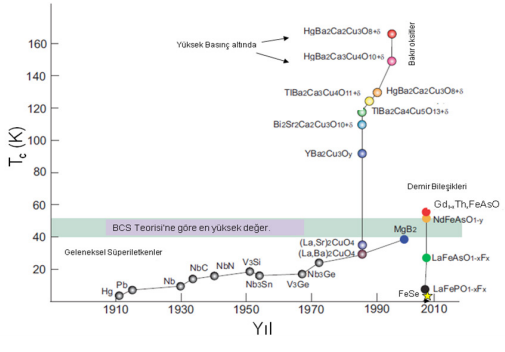
BCS teorisi verilen bir süperiletken malzeme üzerine yapılan deneysel gözlemler sonucunda kritik sıcaklığın metaldeki iyonların ortalama kütle numarasına, M, bağlı olduğunu gösterdi. İzotop etkisi birbirinden farklı iki grubun civa elementi üzerine yapılan çalışmaları sonucunda 24 Mart 1950 yılında Atlanta da yapılan ONC konferansında sunulmasından sonra açığa çıkmıştır. Bu çalışmaların ışığı altında M; sonsuza giderken örgü titreşimleri yok olur ve Tc sıfıra gider. Kütle numarası ile Tc arasındaki ilişki denklem (1.7.) ile verilmektedir.

$$M^{1/2}T_c=\text{sabit} \qquad (1.7.)$$

İzotop seçimi normal bir malzemenin elektriksel özellikleri üzerinde çok az etkisi olmasına rağmen örgü titreşimleri frekansını doğrudan etkiler. Süperiletkenliğin anlaşılmasında örgü titreşimlerinin önemli bir rol oynadığını gösterir. Örgü titreşimlerinin belirgin frekanslarının, titreşen atomun kütlesi ile değişmesinden dolayı metaller ile ilgili tüm süperiletkenlik teorileri elektronlarla örgü arasındaki etkileşimleri de dikkate almayı zorunlu kılmıştır. Ayrıca BCS teorisi bu örgü titreşimleri ile birlikte bir Cooper çiftinde bulunan elektronların bağlanma enerjisini de içine alıyor.

1.12. Süperiletken Sistemler

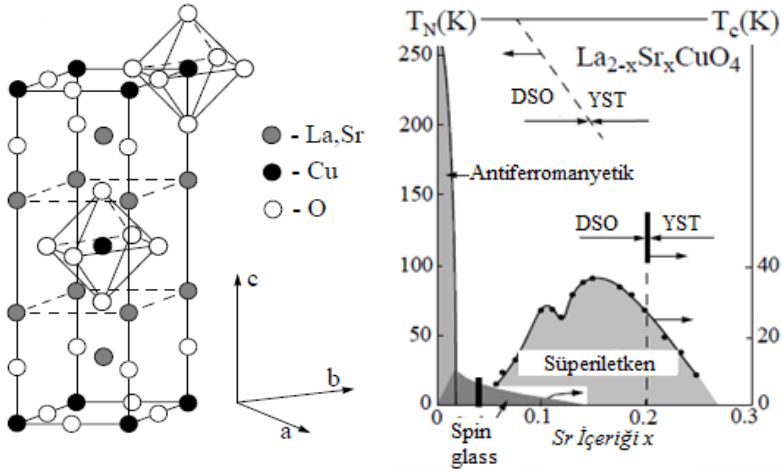
Bilindiği üzere süperiletkenliğin keşfi 1911 yılında metalik cıva ile başlamış ve günümüze kadar devam etmiştir. HTc olarak bilinen yüksek sıcaklık süperiletkenleri; Bednorz ve Müller' in 1986' da keşfettikleri bakır perovskite seramik materyaller ailesi olarak ifade edilmektedir. Perovskit yapılı bileşiklerden bahsedecek olursak; bileşiklerin birçoğu ABO3 genel formülü ile ifade edilmektedir. 1987 yılında Bordet ve arkadaşları tarafından bu yapıya benzer atomik düzenlemeyi CaTiO3 bileşiğinde gözlenlenmiştir (Bordet vd., 1987). Perovskit yapılarda iki metal atomuna karşılık üç oksijen atomu gelmektedir. Perovskit yapıların biraraya gelmesi ile bazen K_2NiF_4 gibi A2BO4 yapısına uygun bileşikler ortaya çıkabilir. Yüksek Tc'li süperiletken bileşiklerde perovskit yapı biçimindedir (Harris vd., 1987) (Yılmazlar, 2002). G.Bednorz ve A.Müller seramik materyallerin yalıtkan olmalarını bekledikleri halde 1986' da lantanyum-baryum-bakıroksit (LaBaCuO) seramiğinin süperiletken olduğunu, kritik sıcaklığının ise o güne kadar ölçülenlerin en yükseği olan 30 K olduğunu gözlemlediler. Bugüne kadar yapılmış çalışmalarda Hg (civa) bazlı HgBaCuO süperiletken ailesi en yüksek süperiletken faz geçiş sıcaklığına sahip malzemedir. Şekil 1.14' de süperiletkenlerin tarihsel gelişimi gösterilmiştir.



Şekil 1.14. Süperiletkenlerin tarihsel gelişimi.

1.13. La2-xSrxCuO4 Sistemi

Genel formülü, La2-xBaxCuO4-y şeklinde olan ve süperiletken faz geçiş sıcaklığı 35 K civarında olan La sistemini Bednorz ve Müller tarafından 1986 yılında keşfedilmiştir. Bu süperiletken malzeme oksit bazlı süperiletkenler içinde mekanik olarak en sert olanıdır. Tek kristal formda kolayca elde edilir. Malzemenin kristal yapısı düzlemsel yapıda olup tetragonal simetridedir. Yapıda bir adet bakır oksijen tabakası bulunmaktadır. Örgü parametreleri a =b=3,787 Å ve c = 13,288 Å' dur. Süperiletkenlik çalısmalarında ilk Cu-O tabakalarını içeren yüksek sıcaklık süperiletkenleridir (Bednorz ve Müller, 1986). LaSrCuO sisteminde süperiletken durum için baskın yük taşıyıcıları hollerdir. Şekil 1.15' te La2-xSrxCuO4'ün kristal yapısı ve örgü parametreleri görülmektedir.



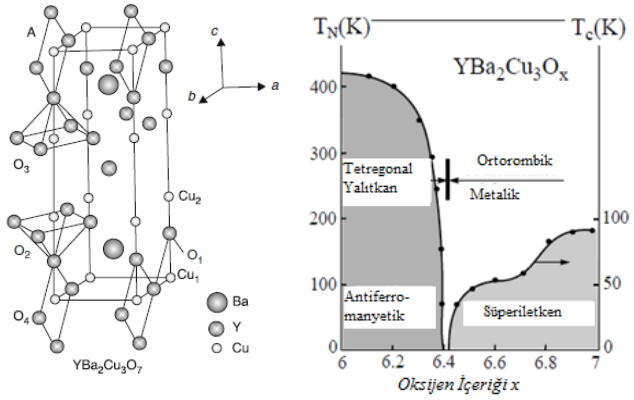
Şekil 1.15. a) LSCO yapının tetragonal birim hücresi
b) LSCO‟ nun faz diyagramı (A. Mourachkine, 2004).

1.14. YBCO Sistemi

1987 yılında Wu tarafından keşfedilen YBCO süperiletkeni 77 K' in üstünde geçis sıcaklığına sahiptir. Kristal formasyonunda kare düzlem ve zincir düzlem şeklinde yapılaşmanın olduğu görülmüştür (Wu ve digerleri, 1987). Saf ve tek fazlı olarak elde edilmesi kolay olup kristalografik açıdan diğer süperiletkenlere kıyasla daha düzenlidir.

Yitriyum bazlı bu sistemde kritik sıcaklığın üstünde yük taşıyıcıları holler ve elektronlar iken kritik sıcaklığın altında yük taşıyıcıları elektronlardır. YBCO

sistemi ortorombik veya tetragonal yapıda bulunabilir. Yapısal olarak oksijen miktarına aşırı duyarlıdır. Oksijen ortamında ısıl işlem uygulandığında yapı YBa2Cu3O7-δ formunda oluşur ve süperiletkendir. Oksijensiz ortamda veya eksik oranda oksijenle ısıl işleme tabi tutulursa tetragonal yapıda ve süperiletken olmayan faz elde edilir. Ortorombik ve tetragonal yapı için kristal parametreleri ve yapılar Şekil 1.16' da verilmiştir.



Şekil 1.16. a) YBCO‟ nun ortorombik yapısı (I. Matsubara ve ark., 1989)
b) YBCO yapısının faz diyagramı (A. Mourachkine, 2004).

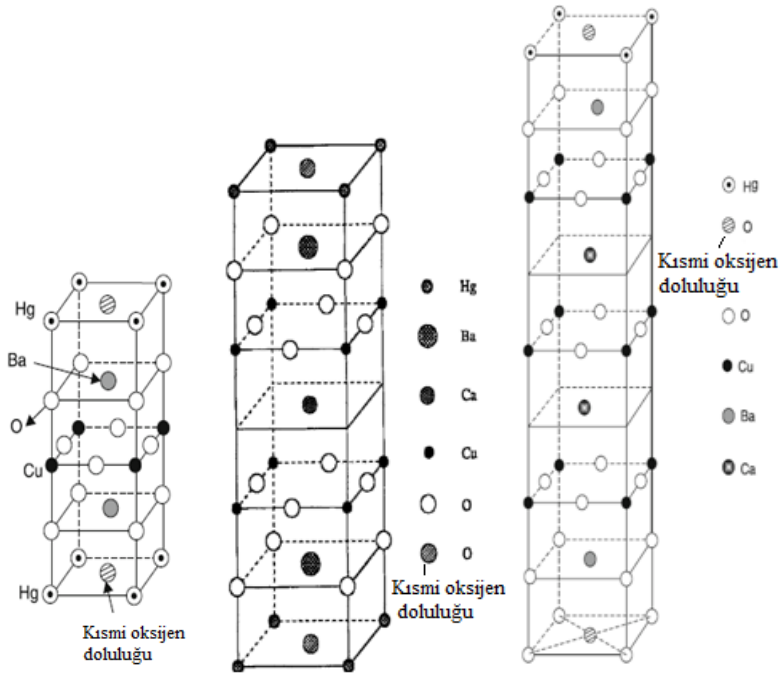
1.15. TBCCO Yapısı

Tl-Ba-Ca-Cu-O (TBCCO) süperiletken ailesi 1988 yılında Sheng ve Harman tarafından bulunuştur. Süperiletken faz geçiş sıcaklığı Tc = 125 K olan bu bakır-oksit ailesi gözlenen en yüksek geçiş sıcaklığına sahiptir. Yapısal olarak iki farklı gruptan oluşmaktadır. İlki BSCCO süperiletken ailesine çok benzer bir yapı gösteren TlSrCaCuO ailesidir ve BSCCO' da Bi yerine Tl alınmasıyla elde edilmiştir. Genel formülü TlSr2Can-1CunO2n+3 şeklindedir. n= 1,2,3 olmak üzere üç farklı fazı vardır. İkincisi ise TlBaCaCuO ailesidir. Genel formülü TlmBa2Can-1CunO2n+m+2 olan aile Tl-O düzlem sayısına göre iki ana gruba ayrılır. m=1 için n=1,2,3,4,5 ve m=2 için n=1,2,3,4 farklı değere sahip fazları vardır. m=1 için yapı tetragonaldir ve birim hücre parametreleri a=b= 3,8 Å ve c=5.4 Å +3.4n (n=1-5) Å olarak bulunmuştur. m=2 için kristal yapısı tetragonal simetriye sahiptir. n=1 için a=b= 3,9 Å, c= 23,2 Å, n=2 için a=b= 3,9 Å, c= 29,4 Å, n=3 için a=b=3,9 Å ve c= 36,0 Å'dur (Sheng ve Herman, 1988, Parkin ve ark., 1988).

1.16. HgBaCaCuO Yapısı

S. N. Putilin tarafından 1993 yılında bulunmuş olan civa bazlı süperiletken ailesinin genel formülü HgmBa2Can-1CunO2n+δ şeklindedir. m=1 için altı farklı fazdan oluşur. Bu süperiletken grubunda basıncın artmasıyla birlikte kritik geçiş sıcaklığı artmaktadır. Yüksek basınç altında yapılan ölçümlerde Tc 160 K' ye kadar çıkarılmıştır. Civa bazlı süperiletken sistemde süperiletken durumda baskın yük taşıyıcıları hollerdir (Ishida ve ark., 1998).

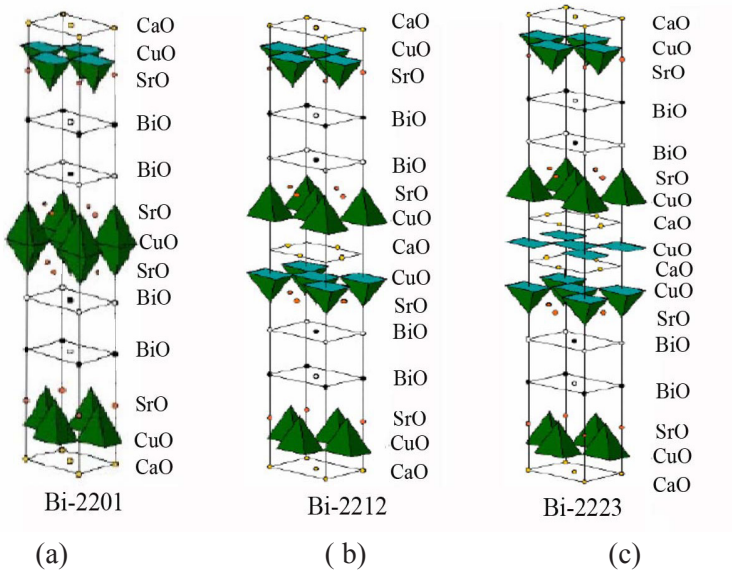
Hg bazlı süperiletken grubunun kristal yapıları BSCCO süperiletken ailesi ile büyük benzerlik göstermektedir ve BSCCO' da olduğu gibi Cu-O düzlem sayısının artmasıyla kritik sıcaklık artmaktadır. Bütün fazlar tetragonal simetriye sahip olup bunlardan bazılarının kristal parametreleri m=1 ve n=1 için a=b=3.8755 Å ve c=9.4952 Å, n=2 fazı için a=b=3.8601 Å ve c=12.725 Å ve n=3 fazı için a=b=3.888 Å ve c=16.102 Å olarak belirlenmiştir (He ve ark., 2001). Şekil 1.17' de a) Hg-1201 b) Hg-1212 c) Hg-1223 fazlarının birim hücreleri verilmektedir.



Şekil 1.17. a) Hg-1201 b) Hg-1212 c) Hg-1223 fazlarının birim hücreleri (A. K. Saxena ve ark., 2010. C. P. Poole Jr ve ark., 2007).

1.17. BSCCO Yapısı

BSCCO süperiletken ailesi 1987 yılında Mitchell ve arkadaşları tarafından Bi-Sr-Cu-O olarak keşfedilmiş ve sonrasında Maeda ve arkadaşları tarafından 1988 yılında Ca eklenmiştir (Mitchell C.W., 1987). Bu süperiletken grubun özelliklerinin başlangıç kompozisyonlarına, hazırlama yöntemlerine ve seçilmiş olan yöntemin değişken parametrelerine oldukça hassas olduğu görülmüştür (Tarascon, 1988). BSCCO sistemlerinde, Bi2Sr2Can-1CunO2n+4+y genel formülü ile elde edilebilen üç faz mevcuttur. Genel denklemde n, bir birim hücrede bulunan Cu-O tabakalarının sayısını vermektedir. Şekil 1.18' de BSCCO sisteminin kristal yapıları ve a) n=1 fazını b) n=2 fazını c) n=3 fazının faz yapıları gösterilmektedir.



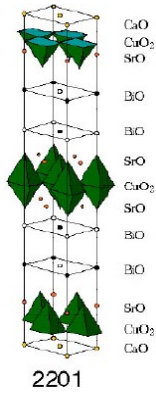
Şekil 1.18. BSCCO sisteminin kristal yapıları a) n=1 fazını b) n=2 fazını c) n=3 fazını göstermektedir (http:/ www.istec.or.jp)

1.18. Bi-Sr-Ca-Cu-O Camlarda Süperiletkenlik Faz Oluşumu, 2201 Fazının Oluşumu

BSCCO ailesinin en düşük sıcaklık fazıdır. Geçiş sıcaklığı 20 K civarındadır. İki BiO tabakası arasına sıkıştırılmış SrO ve CuO tabakalarından oluşmaktadır. Stronsiyum atomuna komşu olan dokuz tane oksijen atomuna sahiptir. İki BiO düzlemleri arasındaki mesafe 3.1 Å ve BiO-SrO tabakaları arası uzaklık 2.9 Å dur.

Bu faz genel olarak tetragonal yapıya sahiptir. Fakat ortorombik simetri de gösterebilir. Tetragonal yapı için birim hücre parametreleri a=b= 5.4 Å, c= 24.4 Å, ortorombik faz için ise birim hücre parametreleri a=b= 3.9 Å, c= 24.4 Å dur.

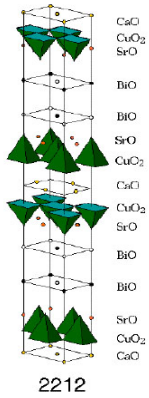
Şekil 1.19' da BSCCO sisteminin n=1 fazının kristal yapısı verilmiştir.



Şekil 1.19. BSCCO sisteminin n=1 fazının kristal yapısı

1.19. 2212 Fazının Oluşumu

2212 fazının geçiş sıcaklığı 80- 90 K arasındadır. Bu fazın kristal yapısı 2201 fazına benzemektedir. Bu iki faz arasındaki en önemli fark Sr/Cu/Sr sıralamasında ortaya çıkmaktadır. İki CuO düzlemi arasına Ca atomu yerleşmiştir. 2212 yapısı BiO/SrO/CuO/Ca/CuO/Sr/BiO şeklindedir. Bu faz için birim hücre tetragonal ve ortorombik olmak üzere iki tür simetri göstermektedir. Tetragonal yapıda birim hücre parametreleri a=b= 5.39 Å, c= 30.6Å iken ortorombik yapıda birim hücre parametreleri a= 5.39 Å, b= 5.41 Å ve c= 30.8 Å dur. Şekil 1.20' de BSCCO sisteminin kristal n=2 fazının kristal yapısı verilmiştir.

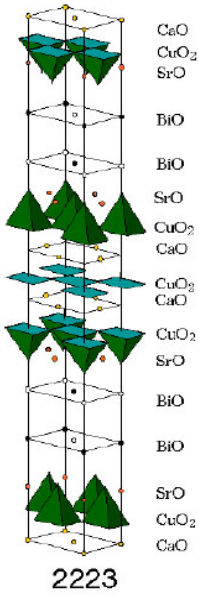


Şekil 1.20. BSCCO sisteminin kristal n=2 fazının kristal yapısı

1.20. 2223 Fazının Oluşumu

2223 fazının geçiş sıcaklığı 110 K civarında olup BSCCO ailesinin en yüksek geçiş sıcaklığına sahiptir. Bu faz sözde (psedo)-tetragonal yapıda olup, ikişer Bi-O ve Sr-O düzlemlerine ilave olarak iki Ca ve üç tane de Cu-O düzlemine sahiptir. Şekil 1.21' de 2223 bileşiğinin kristal yapısı gösterilmektedir. 2212 bileşiğinin kristal yapısına ilave olarak bir Ca ve CuO2 düzleminin gelmesi, c-eksenini 37.1 Å' a yükseltmiştir. Şekilde görüldüğü gibi Cu atomları, piramit şeklindeki yapıya ilave olarak 4' er oksijen atomu ile kare şeklinde de düzlemler oluşturmaktadır.

Birim hücre tetragonal ve a=b=5, 4 Å ve c=37,1 Å' dur (www.iys.inonu.edu.tr).



Şekil 1.21. BSCCO sisteminin kristal n=3 fazının kristal yapısı

1.21. Süperiletkenlerin Teknolojideki Uygulama Alanları

1911 yılında ilk kez Hollandalı fizikçi Heike Kamerlingh Onnes, belirli şartlarda civanın süperiletken olduğunu buldu. Sonraki yıllarda, bir kısmı Onnes tarafından olmak üzere, birçok elementin ve binlerce metal alaşımın da birbirlerinden farklı şartlarda süperiletken olabileceği anlaşıldı. Her geçen gün bu maddelere yenileri ekleniyor. Her şey bir yana böyle bir süperiletken madde bulunduğunda, öncelikle, insanlık tarihinin en önemli enerji tasarrufu imkanı kendiliğinden ortaya çıkacaktır. Bu tasarruf, sadece daha önce kullanılmayan

enerjinin nihai kullanım noktasına kadar gelmesi ile elde edilecek bir tasarruf değil, aynı zamanda özellikle cisimlerin hareketi sırasında, sürtünmeden kaynaklanan enerji kayıplarından da büyük ölçüde kurtulmasıdır.

Süperiletken maddenin en önemli özelliklerinde biri mükemmel diyamanyetik olmalarıdır. 1933 yılında, Messnir ve Ochsenfeld, bir metalin süperiletken olduktan sonra, içinden manyetik akım geçişine izin vermediğini gösterdiler. Şöyle ki, kritik sıcaklığın altında soğutulmuş bir süperiletken, üstten hafif, fakat güçlü bir mıknatısa yaklaştırıldığında, süperiletken parça havada kalacaktır. Buna, süperiletken metallerin 'levitasyon' özelliği denmektedir.

Süperiletkenlerle elde edilen güçlü manyetik alan vasıtası ile hareket eden MAGLEV trenleri geliştirilmiştir. Süperiletken maddelerde görülen manyetik itme kuvveti (Meissner etkisi), Batı ülkelerinde halk arasında 'uçan trenler' diye adlandırılan, manyetik yastık üzerinde kayan MAGLEV trenlerinin yapılması fikrini doğurmuştur. Başta Japonya ve Almanya olmak üzere MAGLEV trenleri üzerinde yapılan araştırmalarda bugüne kadar 581 km/h hıza ulaşılmış bulunulmaktadır. Bu neredeyse ortalama bir jet uçağının optimum uçuş hızına yakındır.

Japonya da geliştirilen, süperiletken MAGLEV trenleri, özel bir ray üzerinde, aracın her iki ucunda bulunan süper soğutmalı, süperiletken mıknatıslar vasıtası ile yükseltiliyor. Tren hareket ettiğinde raydaki iletkenlere verilen elektrik akımı bir itme gücü oluşturuyor. Tren 100km/h hızı aştığı anda, tekerlekleri içe katlanıyor ve hat üzerinde havlanmaya başlıyor. Yani tren, sürtünmesiz bir ortamda hattın üzerinde adeta uçmaya başlıyor. Enerji tasarrufu içinde ısınan mıknatıslar bir soğutma sistemi ile soğutuluyor. MAGLEV trenini istendiğinde durdurmak için ise, akım yönü tersine çevriliyor. İleriye doğru hızla akan aracın kütlesi, bu sefer zıt yönde bir itme gücü ile durduruluyor. Bu, tıpkı uçaklarda piste inişten sonra kullanılan motor freni gibidir.

Süperiletkenler sayesinde yüksek manyetik akım yoğunluğu elde edilebildiğinden, halk arasında 'emar' olarak bilinen 'magnetik rezonans(MR) görüntüleme' cihazları geliştirilmiş ve tıbbi teşhis alanında önemli bir mesafe kat edilmiştir. Tıpta teşhis için doktorlar, insan vücudunun içinde ne olup bittiğini anlamak için kesici olmayan aletlere ihtiyaç duyarlar. Vücudun içine, bir güçlü süper iletken manyetik alan etkileyince, yağ moleküllerinde ve vücudun suyunda bulunan hidrojen atomları manyetik alandan enerji kabul etmeye zorlanırlar. Bunlar daha sonra bu enerjiyi bir bilgisayar tarafından grafik şeklinde gösterebilecek sıklıkta dışa verirler.

1000 KW ve 10 GVA gibi, bugüne kadar hayali bile mümkün olmayacak derecede yüksek kapasitede enerji iletim kablolarının üretimi gerçekleştirilmiştir.

Bu kabloların henüz çok kırılgan olmaları nedeniyle, bilimsel araştırmalar devam etmektedir.

Parçacık fiziği deneylerinde kullanılan parçacık çarpıştırıcılarında ışık hızına yakın hızlarda hareket eden atom altı parçacıklarının merkeze bağlı tutulabilmesi için gerekli olan güçlü mıknatıslar, ancak süperiletkenlerle yapılabilmektedir. Bu mıknatıslar gereken enerjinin büyüklüğü, çoğu zaman istenilen enerji düzeyinde deneylerin yapılmasını mümkün kılmamaktadır. Cern' de yapılan deneylerde yaklaşık 2000 tonluk mıknatıs, ışık hızına yakın hızlarda hareket eden atom altı parçacıklarının merkeze bağlı tutulabilmesini sağlamakta bu durum süperiletkenlik sayesinde yapılabilmektedir.

Günümüzde süperiletken tabanlı bolometrelerin kullanımı yaygındır, bu aletler kızılötesi (infrared) ışınımı veya sensörün sıcaklığında bir değişime neden olan herhangi bir ışıma enerjisini ölçmeye yarayan bir cihazdır. Bu cihazlar optiksel iletişimde, spektroskopide, termal algılamada askeri amaçlı görüntüleme sistemlerinde ve biyomedikal uygulamalarda geniş çaplı kullanım alanlarına sahiptir. Yüksek sıcaklık süperiletkenlerin (HTS) keşfinden bu yana yakın ve uzak kızılötesi dalga boyu bölgesinde kullanılmak üzere farklı bolometreler bu malzemelerden üretilmiştir.

Hemen tüm elektronik devrelerde ve özelliklede entegre devrelerde ara bağlantılarda kullanılan iletkenlerin dirençlerinden kaynaklanan sorunlar, önemli bir maliyet unsuru olmaktadır. Bu sorunların, süperiletkenlerin kullanılması ile giderilebileceği düşünülmektedir ve ancak, mıknatısların süperiletkenlerden yapılması ile ileri düzeyde deneyler yapılabilmektedir.

Bugün hala, insanların yaşayabilecekleri şartlarda ve sıcaklıklarda bilinen teknolojik uygulamalarda kullanılabilecek özelliklere sahip süper iletken bir madde bulunmuş değildir bu nedenle bilimsel araştırmalara, deney imkanlarının geliştirilmesine daha çok önem verilmelidir (http://www.fizikportali.com).

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

1986 yılında bulunan yüksek sıcaklık süperiletkenliği ile ilgili çalışmalar, günden güne heyecan uyandıran bir hızla, yeni süperiletken malzemeler bulunması için yapılmaktadır. Bu amaçla geçiş sıcaklığı, Tc, ve kritik akım yoğunluğu, Jc, değerlerinin artırılması malzemelerin günlük yaşantımızda ve teknolojik uygulamalarda kullanılması için gösterilen çaba halen önemini koruyarak devam etmektedir. Yüksek sıcaklık seramik süperiletken ailelerinin bulunuşu, çalışmalara oldukça iyi bir ivme kazandırmıştır. Bilim insanları, BSCCO sisteminin cam oluşum bölgesini iyi yönde geliştirmek, elektriksel ve fiziksel

özelliklerini artırmak için sistem içerisine çeşitli katkılar yapmakta ve değişik varyasyonlar denemektedirler. Bizde bu çalışmalar doğrultusunda yüksek elektriksel performansı, mümkün olan en iyi yapıyı ve yüksek geçiş sıcaklığını elde etmek için lazerle büyütülen saf ve katkılı Bi-2212 süperiletkenleri üzerinde çalışıyoruz. Yapıya katkılanan malzemenin önemi kadar hazırlama teknikleri de bu çalışmalarda önemli yer tutmaktadır. Aşağıda araştırma gruplarının değişik yöntemlerle hazırladıkları farklı katkılı malzemeler için LFZ methodu ile yaptıkları çalışmalar bulunmaktadır.

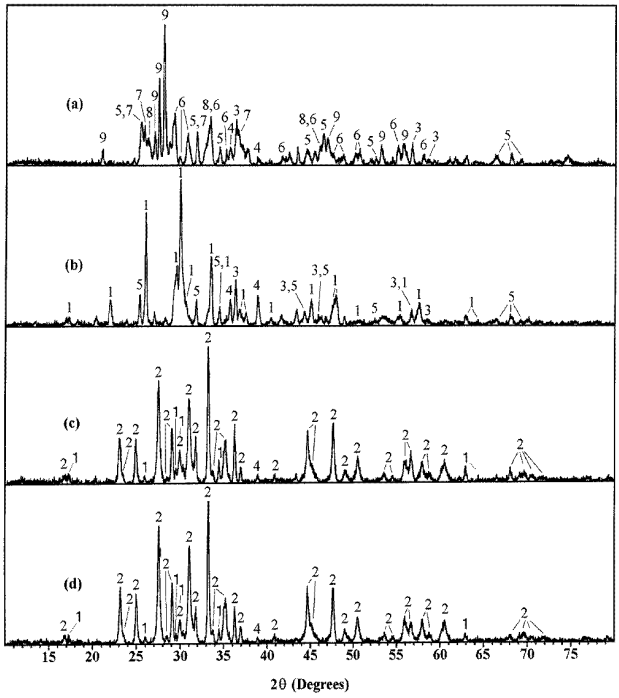
A.Sotelo ve arkadaşları (1993), 110 K geçiş sıcaklığına sahip (Bi1-xPbx)2Si2Ca2Cu3O10+δ süperiletken malzemesini hazırlamak amacıyla asetatlı bileşikler ile polimer tekniği kullanmışlardır. UV spektroskopi yardımıyla başlangıç solüsyonlarının karakterizasyonu sonucunda sentezleme sürecinin diğerlerine göre daha iyi olduğunu rapor etmişlerdir. IR spektroskopisi ve TGA sonuçlarının, XRD sonuçları ile birlikte değerlendirilmesiyle ara ürünlerde pozitif sonuçlar bulmuşlardır. AC manyetik duygunluk çalışmalarının XRD çalışmaları ile tutarlı; uygun sinterlemeden sonra (Bi1-xPbx)2Sr2CaCu2O8+δ yapısında 80 K civarında süperiletken fazını gözlemlemişlerdir. Geliştirilen sinterleme şartları sonucunda neredeyse 110 K' de tek fazlı süperiletken gözlemlemişlerdir. Diğer solüsyon metodlarına göre; polimerizasyon tekniğinin kullanımı ile daha homojen, küçük boyutlu parçacıklar ve daha geniş tanecik yapısı elde etmişlerdir.

A.Sotelo ve arkadaşları (1993), çeşitli oranlarda Pb, Sr ve Ca katkılı yüksek sıcaklık süperiletkenlerini polimer sentezi metodunu kullanarak hazırlamışlardır ve örneklerin karekterizasyonu için XRD, SEM, AC manyetik duygunluk ve enerji dağınımı yöntemini kullanmışlardır. Yaygın olarak Bi-2223 fazı Sr eksikliğinde ve Pb katkısının fazla miktarda olduğunda gözlemlemişlerdir. En iyi tanecik içi özelliğin Bi1.8Pb0.35 Sr1.87Ca2.1Cu3O10+y stokiyometrik oranda hazırlanan örnekte olduğunu rapor etmişlerdir.

M.T. Ruiz ve arkadaşları (1993), Bi-Sr-Ca-Cu-O sisteminin yüksek sıcaklık fazını (Tc, DSC, TGA), farklı solüsyon teknikleri ile birlikte katı-hal tepkime yöntemi kullanarak hazırlamışlerdır ve örneklerin X ışını kırınımı, elektron mikroskobu, manyetik AC duygunluk ölçümlerini yapmışlardır. Yeni bir yöntem olan polimer solüsyon tekniği ile (2223) faz yüzdesine karşılık, düşük faz yüzdesinin etkisini araştırmışlar. Literatürde verilen en iyi hazırlama tekniklerine göre bu yöntem sayesinde, örneklerin süperiletkenlik özelliklerinde benzer sonuçların ortaya çıktığını bulmuşlardır. Çözelti sentezi ile üretilen örneklerin; enerji yayılma spektroskopi analizine göre katı-hal tepkime metoduyla hazırlanan malzemelerdeki CuO tabakalarından daha fazla olduğunu bulmuşlardır.

A.Sotelo ve arkadaşları (1996), süperiletken Bi2O3-PbO-SrO-CaO-CuO sisteminin faz diyagramına dayandırarak yaptıkları yeni bir işlemde tek fazlı (Bi,Pb)2Sr2Ca2Cu3O10 (2223) seramiklerinin yeni düzenini çalışmışlardır. 2223 formunun çok yavaş olan kinetik reaksiyonlarının üstesinden gelebilmek için farklı karışımlar hazırlayıp çalışmışlardır. En iyi sonuçları Bi1,84Pb0,34Sr1,8Ca1,2Cu2O8, Ca2Cu2O8, CuO ve Bi1,84Pb0,34Sr1,7Ca1,3Cu2O8Sr0,2Ca1,8 – CuO3 ve CuO in karışımlarını kullanarak elde etmişlerdir.

A.Sotelo ve arkadaşları (1997), metal asetatları kullanarak kısa bir ısıl işlemden sonra Bi-2212 fazı oluşumuna yol açan bir metod ile çalışmışlardır. Isıl işlem 750o C' de 2 saat+820o C' de 2 saat olmak üzere 4 saat kalsinasyon, 855o C' de 1 veya 3 saat sinterleme ve presleme işleminden oluşmaktadır. Yaygın olarak kullanılan sol-gel metodunun aksine polythylenimine tekniği ile daha büyük tanecikler elde edildiğini rapor etmişlerdir.

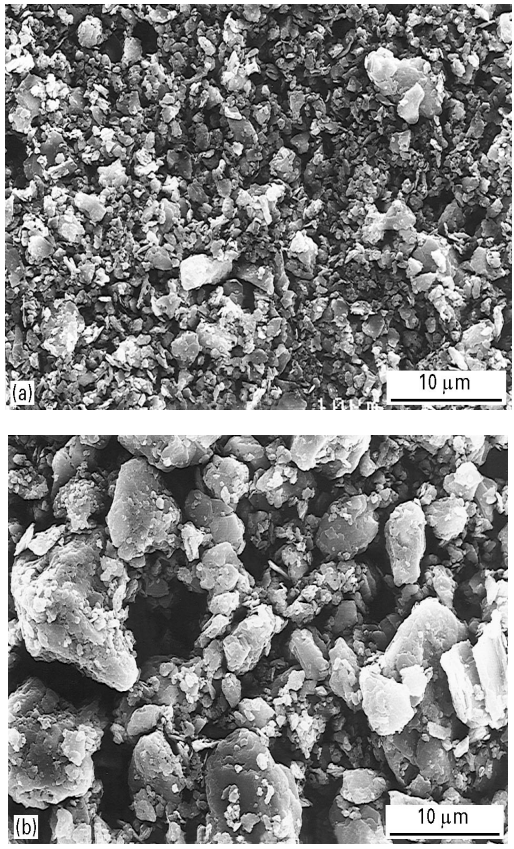


Şekil 2.1. Polimer tekniği ile hazırlanan malzemenin XRD grafikleri

Şekilde a) fırınlanmış ; b) 750 0C' de 2 saat ve 820 0C' de 2 saat kalsine edilmiş; c) 855oC' de 1 saat sinterlenmiş; d) 855 oC' de 3 saat sinterlenmiş örnekleri göstermektedir. 1 nolu bölge 2201, 2 nolu bölge 2212, 3 nolu bölge CaCuO2,

4 nolu bölge CuO, 5 nolu bölge SrCuO2, 6 nolu bölge 14:24, 7 nolu bölge SrCO3, 8 nolu bölge CaCO3, 9 nolu bölge Bi2CuO4 fazlarına ait olup, malzeme hazırlamanın her evresinde olan gelişmeleri gözlemlemişlerdir.

A. Sotelo ve arkadaşları (1997), uygun metal asetatları ile polimer metodunu kullanarak Bi2Sr2CaCu2O8+y (2212) fazına karşılık 855 oC sıcaklıkta kısa bir sinterleme (6-12 h) işleminden sonra 93 K' den yüksek bir kritik geçiş sıcaklığına sahip malzeme hazırlamış olup; ara fazın ve son örneklerin analizlerini XRD, SEM ve enerji dağınımlı yörünge ölçer ile makroskobik süperiletken özellikleri alternatif akım manyetik duygunluk ve direk akım manyetizasyonundan elde etmişlerdir. Kullanılan malzeme hazırlama tekniği sayesinde geniş anlamda mükemmel saflıkta, tanecikli ve daha kısa sinterleme işlemi yaparak kolay üretilen malzemeleri elde etmeye liderlik ettiklerini göstermişlerdir. Kullanılan tozların yönlendirilmiş süperiletken örneklerini hazırlamadaki önemini rapor etmişlerdir.



Şekil 2.2. Bi2Sr2CaCu2O8+y fazına ait SEM fotoğrafları

Şekilde görülen SEM fotoğrafları 8550C' de 1 saat ve 3 saat sinterleme yapılan toz numuneler aittir. Şekilden de anlaşılacağı gibi 3 saat yapılan sinterlemenin sonucunda numunenin tanecik boyutunda önemli bir iyileştirme olduğunu rapor etmişlerdir.

F.M. Costa ve arkadaşları (1997), LFZ tekniğini kullanarak seramik Bi-Sr-Ca-Cu-O sistemi üzerinde Sr0.3Ca0.7CuO2 (1/1) yapısının kristalleşmesi için ana faz ile dallanma morfolojisini, dallar arasındaki boşlukta oluşan Bi2Sr2CaCu2O8 (2212) ve Bi4Sr4CaCu3O14 (4413) süperiletken fazlarının kristalleşmeyi takip ettiğini ve 1/1 dallanması için en iyi yönelimin çekme doğrultusuna paralel olan b ekseninde görüldüğünü rapor etmişlerdir.

F.M.Costa ve arkadaşları (1997), LFZ (Laser Floating Zone Melting) yöntemi ile büyüttükleri Bi-Sr-Ca-Cu-O süperiletken tel sisteminin, manyetik duygunluk ve kritik akım yoğunluğunun, kuvvetle çekme oranına bağlı olduğunu ve akım iletimi ile ilgili en uygun tanecik yöneliminin en yüksek çekme oranı olan 4.17x10-6 ms-1 değerinde elde edildiğini, bu şartlar altında büyütülen tellerin en düşük süperiletken faz kesrine sahip iken en yüksek kritik akım yoğunluğu (Jc) değerini aldığını rapor etmişlerdir. Kristal doğrultusu ana yapı ile aynı olan 4413 ve 2212 süperiletken fazlarının ana fazı kristalize etmek için Sr0.3Ca0.7CuO2 (1/1) fazının; b ekseninin tel eksenine doğru uygun bir yönelim göstermesine önderlik ettiğini ve ısıl işlemden sonra yönelimin 2212 ve 2223 fazlarının yeni kristaller içerisinde oluştuğunu bildirmişlerdir.

L. A. Angurel ve arkadaşları (1998), LFZ tekniği ile yönlendirilmiş uzunluğu 10 cm ve çapı 1mm olan silindirik polikristal Bi-2212 örneklerinin üzerinde çalışmışlardır. 77 K' de ki kritik akım yoğunluğunu geliştirmek için örneklerin mikroyapısı üzerinde büyütme oranının etkilerini analiz etmişlerdir. Yönlendirilmiş materyallerin son iletim özelliklerinin iyi tanecik yönelimi ve daha geniş tanecik boyutu arasındaki dengeden elde edildiğini rapor etmişlerdir. LFZ ile üretilen BSCCO çubukları, düşük alanlarda akım taşıyıcılarının gelişimi için önermişlerdir.

F.M. Costa ve arkadaşları (1999), Bi2SrO2Ca2Cu4O11 (2224) düşük miktardaki bileşiğinden LFZ kullanılarak üretilen tellerin 800-870 0C' deki 1.5 -24 saatlik ısıl işlem esnasındaki faz gelişimlerini incelemişlerdir. Büyütülen tellerin dallarında Sr0.3Ca0.7CuO2 (1/1) ortalama sabit kalınlığı δ=7.8μ.m olan yapı, iç içe büyüyen dallar arasında Bi4Sr4CaCu3O14 (4413) yapısında, Bi2Sr2CaCu2O8 (2212) fazı ve CuO kübik taneciklerin eksensel bir yönelime sahip olduğunu bilmişlerdir. Esas olarak '1/1' kupratının ve '4413' bileşenin yarı kararlı olduğunu ve T≥800 0C ye yakın durumda reaksiyona girdiğini ve '2212',

‘2/1’ ve Sr7Ca7Cu24O41 ‘14/24’ denge fazlarına dönüştüğünü rapor etmişlerdir. ‘2212’, ‘2/1’ ve ‘14/24’ fazlarının büyütme kinetiğinin zamanla parabolik bir bağımlılığa uyduğunu ve açığa çıkan difüzyonun katı hal durumunda kontrol edilebilir bir mekanizmaya ve aktivasyon enerjilerinin 170-400 kJ mol-1 civarında olduğunu rapor etmişlerdir. Bütün fazların reaksiyon oranları büyütülen tellerin ‘1/1’ hacim kesrine bağlı, T≥835 0C sıcaklıkta Bi2Sr2Ca2Cu3O10 (2223) fazının oluştuğunu ve bu fazın büyüme mekanizmasının 2212 fazının mekanizmasına benzemesine ve Ca ve Cu’nun ‘2/1’ve CuO fazlarında, 2212 düzleminde zenginleştirilmesine rağmen tüm reaksiyonun dört adımda ve aktivasyon enerjisinin 1.5 MJ mol-1’ e yakın bir değerde olduğunu ve deneysel sonuçların ‘2212’- ‘2223’- ‘2/1’- ‘14/24’ fazlarının 835-870 0C’ de 2223 fazının hava ortamında termodinamik olarak kararlı olduğunda 2234 bileşimi için uyumlu olduğunu ifade etmişlerdir.

L. Garcia ve arkadaşları (1999), LFZ ile büyütülen BSCCO 2212 tellerinde normal geçiş sürecini araştırmışlardır. Bu geçiş sürecini araştırmak için darbeli çalışmalar altında telleri test ve ölçüm yapılması amacıyla geliştirilen, özel bir donanım kullanmışlardır. Geçişin başlangıç ve ilerme mekanizmasını analiz etmişler ve direnç veya sıcaklık gibi büyüklüklerin devrimini tahmin eden modelleri deneysel sonuçları karşılaştırmak için önermişlerdir.

F.M.Costa ve arkadaşları (2001), LFZ tekniğini Bi-Sr-Ca-Cu-O süperiletken sistemini yönlendirmek için kullanmışlardır. Bileşiğin tel ekseni boyunca eriyik bölgeden Bizmutun kuvvetli bir ayrılık profili gösterdiğini ve Kalsiyum miktarının tükendiğini, dallanma morfolojisi ile birlikte süperiletken olmayan (Sr0.3Ca0.7)CuO2 fazın katılaşan ilk faz olduğunu rapor etmişlerdir.

M. Mora ve arkadaşları (2002), LFZ tekniği ile yönlendirilmiş tabakalandırılmış % 2 Ti eklenmiş Bi-2212 ince çubukların mikro yapısı üzerine Titanyumun etkisini araştırmışlardır. Titanyumun merkezde büyük bir çekirdeklenmeye neden olduğunu ve dolayısıyla da grainlerin büyüklüğünü azalttığını bildirmişlerdir. Ayrıca aynı büyüme şartlarında örneğin yapısının güçlü bir şekilde azaldığını ve 77 K’ deki süperiletken özelliklerinin kötüleştirdiğini bildirmişlerdir.

E.Natividad ve arkadaşları (2002), üç farklı Bi-2212 tozları, Bi ve Sr içeriğinin her ikisinde sitokiyometrik sapmalar ile birlikte Bi/Sr oranında olduğu gibi, LFZ tabakalı ince çubukların üretiminden sonra başlangıç malzemeleri olarak kullanmışlardır. Mikroyapıdaki tavlanan ve büyütülen çubukların gelişimi ICP analizi, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dağıtıcı spektroskopi mikroanalizi ile çalışmışlardır. Faz dağılımındaki farklılıkları

başlangıç sitokiyometrisi ile ilgili çubukların, konsantrasyonu ve kompozisyonu ile işaretlemişlerdir. Sonuç olarak, kritik sıcaklık üzerinde bu mikro yapısal safsızlıkların etkisini, 77 K' de kritik akım yoğunluğunu ve çubukların çivileme davranışını tartışmışlardır.

E.Natividad ve arkadaşları (2002), LFZ ile yönlendirilmiş Bi-2212 Bi2Sr2CaCu2O ince çubuklarını hava ortamında 870 0C ve 801 0C olmak üzere iki kere tavlama işlemine tabi tutarak üretmişlerdir. Birbirini takip eden soğutma sürecinden sonra elektriksel özelliklerin değiştiğini ve bu nedenle 3 farklı soğutma oranını test etmişlerdir. Bunlar i) Sıvı nitrojende quench ii) Alüminyum tüp içerisinde hava ile soğutma ve iii) Fırın içinde soğutmadır. En hızlı soğutma oranındaki direnç değerinin normal durumdaki direnç değerinden daha yüksek olduğunu, çubukların ekseni boyunca Tc dağılımlarının soğutma işleminden etkilenmiş olduğunu, kritik akım yoğunluğu Jc' nin 72 K olan büyüklüğünde fazla bir değişikliğe yol açmadığını, mekaniksel özelliklerin soğutma oranından fazla etkilenmeyip, sadece sıvı nitrojen içinde quench yapılan örneklerin ısıl işlemden hemen sonra çatladığını ve çift tavlamanın iyi elektriksel ve mekaniksel özelliklerininin ortaya çıkmasında önemli bir rol oynadığını rapor etmişlerdir.

E.Natividad ve arkadaşları (2002), LFZ teknikleri ile üretilen ince Bi-2212 çubukların fiziksel özelliklerinin ve mikroyapısının iyileştiğini ve yüksek kritik akım değerini rapor etmişlerdir. Malzemenin sitokiyometrisi veya işlem parametrelerini değiştirerek, homojenliğini ve Ic değerlerini arttırmayı başarmışlardır. Çubukların merkezine doğru, Bi-2212 süperiletken taneciklerinde aşırı Bi içeriği nedeniyle düşük Tc elde etmişlerdir

J.I.Peña ve arkadaşları (2002) , yüksek erime sıcaklığına sahip 9 mol % Y2O3 oranında Al2O3-ZrO2 içeren malzemeyi LFZ tekniği kullanılarak ve belli bir doğrultu da katılaştırılarak üretmişlerdir. Büyüme değişkenlerinin bir fonksiyonu olarak ötektik mikroyapılarını araştırmışlardır. 50 mm/h oranından daha az bir değerde kolonisiz, lamellar mikroyapısı arasındaki girme derinliğinden 600 oC/mm değerine sahip homojen bir ısıl gradyenti katılaştırma ekseni için kullanmışlardır. Daha yüksek büyütme oranlarını ise hücresel yapıları üretmek için kullanmışlardır. Koloniler alümina (0001) ve Zirconia (110) değerlerinde, büyüme doğrultusuna paralel bir şekilde büyütmüşlerdir. Düzenli bir lamellar mikroyapısını 1500 oC' de sabit bir ısıl işlem esnasında düşük büyüme hızı kullanarak elde etmişlerdir. .

L.Yang ve arkadaşları (2003), Lazer Floating Zone (LFZ) yöntemi ile iki adımda tavlanan BiSr2Ca3.3Cu5.3O23 nominal değerlerde hazırlanan numunelerini SEM ve X ışını enerji dağılımını kullanarak araştırmışlardır.

HRTEM fotoğrafları 2223 ve 2212 fazlarının yarı birim hücrelerinin iç içe geçmesi ile oluşan 2234 fazının bir kanıtı olduğunu süperiletken tanecik sınırlarında sıvı fazın olmasına dayanarak iç içe büyüyen bölgelerin arasındaki ara yüzün iki çeşit katı hal mekanizmasına sahip olduğunu ve 2234 fazının gelişiminde iç içe büyümesinin rol oynadığını ifade etmişlerdir.

M.F.Carrasco ve arkadaşları (2004), katı hal tekniğiyle üretilen çubukları öncül (pre-cursor) olarak kullanarak LFZ tekniğiyle grainlerin yönlendirilmesine çalışmışlardır. Bi2Sr2CaCu2O8 (2212), Bi2Sr2Ca2Cu3O10 (2223), Bi2Sr2Ca3Cu4O12 (2234) bileşiklerinin çubuklarının mikro yapısını ve süperiletkenlik özelliklerini ölçerek malzemeleri karakterize etmişlerdir. Malzemedeki anafaz oluşumunun çubukların yarıçapı boyunca meydana geldiğini, serbest Bizmutların çevresindeki fazlarla reaksiyona girerek Bizmutça zenginleşmiş kristalleşmeye yol açtığını rapor etmişlerdir. Ayrıca aşırı Ca ve Cu fazlalığında sitokiyometrik oranlarda (2212), (2223) ve (2234) örneklerinin mikro yapısında değişimler meydana getirdiğini bildirmişlerdir. Tavlama esnasında bazı (2223) süperiletken yapısının serbest Bizmut bölgeleri arasındaki sınırda oluştuğunu gözlemlemişlerdir.

F.M. Costa ve arkadaşları (2004), LFZ ile büyütülen BSCCO çubukların akım taşıma kapasitelerinin telin yapısı üzerinde çarpıcı bir değişim oluşturduğunu bildirmişlerdir. Çözücü maddedeki iyonik taşınımın artmasının ve bunun sonucunda faz oluşumunun gerçekleşmesinin, yönlendirilen çubukların üzerinde rastgele bir kristal yöneliminin oluşumunu engellediğini rapor etmişlerdir.

V.V. Lennikov ve arkadaşları (2004), saf ve MgO katkılı lazerli bölge eriyik LZM tekniği ile yönlendirilmiş Bi2.03Sr1.93Ca1.07Cu2.05O8+y düz bir şekilde tek parça olarak hazırlamışlardır. Tanecik yönelimlerinde yüzeyde XRD çalışılmış olup; yönlendirilen numunelerin tavlama süresinde MgO içeriğinin birer fonksiyonu olarak iki farklı şekilde çalışmışlardır. Tanecik sınır açılarının bütün durumlarda ve tüm numuneler için 10o' nin üzerinde olduğunu rapor etmişlerdir. LZM sonrası tavlama esnasında faz formasyonu çalışılmış olup; MgO içeren numuneler için Bi-2212 faz formasyonun hızlı bir şekilde oluştuğunu, AC manyetik alınganlık çalışmalarının tavlanmış numuneler üzerinde Jc ve Tc değerlerini elde etmek için gerçekleştirmişlerdir. Jc değerlerinin MgO katkılı numunelerde arttığını, geçiş sıcaklık değerlerinde ise gözle görülür bir artışın olmayıp neredeyse sabit kaldığını rapor etmişlerdir.

M.F. Carrasco ve arkadaşları (2004), LFZ (Laser Floating Zone) yöntemini elektriksel alan yardımı ile hazırladıkları telin mikroyapısını katılaştırma

sürecinde uygun hale getirmek için çalışmışlardır. Dc manyetik akım değerinin yaklaşık 8 Acm-2 uygulandığı katılaştırma sürecinde, faz gelişimini, kristal şeklini ve etkili dağılım sabitlerini olumlu yönde etkilediğini, ara yüzeylerin büyütme işlemi esnasında pozitif yönde polarize olduğunu ve bu durumda sistemin yarı dengeli durumdan saparak (SrxCa1-x)14Cu24O41(14/24) kupratının esas kristal yapısının dengeli olarak gelişmesine öncülük ettiğini, geleneksel ve LFZ işleminin ardından esas kristal yapısını SrxCa1-xCuO2(1/1) in morfoloji ile kıyasladıklarında 14/24 kristallerinin tel ekseni boyunca uzamanın iki katı büyüklüğünde ve tel kalınlığının yarı kalınlığında yöneldiğini rapor etmişlerdir.

E.Natividad ve arkadaşları (2004), Tek yönlü iyileştirme sürecini, LFZ ile yönlendirilmiş Bi-2212 süperiletken ince çubukların özelliklerini geliştirmek için kullanmışlardır. Bu süreci kontrol edilebilen 4 tavlama ve 4 büyütme işlemini kısa zamanda ve yüksek kritik akım yoğunluğu elde etmek amacı ile kullanmışlar. Sonuç olarak 30 denemeden sonra kritik akım değerlerini üçün bir faktörü olarak arttırmayı başarmışlardır.

M.F. Carrasco ve arkadaşları (2004), LFZ (Laser Floating Zone) yöntemini, yeni elektriksel alan yardımı ile birlikte kullanarak (EALFZ) hazırladıkları Bi2Sr2CaCu2O8 (2212-BSCCO) telinin büyültülmesi için kullanmışlardır. Elektriksel akım uygulamaları kristalleştirme ara yüzeyi üzerinden, geleneksel LFZ tekniği kullanılarak üretilen örnekler ile bu yeni tekniğin uygulanmasıyla yönlendirilen 2212-BSCCO polikristal tellerin faz doğası karşılaştırılmıştır. Büyütme işlemi esnasında akım uygulamasının tel ekseni boyunca seçici ve daha yoğun iyonik bir göçe neden olduğunu ve artan süperiletken faz kesimi ile azalan erime sonucunda güçlü bir tanecik yöneliminin gözlendiğini göstermişlerdir. Süperiletkenlik özelliklerin geliştirilmesindeki esas sonucun 77 K' de kritik akım yoğunluğu değerlerinin LFZ tekniği ile kullanılarak yapılan tellerden 1.2x 103 A/cm3 değerinden, EALFZ tekniği kullanılarak hazırlanan tellerin kritik akım yoğunluk değerinin 2.8x103A/cm3 artması olarak rapor etmişlerdir.

A. Sotelo ve arkadaşları (2005), sol-gel metodu ile Bi2Sr2CaCu2O8+δ yapısına değişik oranlarda Ag katkılı çubuklar hazırlamış ve bu çubukları yönlendirmek için CO2 lazerli LFZ tekniği kullanmışlardır. Yönlendirilen tabakalı çubuklarda, Ag' nin, Bi-2212 yapısının düşük çözünebilirliği yüzünden matris içerisinde küresel parçacıklar olarak yerleştiğini rapor etmişlerdir. Tavlamadan sonra bu küresel parçacıkların şekilleri uzayarak malzemenin boşluklarına yerleşip mekanik özelliklerin iyileşmesine yol açmışlardır.

Mekanik özelliklerde ortalama % 40' a kadar Ag katkısının iyi sonuç verdiğini gözlemlemişlerdir. Ayrıca LFZ tekniği ile hazırlanan Ag katkılı çubuklardan elde edilen ölçümlerden süperiletkenlik özelliklerin neredeyse değişmeden kaldığını, Ag katkısının % 5' ten yüksek değerlerinde hem mekanik hem de süperiletken özelliklerinin bozulduğunu rapor etmişlerdir.

F. Capel ve arkadaşları (2006), Bi2-xPbxSr2CaCu2Oy (x=0 ve 0,4) silindir numuneler üreterek bu çubukları LFZ methoduyla yönlendirmişlerdir. Daha sonra elde edilen çubuklar tavlanmış ve mekanik ölçümlerini yapmışlardır. G; Young modülü, E; Vickers dayanıklılığı, H ve Weibuu parametreleri gibi fiziksel büyüklükler Laser Scanning Confocal Micruscopy (LSCM) kullanılarak analiz etmişlerdir. Sonuçta, yapısal analiz ve mekanik özellikler arasındaki ilişkiyi ortaya koymuşlardır.

L.A.Angurel ve arkadaşları (2006), lazerleri; süperiletken malzemeleri karakterize etmek için değişik lazer teknikler kullanmışlardır. Karakterize edilen bu bulk süperiletkenleri yüksek güç uygulamaları için kullanılmışlardır.

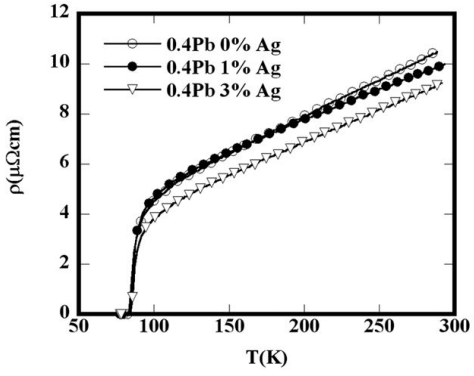
A.Sotelo ve arkadaşları (2006), Bi2-xPbxSr2CaCu2Oy yapısında (x=0, 0.2, 0.4 ve 0.6) Pb katkılı cam silindir numuneleri hazırlamışlardır ve bu öncül malzemeleri LFZ methodu ile yönlenderilmiş çubukları üretmek için kullanmışlardır. Numunelerin mikroyapısını tanımlayarak elektriksel özellikleri ile ilişkilendirmişlerdir ve Pb katkılamasının normal geçiş ile karşılaştırılmasını E-I eğrilerini kullanarak bulmuşlardır. En keskin geçişin 0.4 Pb katkılı örnek olduğunu rapor etmişlerdir.

M.F. Carrasco ve arkadaşları (2006), Bi-Sr-Ca-Cu-O süperiletken sisteminin kristal yönelimini geliştirmek için katılaştırma süreci esnasında kullanılan LFZ tekniğinin elektrik akım desteği ile asiste edilmesi sonucunda oluşan yeni bir teknik ile (EALFZ) malzemelerin faz doğası üzerinde kuvvetli değişikliklere önderlik ettiğini rapor etmişlerdir. 860oC' de yapılan tavlamanın Bi2Sr2Ca2Cu4O11 süperiletken sistemi üzerine etkilerini araştırmak için hazırladıkları 2 set malzemeyi 3 farklı zamanda tavlayarak (24, 96, 192 saat) LFZ ve 150mA elektrik akım değeri uygulanan EALFZ tekniğini kullanarak büyütme yapmışlardır. Kristal yöneliminin ve 2223 faz miktarının kritik akım yoğunluğu değerleri üzerinde kuvvetli bir bağımlılığa sahip olduğunu, LFZ tekniği için uzun tavlama süresi gerekirken, katılaştırma sürecinde uygulanan akım uygulamalarının 2223 fazının gelişmesine olanak sağladığını ve en yüksek kritik akım yoğunluğunun EALFZ tekniği ile hazırlanan 192 saat tavlanan örneklerde 2223 fazının optimizasyonundan ve ikincil fazların azalması nedeniyle olduğunu rapor etmişlerdir.

M.F. Carrasco ve arkadaşları (2007), nominal kompozisyonları (2:2:1:2), (2:2:2:3) ve (2:2:2:4) olan BSCCO teller LFZ ve EALFZ (elektrik destekli) teknikleri ile yönlendirilmişlerdir. İlk kristal kupratların homojen radyal dağılımını; elektrik akımının uygulamasıyla kristalleşme sürecinin başladığını işaret etmişlerdir. Bunun yanı sıra EALFZ tekniği kullanıldığında tel ekseni boyunca güçlü bir yönelim gözlemlediğini de bildirmişlerdir. Her iki yöntemde de akım taşıyıcı özelliklerinin iyileştiğini göstermişlerdir. EALFZ tekniği kullanılarak elde edilen çubukların Jc değerini 2830 A/cm2, LFZ tekniği kullanılarak elde edilen çubukların Jc değerini 1160 A/cm2 olarak hesaplamışlardır.

M. Mora ve arkadaşları (2007), x=0 ve 0.4 oranında Pb katkılı camsı silindirik Bi2-xPbxSr2CaCu2Oy süperiletkenlerini öncül malzeme olarak kullanıp LFZ tekniği ile yönlendirmişler. Bu çubukların tavlama sonrası elektriksel ve mekaniksel özelliklerini direncin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak, 77 K' de E-I karekterizasyonunu, mekanik sertlik ölçümlerini yapmışlardır. Pb katkısının E-I eğrilerinin eğimini artırdığını ve kesir modunda değişiklik gözlendiğini rapor etmişlerdir.

M.A. Madre ve arkadaşları (2008), Bi1,6Pb0,4Sr2CaCu2O8+y süperiletken bileşiğine x=0,1 ve 3 oranlarında Ag katkılayarak sol-gel metodu ile hazırlamışlardır. Elde ettikleri tozları öncül malzeme olarak LFZ (Laser Floating Zone) methodu ile yönlendirilmiş uzun çubukları üretmek için kullanmışlardır. Katkısız Bi2Sr2CaCuO8+y örneği ile hazırlanan örnekler karşılaştırıldığında malzemelerin mikro yapısında büyük değişiklikler bulmuşlardır. Oda sıcaklığındaki elektriksel direnç, kritik akım, tıpkı esneklik dayanıklılığı gibi özelliklerini, Pb katkılı örneklere Ag katkısı yapıldığında iyileştirirken, kritik sıcaklığın değişmediğini rapor etmişlerdir.

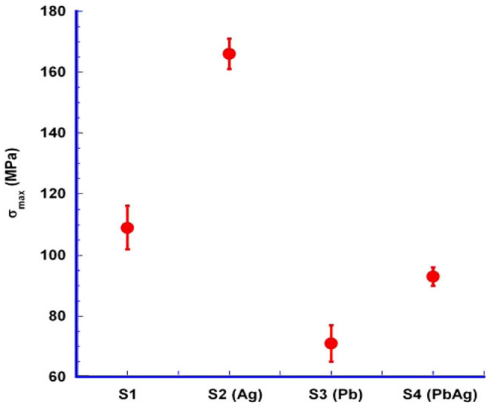


Şekil 2.3. Bi1.6Pb0.4Sr2CaCu2O8+y fazına ait r-T grafiği

Şekilde oda sıcaklığı ve 77 K arasında 1 mA DC akım ait elektriksel direnç ölçümleri görülmektedir. Çeşitli oranlarda Ag katkılamasının etkilerini veren bu grafikten de anlaşılacağı gibi oda sıcaklığındaki direnç değeri, katkılama arttıkça azalma göstermiştir.

A. Sotelo ve arkadaşları (2008), kobaltit seramikler üzerinde termoelektrik performansın elektriksel iletkenliği yükselterek arttırılabileceğini göstermişlerdir. Bunun LFZ yöntemi ile artan tanecik büyüklüğü ve tercih edilen doğrultuda yönelim sağlanmasıyla yapılabileceğini göstermişlerdir. Yaptıkları çalışmada Bi2Ca2Co1,7Ox seramiklerini 15, 30 ve 50 mm/h' de üç farklı büyüme hızında elde etmişlerdir. Bu termoelektrik özellikler üzerindeki büyüme koşullarının küçük bir etkisini tespit etmişlerdir. Tüm durumlardaki mikro yapısal dönüşümlerde kobaltit katmanların küçük CoO içerdiğini göstermişlerdir. Buna rağmen geleneksel katı-hal yolları ile elde edilen uyumsuz kobaltitler içinde termogücün normalden daha yüksek olduğunu ve bu ön sonucun muhtemelen oksijen boşluklarından kaynaklandığını rapor etmişlerdir.

A. Sotelo ve arkadaşları (2009), Bi-2212 tabanlı Bi2Sr2CaCu2O8+δ çubuklarına Pb ve Ag katkılayarak Bi2Sr2CaCu2O8+δ+1Wt %Ag, $Bi_{1,6}$Pb0,4Sr2CaCu2O8+δ ve Bi1,6Pb0,4Sr2CaCu2O8+δ+3Wt Ag bu bileşiklerini LFZ tekniği ile hazırlamışlardır. Çubuklar tavlandıktan sonra Elektriksel, manyetik ve mekanik özellikler ile karakterize etmişlerdir. Pb katkısının transport kritik akım yoğunluğunun 65 K 'de 4,4.107' den 6.106 Am-2' ye azaldığını rapor etmişlerdir. Ayrıca katkılamanın mekanik özellikleri %35 oranında kötüleştirdiğini göstermişlerdir. Buna karşın Ag katkılama sonuçlarının ise hem Jc' yi hem de mekanik kuvvetliliği geliştirdiğini ve bu sonucu göz önüne aldıklarında Bi-2212 için Jc' nin 65 K' de 4,4.107' den 7,2.107 A/m2' e yükseldiğini, Bi-2212/Ag için 6.106 Am-2' ye ; Bi(Pb)-(2212)/Ag için 8.106 Am-2' ye yükseldiğini göstermişlerdir. Ag, tabakalı yapıyı artırırken, Pb' nin katkısının malzemenin mikroyapısını çarpıcı bir şekilde kötüleştirdiğini gözlemlemişlerdir. Buna ilaveten, Ag katkılamasının; Bi-2223' ün büyütülmesi yapı içerisindeki Bi-2212 hücrelerinin gözlemlenmesini sağladığını ve bunun da örneklerin süperiletken özelliklerinin gelişmesini sağladığını göstermişlerdir.



Şekil 2.4. Basma Gerilme Değerleri

Bütün Ag katkılamalarında sistemin mekanik özellikleri önemli oranda arttırılmış olup, bu durumun sistemin yapısındaki porozitenin azalmasına neden olduğunu rapor etmişlerdir. Ag'nin yapı içerisinde tanecikler arasındaki boşlukları doldurduğunu gözlemlemişlerdir.

J. Diez ve arkadaşları (2009), LFZ (Laser Floating Zone) tekniği ile Bi2Sr2Co1.8Oy seramiklerinin yönelimini üç farklı büyütme hızı kullanılarak (15, 30 ve 50 mm/h) gerçekleştirmişlerdir. LFZ yönteminin, termoelektrik malzemelerin mikroyapısı üzerinde olumlu yönde etki yarattığını bildirmişlerdir.

M.F.Carrasco ve arkadaşları (2009), BSCCO 2212 fazına sahip süperiletken polikristallerini elektriksel destekle birlikte LFZ tekniği kullanarak büyütmüşlerdir. Katı/Sıvı (K/S) ara fazı üzerine 2.1 A.cm-2 elektrik akım yoğunluğu uygulayarak; büyütülen telin çapı üzerindeki mikroyapı ve son süperiletkenlik özelliklerinde oluşan etkileri araştırmışlardır. İnce teller için en yüksek kritik akım yoğunluğu değerinin 2520 A.cm-2, geniş teller için kritik akım yoğunluğu değerinin 1065 A.cm-2 olduğunu rapor etmişlerdir.

F.Amaral ve arkadaşları (2010), değişik çekme oranına sahip (Rp) CaCu3Ti4012 (CCTO) örneklerini LFZ (Laser Floating Zone) tekniğini kullanarak hazırlamışlardır. Polikristal örneklerin yüksek çekme oranında ve tek kristallerin düşük çekme hızında gözlendiğini rapor etmişlerdir. Morfolojik karekterizasyonu SEM, yapısal analizleri ise Raman Spektroskopisi ve XRD kullanarak gerçekleştirmişlerdir. En iyi kristalize büyütme işlemi sonucunda en düşük çekme oranına sahip CCTO tek kristalinde elde etmişlerdir. Dielektrik tayfölçümü çalışmalarını 40 Hz-50 MHz arasında ve 90-350 K sıcaklık aralığında yapmışlardır.

S.Rasekh ve arkadaşları (2010), kobaltit malzemelerde termoelektrik özelliklere uygun sentetik method seçilerek, katyon eklemenin ve sonrada tanecik yönelimini ayarlamanın mümkün olduğunu gözlemlemişlerdir. Bunu yapabilmenin bir yolunun, polimer matrix yöntemi ile hazırlanan seramiklerin, belli bir oranda Bi yerine Pb katkılamasıyla ve belli bir doğrultuda LFZ (Laser Floating Zone) methodu ile tabakalandırılarak mümkün olabildiğini göstermişlerdir. Bu çalışmada Bi(2-x)Pb(x)Ca(2)Co(1.7)O(y) (x=0.0, 0.2, 0.4 ve 0.6) bileşiğini LFZ tekniği ile 30 mm/h hızla hazırlamışlardır. Bütün konsantrasyonlar için mikroyapıda küçük CoO katmanlarının oluştuğunu göstermişlerdir. Dirençte ve termopowerda çok önemli azalmalar olduğunu ancak güç faktör değerlerinin Pb katkılaması ile arttığını, x=0.4 Pb katkılı örneğin güç faktörü değerinin, katkısız örneklerin güç faktörü değerinden ortalama iki kat daha fazla arttığını rapor etmişlerdir.

M.R.N.Soares ve arkadaşları (2011), LFZ (Laser Floating Zone) tekniği ile büyütülen tek kristal Pr3+ katkılı tetragonal yapılı tel ile çalışmışlardır. Tellerin oda sıcaklığında ultraviyole ışık altında Pr3+ çoklu iyonların 1D2 ve 3H4 maddeler arası geçişi yüzünden güçlü kızıl lüminesans gösterdiğini bulmuşlardır. Ek olarak, infrared (kızıl ötesi) spektral ana aralığın geçişlerinin yaklaşık olarak 1140 nm ve 1560 nm' de olduğunu bulmuşlardır. Yoğunluk oranlarının uyarılma dalga boyuna bağlı olduğunu, Pr3+ çoklu merkezi bir yapının olduğunu önermişlerdir.

B.Özkurt ve arkadaşları (2011), Bi-2212 süperiletkenlerinin mekanik özellikleri metalik gümüş eklenmesiyle ayarlanabilirken, transport(iletim) özelliklerinin de tanecik yönelim methodları ile geliştirilebildiğini göstermişlerdir. Her iki sürecin de eşzamanlı olarak LFZ (Laser Floating Zone) methodunun kullanılmasıyla mümkün olduğunu bulmuşlardır. Yaptıkları çalışmada, %3 Ag ekli Bi2Sr2CaCu2Ox tabakalı kompozit malzemeleri farklı büyütme hızlarında (5, 15, 30 ve 60 mm/h) LFZ tekniği kullanarak hazırlamışlardır. Tüm durumlarda, tavlama sonrası gözlenen mikroyapılarda, temel fazın Bi-2212 olduğunu ve büyütme hızı ölçülen Tc değerleri üzerinde etkiye sahip olmamasına rağmen, Jc değerlerin üzerinde önemli değişimler elde edildiğini ve hem mekanik hem de iletim özellikleri bakımından en iyi sonuçların 15 mm/h örneği için elde edildiğini rapor etmişlerdir.

K.Song ve arkadaşları (2012), alümina tabanlı uygun yüksek erime sıcaklığına bağlı kompozitlerin erime noktasına yakın olsa bile mükemmel performanslarından ötürü, yüksek sıcaklık yapısal materyaller için aday olarak düşünülebileceğini söylemişlerdir. Bu çalışmada LFZ katılaşma deneylerini

8 ile 800 μm/s arasında büyüme oranında uygun yerinde kompozit Al2O3/ Y2O3 içeren 18.5 mol % Y2O3 ötektikte yapmışlardır. Bu sistemin bir katı/ sıvı (S/L) ara yüz morfolojisini bildirmişlerdir. Ara yüz morfolojisine göre düzensiz ötektik sisteminin lameller seçim mekanizmasını da tartışmışlardır. Katılaşma mikroyapı evrimini incelemişlerdir ve düzensiz ötektik sisteminin karakteristik ölçekli izotermal olmayan ara yüzü morfolojisini dikkate alan bir matematiksel model kullanılarak analiz etmişlerdir. Karakteristik ölçekleri arasındaki ilişkiyi temsil eden önemli bir parametreyi, ϕ, ayrıca vermişlerdir.

H. Gündoğmuş ve arkadaşları (2012), Bi2Sr2Ca1Cu2-xYbxOy yapısındaki x= 0.0, 0.5, 0.1 ve 0.25 nominal Yb katkılı örnekleri hazırlamak amacıyla polimer yöntemi ile LFZ tekniğini kullanmışlardır. Farklı Yb katkısının yapıdaki etkilerini araştırmak için elektriksel direnç, Sem, Xrd, mekanik ve Dc manyetizasyon ölçümlerini yapmışlardır. Cu tarafına yapılan Yb3+ katkısı artıkça süperiletken ve fiziksel özelliklerinin adım adım azalma gösterdiğini rapor etmişlerdir. Jc değerlerini Bean modeli kullanılarak hesaplamışlardır ve anlamlı bir şekilde değiştiğini bulmuşlardır. Tc değerlerinin neredeyse bütün örnekler için benzer kaldığını rapor etmişlerdir.

C. Kaya ve arkadaşları (2012), Bi2Sr2Ca1-xCexCu2Oy yapısındaki x= 0.0, 0.5, 0.1 ve 0.25 nominal Ce katkılı örnekleri hazırlamak amacıyla katı hal yöntemi ile LFZ tekniğini kullanmışlardır. Farklı Ce katkısının süperiletken ve fiziksel özelliklerini araştırmak için elektriksel direnç, Sem, Xrd, mekanik ve Dc manyetizasyon ölçümlerini yapmışlardır. Ca tarafına yapılan Ce katkısının artması ile süperiletken ve fiziksel özelliklerinin adım adım azalma gösterdiğini bulmuşlardır. Jc değerlerini Bean modeli ile hesaplayarak anlamlı bir şekilde değiştiğini rapor etmişlerdir.

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Giriş

Yüksek sıcaklık süperiletkenlerinde kullanılan malzeme hazırlama teknikleri, en az katkılanan malzemeler kadar süperiletkenlerin fiziksel ve magnetik özelliklerini doğrudan etkileyen önemli bir parametredir. Bu nedenle, seramik süperiletkenler hazırlanırken çok değişik yöntemler denenmektedir. Bu yöntemlerden bazıları, katı-hal tepkime yöntemi, çözelti-jel yöntemi, eritme-döküm yöntemi, polimer metodu, ince film ve kalın film üretme yöntemleridir. Kullanılan her yöntem ayrı avantaj ve dezavantajlara sahiptir. Tüm yöntemlerin

kullanımındaki ortak amaç ise stokiyometriye uygun bir biçimde homojen malzemeler hazırlamaktır.

Bu bölümde hazırlamış olduğumuz malzemenin hangi teknikle üretildiği hakkında bilgi verilmiştir. Ayrıca deneysel ölçüm için kullanılan yöntemler de tanıtılmıştır.

3.2. Polimer Yöntemi

Bu yöntemde, hazırlanmak istenilen malzeme uygun oranlarda tartılır. Sonra karışımın içerisine, elde edilecek malzeme miktarına göre değişen miktarda asetik asit ile su karıştırılır. Bu karışım bir beher içerisine konulur ve manyetik bir karıştırıcı yardımıyla karıştırılarak toz malzemelerin sıvı içerisinde iyice çözülmesi ve homojen karışım olması sağlanır. Karışım renk kontrolü ile mürekkep mavisi rengini alana kadar karıştırılır. Tozlar tamamen eriyince, elde edilmek istenen malzemeye uygun miktarda polythylenimine ile su eklenir. Karışımın rengi polythylenimine eklendikten hemen sonra koyu mavi renk alır. Renk dönüşümü sağlandıktan sonra ısıtılarak asetik asit ve suyun buharlaşması sağlanır.

Daha sonra elde edilen jel, potalara konularak yaklaşık180–200 0C arasındaki bir sıcaklıkta kuruması sağlanır. Oluşan bu çökelti öğütülerek toz haline getirilir ve 24–48 saat arasında kalsine edilir. Kalsine edilen tozlar öğütüldükten sonra preslenir ve sonrasında yüksek sıcaklıklarda ısıl işlemlere tabi tutularak süperiletken yapı elde edilir. Bu yöntemde uzun bir yanma ve kuruma bekleme süresi olmasına rağmen kısa süren ısıl işlemler, homojen ve küçük parçacık boyutları elde etmek bu yöntemin avantajlarındandır.

3.3. LFZ Metodu

Bulk yüksek sıcaklık süperiletkenleri birçok yüksek enerji uygulamalarında kullanılmıştır. Materyallerin anizotropisi ve asıl tanecikli yapısından dolayı, süperiletken özellikleri kuvvetli bir şekilde akım sızması probleminden elde edilebilir. Bu durum tanecik sınırlarının kalitesine ve taneciklerin bireysel özelliklerine dayandırılabilir. Bu nedenle, bulk materyalleri elde etmek ve yüksek güç uygulamaları için aynı zamanda da uygun malzemelerin şekil ve mikro yapısını kontrol etmek için fabrikasyon teknikleri geliştirmek gereklidir. Süperiletken materyalde tabakalı bir yapı oluşturmak için uygulanan birkaç yöntem vardır. Melt-textured büyümesi yüksek sıcaklık süperiletkenlerin (HTS) taneciklerinin büyüme yönünü a-b düzlemine paralel olarak yöneltmek için akı

akışını sınırlayan düşük açılı kesişim noktalarının sayısını azaltıyor. Bu yöntem geniş olarak YBa2Cu3O7 materyalleri için kullanılır (D. Shi, 1995). Bizmut tabanlı yüksek sıcaklık süperiletkenleri durumunda eriyik döküm yöntemi (S. Elschner, 1996) değişik şekillerde Bi- 2212 materyalinin oluşmasına izin verilir.

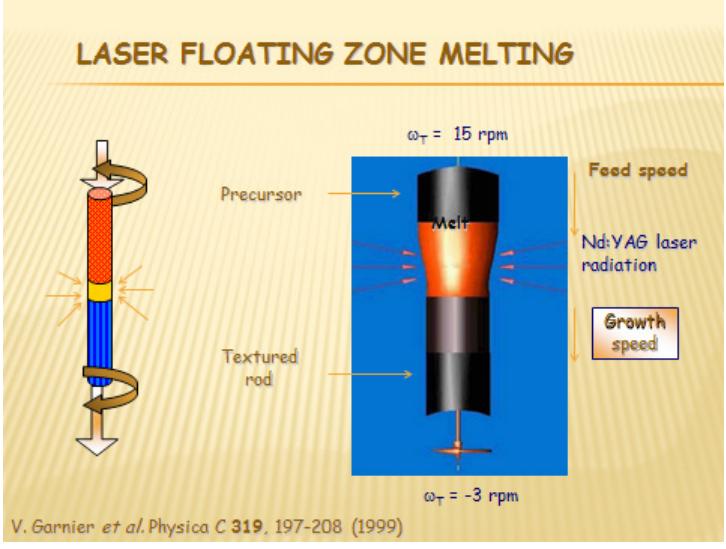
Lazerin alternatif kullanımlarından bir tanesi de tabakalı doku oluşturmaktır. Geçen yıllarda lazer sistemleri birçok endüstriyel uygulamada kullanılmıştır. Lazerlerin en çok kullanılan ticari şekli bulk yüksek sıcaklık süperiletkenleri üretmektir. Lazerlerin sürekli bir dalga üretmesi durumunda ısıyı doğal olarak eyleme geçirir. Bu materyallerin siyah rengi; radyasyonu absorbe etmeye yarar. Eğer giriş sıcaklığının oranı bu bölgeden ayrılan ısının oranında büyük ise sıcaklığın bölgesel olarak artmasından sonra ya erime ya buharlaşma ya da bunların karışımının meydana gelmesine sebep olur. Bu bağlamda lazer zone melting (W. G. Pfann, 1958, L. A.Angurel, 1997) uygulamalarının kullanılmasını düşünmek mümkündür. Lazerlerin atımlı olması durumunda kısa ve uzun atımlı olarak adlandırılabilirler. Her iki kategori arasındaki ayrım 10 pikosaniye olarak tanımlanmıştır. Uzun atımlı lazer ile materyalin etkileşmesi lazer difüzyonu ile ısı kalıntılarını meydana getirir ki bu ısı difüzyon zamanının kısa olması yüzündendir. Bu lazerler birçok materyali makineleştirmek için de kullanılır (J. Meijer, 2004) ve bilhassa bulk HTS seramikleri için de kullanılır. Ayrıca zararsız optik tekniklerde vardır ki bir örneği düşük güçlü lazerlere maruz bırakmakta kullanılırlar. Dijital Speckle Interferometry (DSPI) bir teknik olup objelerden dağınık olarak yansıyan küçük yer değiştirmelerini ölçer (P. K. Rastogi, 2001).

Bulk yüksek sıcaklık süperiletkenlerini tabakalandırmak için lazer eritme teknikleri kullanılır. Lazer işlemi metodları Bi-2212 tabakalı materyallerin üretimini baştan aşağı akan bir sıvı hacminin hareketi ile oluşmasına sebep olur. Bi-2212 kristallerinin a-b düzlemi ve c ekseni arasındaki büyütme hızının yüksek anizotropi yüzünden katılaştırma işleminde bu tanecikler katılaştırma ara yüzü biçimi için c eksenine dik doğrultuda büyümek eğilimindedirler (L. A. Angurel, 1997). Ayrıca Bi-2212 fazı düşük buharlaşma ve süperiletken fazın yüksek kararlılıkta olmasından dolayı uygun bir eritme işlemi sonucunda meydana gelir. Bi-2212 uyuşmayan erimeye sahiptir (L. A. Angurel, 1997, P. Majewski, 2000, F. M. Costa, 1999) ve bu nedenle eğer yüksek tabakalandırma hızı kullanılacak olursa madde dengeden uzaklaşır ve maddede çoklu fazlar açığa çıkar. İşlem esnasında Bi-2212 fazı 860 ile 900 derece sıcaklık aralığında kısmen eritilir. Hızlı katılaşma nedeniyle birçok değişik faz Sr1-xCaxCuO2 oksiti katılaşmanın ilk fazı olarak gözlemlenir. Tanecikleri neredeyse büyüme yönüne paralel önemli geometrik ekseni boyunca uzar (R. S. Feigelson, 1988, F. M. Costa, 1999). Bizmutça zengin tanecikler benzer bir katılaşma davranışı

gösterirler. Bi-2212 fazı tavlama sonrası Sr1-xCaxCuO2 fazının difüzyonu sonucunda tekrar en belirgin faz olur.

Yapmış olduğumuz bu tez kapsamında LFZ tekniğini kullanıldı. LFZ eriyik teknikleri Bi-2212 çubuklarını üretmek için 120 W cwNd:YAG lazeri veya 300 W cw CO2 lazer kullanıldı (L. A. Angurel, 1997).Bilindiği gibi yüksek Jc değerlerinin elde edilmesinde taneciklerin yönelimi, açıları ve büyüklükleri önemli rol oynamaktadır. Düzgün tanecik yapılarını oluşturmada en önemli tekniklerden biriside LFZ (Laser Floating Zone) tekniğidir. LFZ tekniğinin en önemli yararı, süperiletken taneciklerin dizilme şeklidir. Taneciklerin a-b düzlemleri neredeyse örneğin temel eksenine paralel olarak büyür. Bu dizilim süperiletkenlerin anisotropik yapısı düşünüldüğünde iyi dizilmiş ve düzenli bir tanecik yapısının oluşmasında önemli bir role sahip olduğu görülmektedir. Şekil 3.1' de LFZ methodunun şeması bulunmakta olup görüldüğü gibi feed ve seed kısımlarının toplam 18 rpm dönüş hızına sahip olduğu görülmektedir. Bu merkezdeki eriyik kısmın merkezde kalması için optimum değerlerdir. Feed-Seed kısımlarının farklı yönlerde dönmesinin nedeni yine eriyik kısmı merkezde tutmak içindir. LFZ tekniğinde diğer önemli bir parametrede örnek büyütme hızıdır.

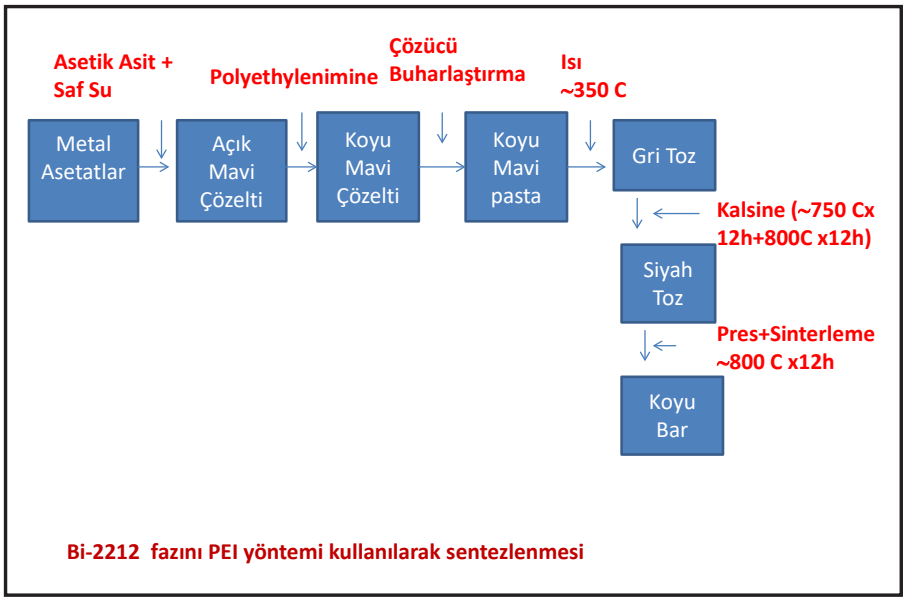
B.Özkurt ve arkadaşları (2012), yaptıkları çalışmada farklı büyütme hızlarının etkilerini incelediler ve optimum büyütme hız değerini 15 mm/h olarak elde ettiler.



Şekil 3.1. LFZ(Lazer Floating Zone Melting) Uygulaması (V. Garnier, 1999).

3.4. Örneklerin Hazırlanması

$Bi_2Sr_2CaCu_{2-x}Yb_xO_y$ örnekleri x=0.0, 0.05, 0.1 ve 0.25 oranlarında Yb katkılaması yapılarak Bi(CH3COO)3 (≥ 99.99%, Aldrich), Sr(CH3COO)2.1/2H2O (99%, Panreac), Ca(CH3COO)2.H2O (98%, Alfa Aesar), $Cu(CH3COO)_2.H_2O$ (98%, Panreac) ve Yb(CH3COO)3.H2O (99.9%, Alfa Aesar) ticari tozların kullanımı ile hazırlandı. Hazırlanan örnekler asetik asit ve saf sudan oluşan karışımda (PA, Panreac) çözüldü. Elde edilen açık mavi karışıma, polyethyleneimine (PEI) (Aldrich, 50 wt% su) eklendi ve polimer katyonların nitrojen atomları ile etkileşime girerek solüsyonun hemen koyu mavi rengi alması sağlandı. Su ve asetik asitli karışım ısıtılarak buharlaşması sağlandı. Böylece 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 nitrojen oksitlerin varlığından meydana gelmektedir. Bu işlem sonucunda çok iyi bir toz elde edildi. Elde edilen bu toz agat havanda karıştırıldı, 750 oC ve 800oC' de 12 saat boyunca iki kez ara öğütme yapılarak kalsine edildi. Elde edilen bu tozlar silindirik numuneler için, yaklaşık olarak 120 mm uzunluğunda ve 3 mm çapında soğuk isostatik basınç altında yaklaşık bir dakika boyunca 200 MPa basınç şiddeti kullanılarak hazırlandı. Hazırlanan yeşil seramik silindirler akabinde LFZ eriyik sisteminde feed olarak kullanıldı (Carrasco ve ark., 2004). Büyütme hızı olarak seed ve feed arasında 15 mm/h ve dönme hızı olarak ta 18 rpm kullanıldı. Bu büyütme şartlarını kullanarak ve eriyen bölgenin çapının çubuğun çapından 1-1.5 katından büyük bir değer elde etmek için lazer gücünü ayarlayarak kararlı bir katılaşma elde etmek mümkündür ki bu da bize tabakalı homojen çubukları üretmeye izin verir. Bi-2212 seramikleri uygunsuz erime gösterebilir. Bu uygunsuz erimeyi önlemek için yönelimsel katılaştırma işleminden sonra Bi-2212 süperiletken fazı elde etmek için ısıl bir işlem uygulama gereği vardır (Funahashi ve ark., 1999., Mora ve ark., 2000). Hava ortamında yapılan bu ısıl işlem iki adımdan oluşmaktadır. İlk ısıl işlem 860 oC' de 60 saat, ikinci ısıl işlem ise 800 oC' de 12 saatlik tavlama işlemidir. Bu ısıl işlemden sonra elde edilen malzemelere oda sıcaklığında ani soğutma işlemi uygulanır. Böylece oluşan 2212 fazlarının hızlı soğutma ile muhafazası sağlanır. Şekil 3.2' de Bi-2212 fazının bu yöntemle hazırlama şeması bulunmaktadır.



Şekil 3.2. Bi-2212 fazının Polimer Matris Metodu ile hazırlama şeması.

3.5. Toz Karışımın Kalsinasyonu

PEI methodu ile hazırlanan numuneler agat havanda karıştırıldı, 750 oC ve 800 oC' de 12 saat boyunca iki kez ara öğütme yapılarak kalsine edildi.

3.6. Örneklerin LFZ ile Büyütülmesi ve Preslenmesi

Elde edilen yeşil renkli örnekler seramik silindirik şeklinde yaklaşık 120 mm uzunluğunda ve 3 mm çapında bir dakika boyunca 200 MPa basınç uygulanarak soğuk isostatik presleme ile hazırlandı.

3.6. Çubukların Sinterlenmesi

Süperiletken fazı elde etmek, karışımı oluşturan atomlar arasındaki bağları kuvvetlendirmek, polikristalleri meydana getirmek ve kristal kusurlarını azaltmak için çubukların sinterlenmesi gerekir. Hazırlanan çubuklar, oda sıcaklığında fırına konuldu ve 5°C/dak. hızla 800°C'ye kadar ısıtıldı. Bu sıcaklıkta 1 saat bekletildikten sonra 5°C/dak. hızla860°C' ye çıkıp 60 saat bekletildi. Daha sonra 800 °C' ye yeniden soğutularak 12 saat bekletildi. Bu işlem bittikten sonra 800 °C' de hızlı bir şekilde fırından çıkartıldı.

3.7. X-Işını Difraksiyonu (XRD) Analizi

X-ışınları kırınım analizinin kullanılmasının sebebi üretilen malzemelerin amorf veya kristal formda olduğunu, kristal formda olan malzemelerinde kristal yapılarını, kristal yapı parametrelerini tespit etmek içindir. Kristal yapıların incelenmesinde XRD önemli bir tekniktir. Kristal malzemeler keskin bir X-ışını kırınımı vermektedir. XRD yönteminde temel Bragg yasasına bağlıdır. Gönderilen X-ışını numune üzerinden yansıtılır ve dedektör yardımıyla algılanan bu ışın software aktarılarak yansıma şiddetine karşılık 2θ değerlerinde grafik çizilir. Çalışmalarımız boyunca X-ışınları difraksiyonu Rigaku RadB-D MAX II bilgisayar kontrollü CuKα (λ=1.5405Å) ışımasına sahip difraktometre kullanılmıştır. Tarama hızı 2 o/ dak. olarak 2θ=2o' den 60o' ye kadar alındı. Alınan difraktogramlar bilinen indisleme metodları kullanılarak analiz edildi.

3.8. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

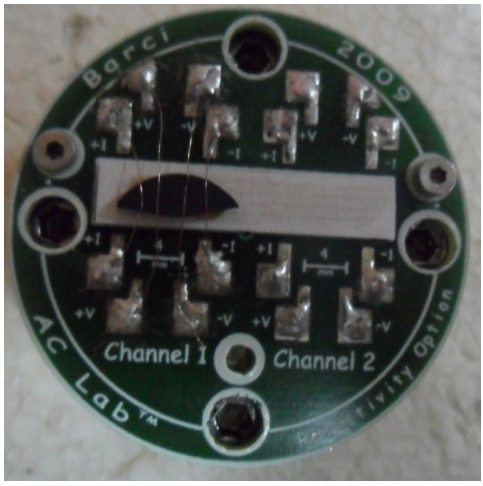
Taramalı elektron mikroskobu yüksek voltaj altında hızlandırılmış elektronların malzeme yüzeyine çarptırılıp yansıması prensibine dayanır. İncelenecek malzemenin iletken ya da yalıtkan olmasına göre yüzey Au- Pd ya da karbon kaplamaları yapılarak örnek ile elektron demeti arasında iletim sağlanıp net görüntü elde edilebilir (Altın, 2009). Optik mikroskobun cam-seramik çalışmalarında sınırlı bir değeri vardır. Çünkü bu numunelerde bulunan kristallerin çoğu bu mikroskobun ayırma gücünün üzerindedir.

Elektron mikroskobu görüntüleri parlatılmış ve uzunlamasına kesilmiş örneklerden alınmıştır. SEM analizleri Jeol Jsm 6400 model elektron mikroskobu kullanılarak yapıldı ve büyütme boyutu 500 μm olarak seçildi.

3.9. Elektriksel Direnç Ölçümleri (R-T)

Hazırlamış olduğumuz numunelerin ısıl işlemi tamamlandıktan sonra örneklerin elektriksel özellikleri, sıcaklığın fonksiyonu olarak direncin ölçülmesi ile belirlenir. Bu ölçüm sayesinde numunenin süperiletkenlik geçiş sıcaklığı tespit edilmiş oldu. Ölçüm esnasında A.C. standart dört nokta yöntemi kullanıldı. Kontaklar gümüş boya ile yapıldı. Silindir şeklindeki örneklere gümüş pasta uygulanarak bakır tellerle kontak yapıldı (Şekil 3.3). Ölçüm sonuçlarında hatanın minimum değerde olması için kontakların aynı hat üzerinde ve mesafenin eşit olmasına dikkat edildi. Kullandığımız numuneler 290 K' den numunenin

süperiletkenliğe geçiş sıcaklığına kadar yavaşça soğutularak ölçümler alındı. Soğutma işlemi sırasında alınan veriler, doğrudan bilgisayara taşınarak sıcaklığa karşılık gelen direnç grafiği çizildi.

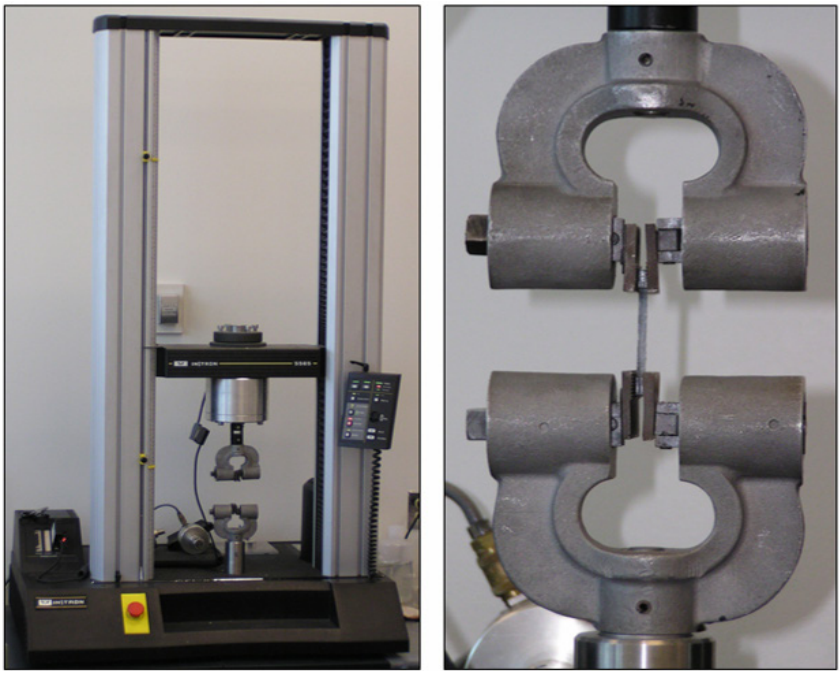


Şekil 3.3. Standart dört nokta yöntemi

3.10. Basma Gerilmesi Ölçümleri

Basma gerilmesi, malzemenin basmaya karşı gösterdiği dirençtir. Gerilme değeri kuvveti kesit alanına bölerek bulunur. Bir malzemenin basmaya karşı gösterdiği maksimum direnç basma deneyi ile bulunur. Basma deneyinde cisim, bir süre kısalır daha sonra ya kırılır ya ezilir ya da yeterli kuvvet verilemezse şeklini korur. Kırıldığı andaki gerilme değeri maksimum basma gerilmesi değeridir. Bu değer birim kısalma miktarı ve elastisite modülünün çarpılması ile bulunur. Birim kısalma miktarı, toplam kısalma miktarının malzemenin toplam uzunluğuna bölünmesi ile bulunur. Cisim kısaldıkça kesit alanı azalır. "Gerçek Basma Gerilmesi" malzeme kısalırken kesit alanında oluşan genişlemeyi de hesaba katarak bulunur; kırılma kuvveti kırılma anındaki kesit alanına bölünerek gerçek basma gerilmesi hesaplanır.

Mekanik karekterizasyon ölçümleri için numunelere üç nokta bükme testi 10 mm gerilime ve yer değiştirme güç hızı 30μm/min olan Instron 5565 (Şekil 3.4) makinası kullanılarak gerçekleştirildi.



Şekil 3. 4. Instron 5565 Basma Germe Sistemi

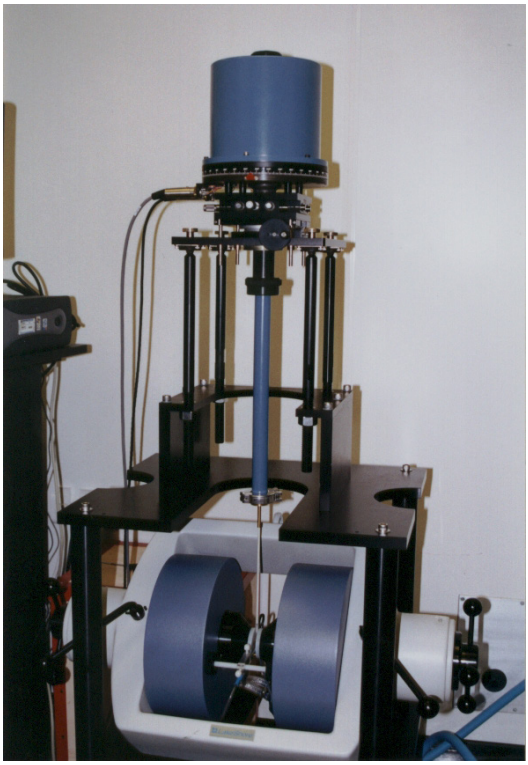
3.11. DC Manyetik Ölçümleri

Yapmış olduğumuz numuneler için gerekli olan en önemli ölçümlerden bir tanesi de manyetik ölçümlerdir. Tüm maddeler dışarıdan uygulanan manyetik alana karşı tepki vermektedirler. Dışardan uygulanan manyetik alan, malzeme içerisinde bir manyetizasyona neden olmaktadır. Her malzeme uygulanan alana karşı kendine özgü bir manyetizasyona sahiptir. Bu durum malzemenin uygulanan alana karşı göstermiş olduğu duyarlılıkla ilişkilidir. Uygulanan alanın, hangi sıcaklıkta uygulandığı önemlidir. Çünkü düşük sıcaklık fiziğinde kritik Tc sıcaklığının altında ve üstünde malzeme farklı özelliklere sahiptir ve bu Tc sıcaklığı faz dönüşümünün olduğu sıcaklıktır.

Şekil 3.5' te genel görünümü verilen VSM cihazının çalışma prensibi, belirli bir frekansta titreşen örneğin yakınında bulunan algılama bobininin akı değişimini ölçmeye dayanır (Lake Shore 7300 serisi kullanıcı el kitabı).

Ürettiğimiz örneklerin manyetik ölçümleri 7304 model LakeShore VSM sisteminde yapıldı (Şekil 3. 5). 9-300 K sıcaklık aralığında ve maksimum 1.45 Tesla alanda çalışan VSM sistemimiz ile istenilen sıcaklık ve manyetik alanda ölçüm yapılabilmektedir. Ölçümler 10, 15, 20, 25 K olmak üzere dört farklı

sıcaklıkta ve 0-10000 Gauss manyetik alan aralığında yapıldı. Bu farklı dört sıcaklıkta malzemeye ait histeresiz eğrileri elde edildi. Ayrıca Tc değerlerini bulmak için 50 Oe dış manyetik alan altında sıfır alan soğutmalı ve alan soğutmalı olmak üzere iki farklı şekilde manyetik moment sıcaklık eğrileri de alındı.



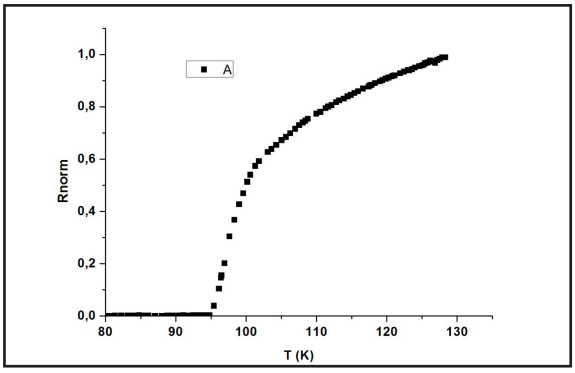
Şekil 3.5. Model 7304 elektromagnet VSM sistemi (Lake Shore)

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde, Yb katkılı $Bi_2Sr_2CaCu_{2-x}Yb_xO_y$ (x=0.0, 0.05, 0.1, 0.25 sırasıyla A, B, C, D olarak isimlendirilmiştir) süperiletken malzemelerinin yapısal ve fiziksel özellikleri XRD difraktogramları, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) fotoğrafları, değişen manyetik alanlar altında elektriksel direnç R-T ve bu verilerin kullanılmasıyla hole sayısı, kritik akım yoğunluğu Jc, histeresiz eğrileri, aktivasyon enerjileri, M-T manyetik ölçümleri ve basma gerilme verilerinin analizleri doğrultusunda değerlendirilecektir.

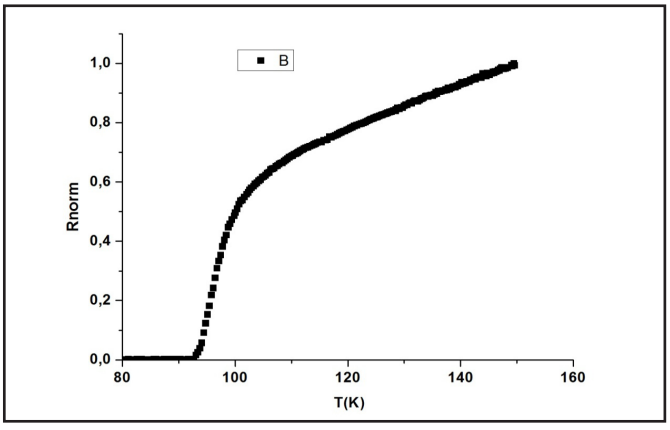
4.1. Bi2Sr2CaCu2-xYbxOy Örneklerinin Elektriksel Direnç Ölçüm Sonuçları

Polimer yöntemiyle hazırlanan örneklerin iletkenlik analizleri sıcaklığın fonksiyonu olarak direnç değerlerinin ölçülmesi sonucu elde edildi. Katkısız Bi2Sr2CaCu2-xYbxOy örneğine ait R-T eğrisi Şekil 4.1' de gösterilmiştir. Şekilde katkısız örnek için normalize edilmiş grafik çizilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi katkısız örneğin süperiletkenliğe geçiş sıcaklığı Tc.onset değeri yaklaşık olarak 100 K civarında iken, Tc.offset sıcaklığı 95 K' dir. Ayrıca süperiletken hale geçiş aralığı olan ΔT(Tc.onset- Tc.offset)= 5 K' dir.

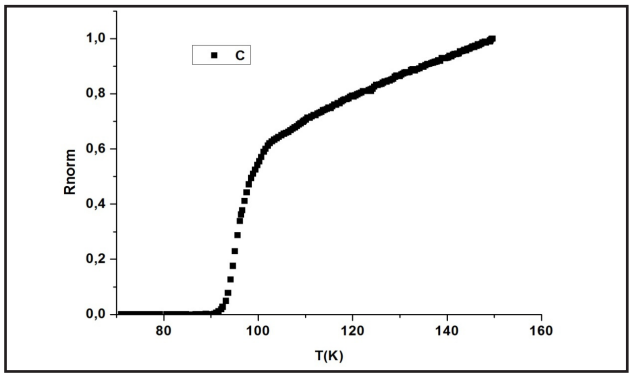


Şekil 4. 1. Katkısız (A Örneği) BSCCO örneğine ait direnç-sıcaklık eğrisi.

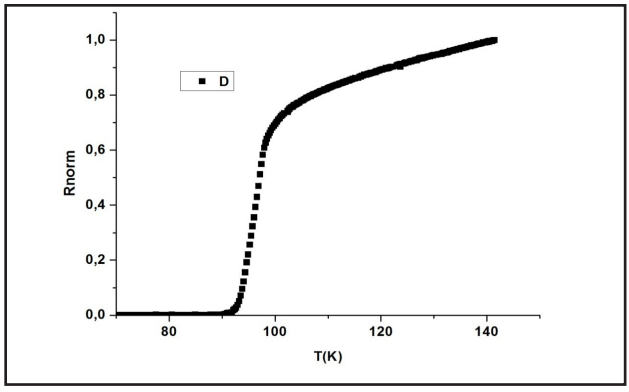
Yb katkılı bileşiğin B, C ve D örnekleri için direncin sıcaklığa bağımlı (R-T) ölçüm sonuçları normalize edilmiş olarak şekil 4. 2- 4' te görülmektedir.



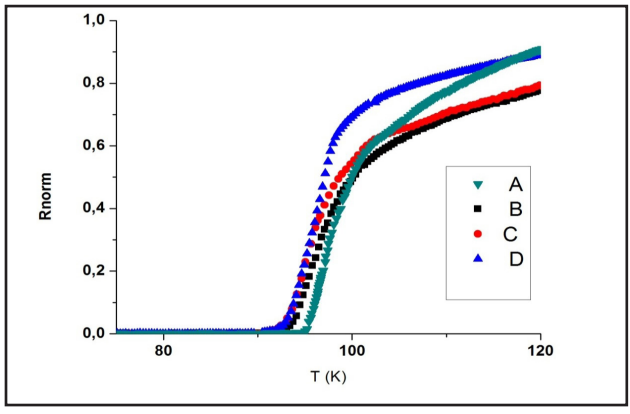
Şekil 4. 2. x=0.05 (B örneği) konsantrasyonlu $Bi_2Sr_2CaCu_{2-x}Yb_xO_y$ sistemi için direnç-sıcaklık eğrisi.



Şekil 4. 3. x=0.1 (C örneği) konsantrasyonlu $Bi_2Sr_2CaCu_{2-x}Yb_xO_y$ sistemi için direnç-sıcaklık eğrisi.



Şekil 4. 4. x=0.25 (D örneği) konsantrasyonlu $Bi_2Sr_2CaCu_{2-x}Yb_xO_y$ sistemi için direnç-sıcaklık eğrisi.

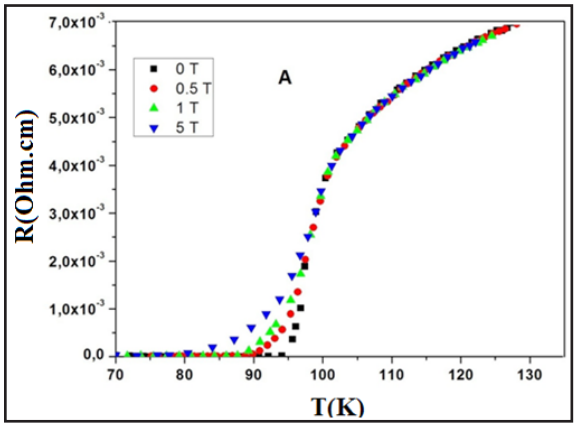


Şekil 4. 5. A,B,C ve D örneklerine ait direnç-sıcaklık eğrileri.

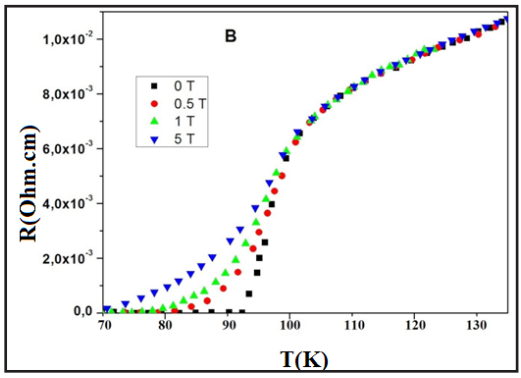
Şekil 4. 5' de tüm örneklerdeki elektriksel direnç-sıcaklık eğrileri verilmiştir. Bütün örnekler için Tc değerlerinin neredeyse aynı olduğu ve bu değerlerin katkısız olan numunenin Tc değerinden daha az olduğu gözlenmektedir. Tüm örnekler için tek bir faz geçişi gözlenmektedir. Diğer yandan geçiş sıcaklıkları üzerinde bütün örnekler metalik davranış gösterir.

Şekil 4. 6-9' da tüm numuneler için 0 T, 0,5 T, 1 T ve 5 T manyetik alanlarında özdirenç-sıcaklık grafikleri gösterilmektedir. Her numune için artan manyetik alan değerleri ile birlikte T_c.onset ve T_c.offset değerlerinde azalma meydana gelmektedir (Çizelge 4.1.). Uygulanan magnetik alanın artmasıyla bu düşüşler daha da artmıştır. Bu durum örneklerde süperiletken tanecikler arası zayıf bağlardan kaynaklanmaktadır. Bu zayıf bağlar ise süperiletken olmayan fazların ya da düşük fazların veya tanecikler arasındaki porozitelerin varlığından kaynaklanmaktadır. Alan örneklerin içerisine zayıf bağların olduğu sınırlardan girmeye başlar ve süperiletkenliği olumsuz etkileyerek sıfır dirençte düşüş başlar.

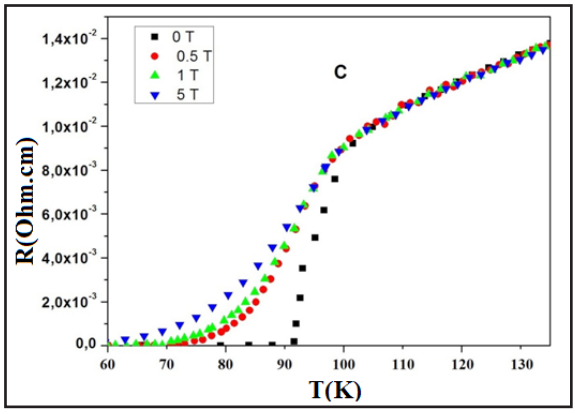
Aynı şekilde artan Yb katkılaması ile birlikte Tc.onset değerleri ve Tc.offset değerleri azalmaktadır. Ayrıca alan değerleri arttıkça magnetik momentler alan yönünde yönelmeye çalışacaklar ve maddenin mıknatıslığını dolayısı ile maddenin iç alanını da arttıracak ve süperiletkenliği olumsuz yönde etkileyecektir. Bu sonuca Tc.onset değerlerinin altındaki bir sıcaklık değeri alınıp farklı magnetik alanlardaki direnç değerleri karşılaştırılırsa magnetik alanın artması ile birlikte direnç değerlerinin de arttığı görülür. Bunun sonucu olarak ta süperiletkenliğin olumsuz yönde geliştiğini gösterir. Aynı şekilde bu sonuçlar Tc.onset ve Tc.offset sıcaklıklarındaki düşüşünü de destekler.



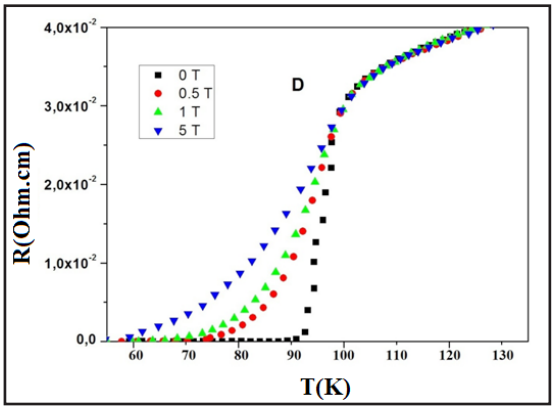
Şekil 4. 6. A örneğine ait direnç-sıcaklık eğrileri.



Şekil 4. 7. B örneğine ait direnç-sıcaklık eğrileri.



Şekil 4. 8. C örneğine ait direnç-sıcaklık eğrileri



Şekil 4. 9. D örneğine ait direnç-sıcaklık eğrileri.

Tüm örnekler için sıfır alan soğutmalı (ZFC) prosedür uygulanmıştır. Sıfır manyetik alan altında ölçülen bütün direnç değerleri neredeyse doğrusal olarak azalmaktadır. Elde edilen tek Tc.onset değeri bize Bi-2212 fazının yapıya hakim olduğunu göstermektedir. Bu sonuçlar aynı zamanda XRD sonuçları ile de uyum içerisindedir. Tc.offset değerleri uygulanan manyetik alanların artması ile birlikte düşük geçiş sıcaklık değerlerine doğru kayma göstermektedir. Manyetik geçiş sıcaklığında genişleme ve Tc.offset değerlerindeki azalma çivileme kuvvetinin azalması nedeniyle olmaktadır. Yüksek sıcaklık süperiletkenlerinde etkili çivileme merkezlerini oluşturmak dislokaslasyon kusurları, ikiz düzlemler, tanecik sınırları ile mümkündür.

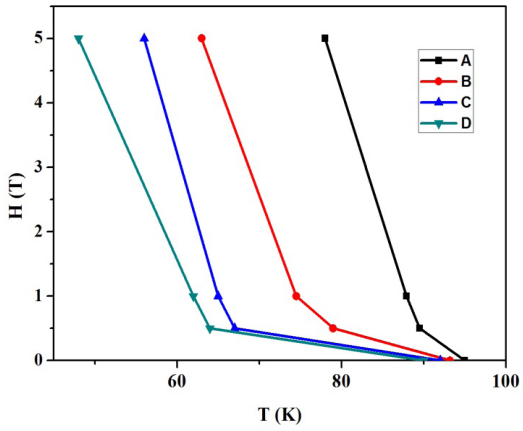
Yüksek sıcaklık süperiletkenlerinde çivileme merkezlerinin doğası daha çok tanecik sınırlarına, safsızlıklara ve Cu-O katmanlarında bulunan oksijen boşluklarına bağlıdır. II. Tip süperiletkenlerde elektrik alan artışları, elektriksel dirençler ve bundan dolayı enerji saçılmaları birim hacim için Lorentz (FL=I x B) itici gücün birim hacimdeki Fp çivileme kuvvetinden büyük olduğu zamanlarda meydana gelir. Sistemdeki akı çivilenmesi etkisinin düşük sıcaklıklarda daha güçlü olduğundan sıcaklığı düşürmek çivileme kuvvetini arttırır ve sıfır direnç sıcaklığını kaydırır.

Çizelge 4.1.' de tüm örnekler için farklı manyetik alanlardaki Tc.onset ve Tc.offset değerleri verilmektedir.

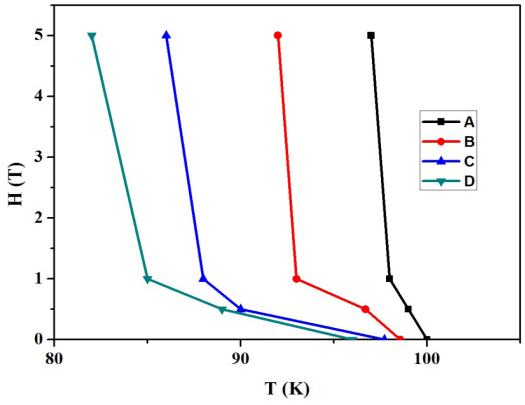
Çizelge 4.1. A, B, C ve D numunelerine ait Tc.onset ve Tc.offset değerleri

Örnek	0 Tesla	0.5 Tesla	1 Tesla	5 Tesla
A	Tc.onset =100 K	Tc.onset =99K	Tc.onset =98K	Tc.onset =97 K
	Tc.offset =95 K	Tc.offset =89,5K	Tc.offset =87,9K	Tc.offset =78K
B	Tc.onset =98,57 K	Tc.onset =96,7K	Tc.onset =93K	Tc.onset =92 K
	Tc.offset =93,21 K	Tc.offset =79K	Tc.offset =74,5K	Tc.offset =63 K
C	Tc.onset =97,71K	Tc.onset =90K	Tc.onset =88K	Tc.onset =86 K
	Tc.offset =92,05K	Tc.offset =67K	Tc.offset =65K	Tc.offset =56 K
D	Tc.onset =96K	Tc.onset =89K	Tc.onset =85K	Tc.onset =82 K
	Tc.offset =90K	Tc.offset =64 K	Tc.offset =62K	Tc.offset =48K

Farklı sıcaklıklarda örneklerin tersinmezlik alanlarını elde etmek için uygulanan farklı alanlar altında direnç geçişinin sınırlarını Tc değerlerinden yola çıkarak magnetorezistans grafiklerinden elde ettik.



Şekil 4.10. A, B, C ve D örneklerine ait Tcoffset değerleri için tersinmezlik grafiği.



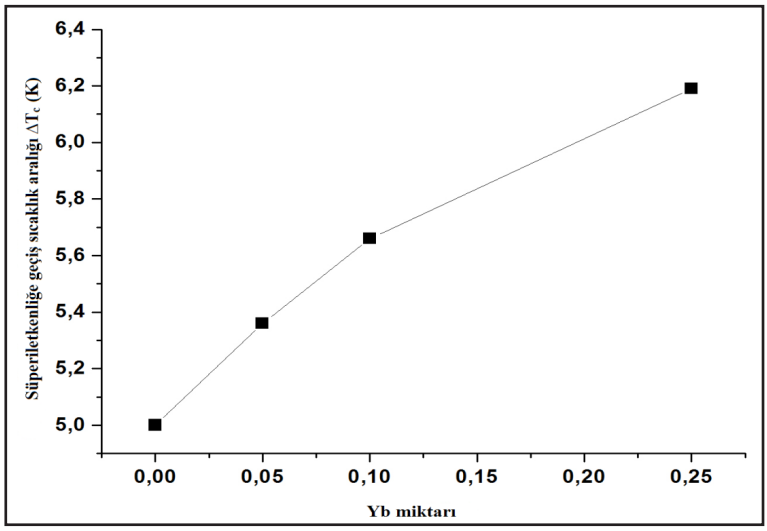
Şekil 4.11. A, B, C ve D örneklerine ait Tc.onset değerleri için tersinmezlik grafiği

SEM fotoğraflarının dikkatli incelenmesi bize artan Yb katkısı ile yapı içerisinde (Sr,Ca) CuO2 gibi süperiletken olmayan fazların miktarında artış olduğunu göstermektedir. Süperiletken olmayan bu fazlar etkin çivileme merkezi olarak

davranmaması sonucunda malzemenin manyetik alan taşıma kapasitesini azaltmaktadır. Şekil 4.10-11' de Tc.offset ve Tc.onset değerleri için tersinmezlik alan çizgilerinin, Hirr, grafiği bulunmaktadır. Grafiklerden görüleceği gibi tersinmezlik alan çizgileri artan Yb katkısı ile düşük sıcaklık değerlerine doğru kaymaktadır. A numunesinin tersinmezlik alan çizgileri diğer numunelerden yüksektir.

ΔTc = (Tc.onset - Tc.offset) genişliği artan Yb oranı ile az bir şekilde artmaya devam etmektedir. Buna rağmen Yb miktarı artarken ΔTc ' deki değişiklikler çok küçük kalmaktadır. Yapı içinde tek faz geçişi n=2 Bi-2212 ve ikincil fazların küçük bir artışı gözlenir. Numunelerimizin konsantrasyonları arttırıldığında hem Tc.onset hem de Tc.offset sıcaklıklarında azalma gözlenmiştir. Bu duruma bağlı olarak süperiletkenliğe geçiş sıcaklık aralığı olarak bilinen ΔTc sıcaklıkları artma göstermiştir. Şekil 4.12' de Yb konsantrasyonun süperiletkenlik geçiş aralığına karşı grafiği bulunmaktadır. Yb katkı miktarının artmasıyla, safsızlıklardaki artış ve süperiletken fazdaki azalma Tc.offset değerinde düşüşlere neden olmuştur. Bunun nedeni ise süperiletken tanecikler arasındaki bağlantı sayılarının azalmış olmasıdır. Cu2+' nun iyonik yarıçapının 0.73 Å ve Yb3+' nin iyonik yarıçapının 0.868 Å olduğu dikkate alınırsa, Yb katkısının süperiletken özellikleri olumsuz yönde etkileyerek geçiş sıcaklığını azaltmış olmasının nedeni anlaşılabilir. Yaptığımız bu çalışmada Cu yerine Yb katkılaması yapılmış ve sonuçta iyonik yarıçapların farklılığından dolayı Yb' nin tam olarak Cu' nun yerine geçemediği, bunun sonucunda yapılanmanın olumsuz yönde etkilendiği düşünülebilir. İyonik yarıçaplardaki bu farklılıklardan dolayı sistemin kristal yapısındaki bir bozulma meydana gelmesi kaçınılmazdır. Ayrıca Yb katkısının artması ile sistemde hole konsantrasyonunun azaldığı ve sonuçta süperiletkenliğin kötüye gittiği görülmüştür. Bütün bu nedenler elektronik yapıda bir bozulmaya neden olacaktır ki bu bozulmadan dolayı sistemin direncinde bir artış ve Tc sıcaklığında bir düşüş meydana gelecektir. Difüzyon yoluyla süperiletken fazları izole eden sistem Yb miktarının artmasıyla birlikte izolasyonun daha da arttığı, iletim yollarının bloke edildiği ve bunun sonucu olarak artan Yb katkısının yapıya olumsuz etkileri olduğu düşünülmektedir. Bu sonuçlar XRD ve SEM sonuçları ile desteklenmektedir.

ΔT değerlerinin artması, örnekler içerisindeki süperiletken tanecikler arasında düşük katkılı fazların, tanecikler arasındaki boşlukların veya süperiletken olmayan fazların ortaya çıkması olarak yorumlanabilir.



Şekil 4.12. Yb konsantrasyonun Süperiletkenlik geçiş aralığı grafiği

Yüksek sıcaklık süperiletkenlerine katkılama yapılmasındaki amaçlardan biri yapı içerisinde safsızlıklar oluşturarak etkili çivileme (pinning) merkezlerini oluşturmaktır. Yüksek Tc' li süperiletkenlerde, geçiş sıcaklığı Tc' nin malzemeye yapılan katkılanmaya bağımlılığını araştırmak, süperiletkenlik mekanizmasını anlamak için temeldir. Tc' yi kontrol eden anahtar parametrelerden birinin CuO2 tabakalarındaki p hole konsantrasyonunun olduğu düşünülmektedir. Hole sayısını hesaplamak için Presland Metodunu kullanabiliriz (Presland, 1991).

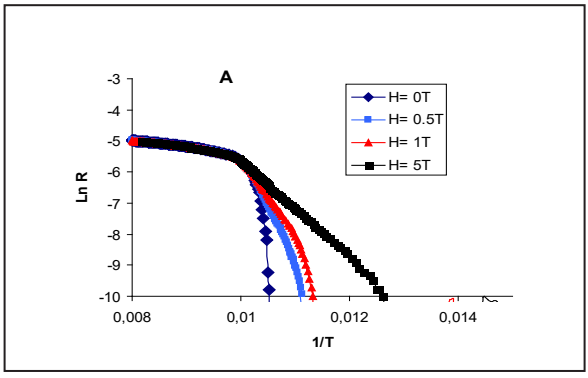
$$\frac{T_c}{T_c^{max}} = 1 - 82{,}6(p - 0{,}16)^2 \qquad (4.1)$$

Buradaki kullandığımız Tcmax değeri ulaşılan en yüksek Tc değeridir ve Bi-2212 fazı için 85 K' dir. p ise CuO2 tabakalarındaki birim Cu atomu başına düşen hole konsantrasyonudur. Bi2Sr2CaCu2-xYbxOy süperiletken örnekleri için hesaplanan hole sayısı, p değerleri, süperiletkenliğe geçiş sıcaklığı Tc.onset ve Tc.offset değerleri Çizelge 4.2' de verilmektedir. Yb katkı oranın artması Bi-2212 sisteminde hole konsantrasyonunu düşürerek sistemin süperiletkenlik özelliklerinin azalmasına neden olmaktadır.

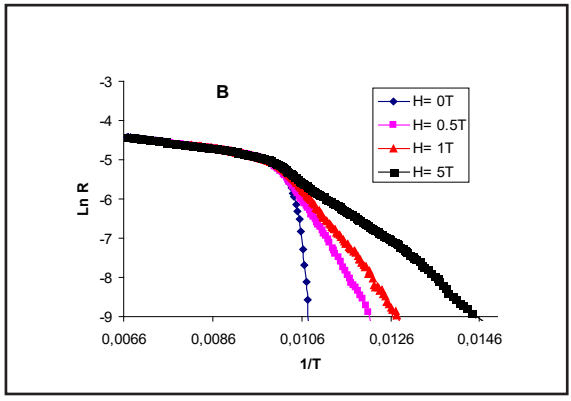
Çizelge 4.2. A, B, C ve D örneklerine ait p değerleri, Tc.onset ve Tc.offset değerleri

Örnek	Tc.onset (K)	Tc.offset (K)	ΔTc (K)	p (Hole sayısı)
A	100	95	5	0.144
B	98.57	93.21	5.36	0.138
C	97.71	92.05	5.66	0.135
D	98.46	92.27	6.19	0.135

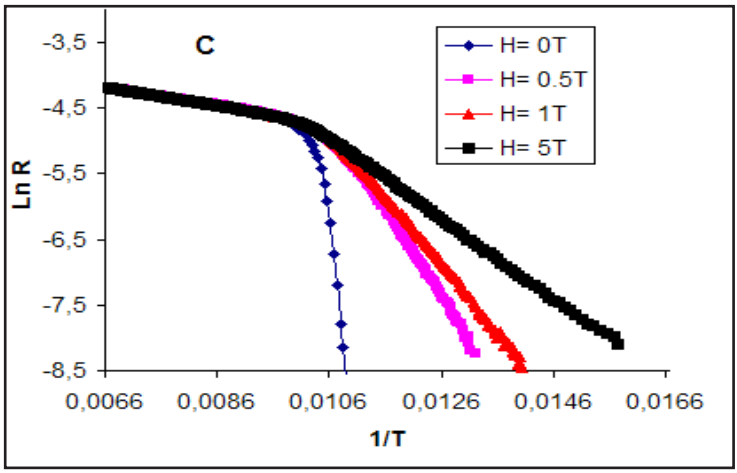
Şekil 4.13-16' da LnR' nin 1/T' ye karşılık grafikleri gösterilmektedir. Aktivasyon enerjisi bir tepkimenin gerçekleşmesi için gerekli olan enerji miktarıdır. Aktivasyon enerjisi, bu tez kapsamında manyetik alan altındaki R-T analizlerinden alınan veriler ile çizilen LnR' nin 1/T' ye karşılık grafiğinin eğiminin Boltzmann sabiti ile çarpılması sonucu elde edilmiştir.



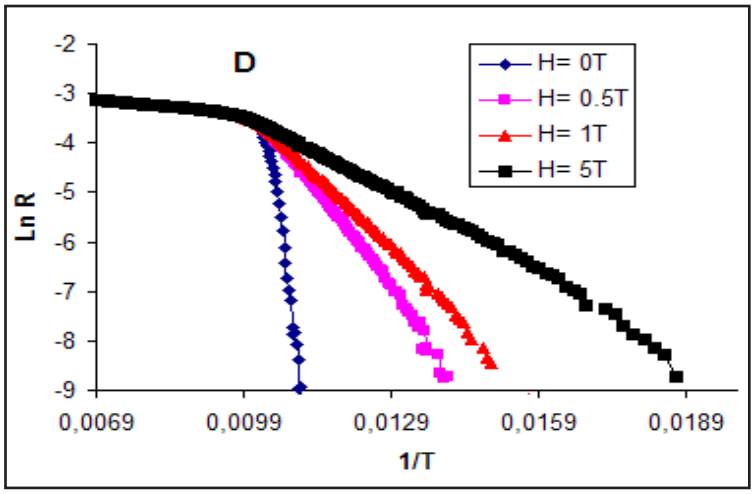
Şekil 4.13. A örneğinin LnR' nin 1/T' ye karşılık grafiği



Şekil 4.14. B örneğinin LnR' nin 1/T' ye karşılık grafiği



Şekil 4.15. C örneğinin LnR' nin 1/T' ye karşılık grafiği



Şekil 4.16. D örneğinin LnR' nin 1/T' ye karşılık grafiği

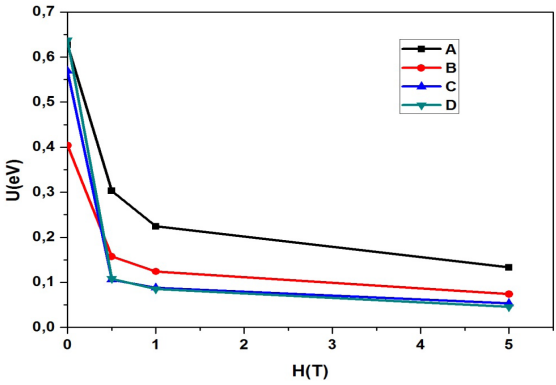
Arrhenius eşitliği ile manyetorezistansın kuyruk bölümünden çizilen enerji dağılımınından U akı çivilemesini veya aktivasyon enerjilerini hesaplamak mümkündür.

Arrhenius (Anderson, 1962) eşitliği 4.2' de verilmektedir.

$$\rho(H,T) = \rho_o \exp [-U(H) / k_B T] \qquad (4.\ 2.)$$

Burada ρo eksponansiyel faktör, kB Boltzmann sabiti, U ise akı çivilemesi veya aktivasyon enerjisidir.

Şekil 4.17' de A, B, C ve D örneklerine ait çivileme aktivasyon enerjileri gösterilmektedir.



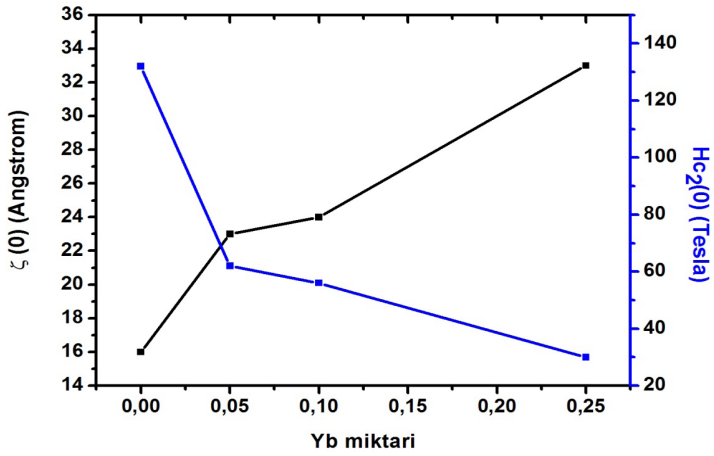
Şekil 4.17. A, B, C ve D örneklerine ait çivileme aktivasyon enerjisi.

Akı çivileme enerjilerinin artan manyetik alanla birlikte azaldığı görülmektedir. U değerleri artan Yb katkısı ile azalmaktadır. Bu durumun Lorentz kuvvetinin artması sonucu enerji bariyerlerinin azalmasından kaynaklandığını söyleyebiliriz. Yb katkısının artması ile birlikte safsızlıkların artıp çivileme merkezlerinde bir azalma gözlenmektedir. Malzeme içerisindeki safsızlıklardan dolayı uygulanan alanlar numunelerin içerisine bir şekilde nüfuz etmeye başlar ve kritik akım değerlerinde bir azalma meydana gelir. Bu durumda örneklerin kritik akım değerleri düşük sıcaklıklarda bile kuvvetli bir alan bağımlılığı gösterebilir. Bu tür bir davranış taneciklerin zayıf bağlılığının bir koşuludur ve bu durum akı çivileme enerjilerinin de azalması ile ilişkilendirilmektedir.

Süperiletkenlerin karekteristik özelliklerinden bir tanesi de koherens uzunluğu ‚ζ,' dur. Koherens uzunluğu, süperiletkenliğin yaratılabildiği ve yok edilebildiği en küçük boyuttur. Süperiletken malzemenin eş uyum uzunluğu ne kadar büyük olursa, malzeme o kadar iyi bir süperiletken olur. Metalde bulunan safsızlıklar ve kusurlar, normal durumda elektronların ortalama serbest yolunu azaltarak eş uyum uzunluğunu azaltmaktadır. Koherens uzunluğunu doğrudan ölçmek zor bir iş olduğundan genelde 4. 3 ile verilen formülden hesaplanabilmektedir.

$$H_{c2}(0)=\Phi_o/2\pi\zeta^2(0) \qquad 4.3$$

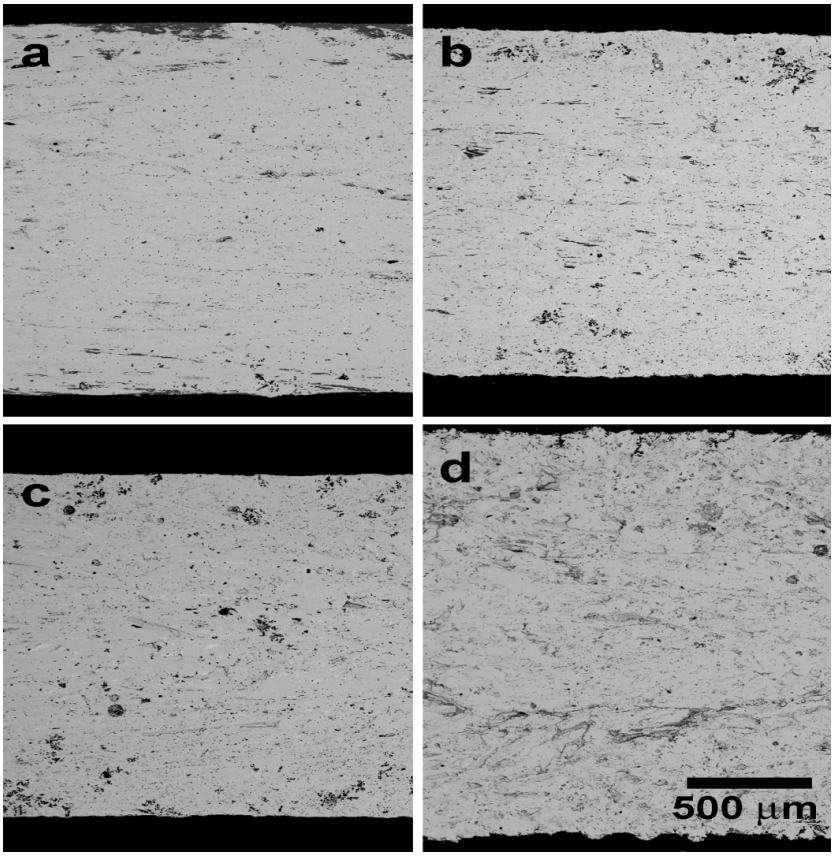
Burada Φo manyetik akı kuantumu olup değeri, 2.07x10-15 T.m2 , ’ dir. Hc2(0) ise T=0 K’de üst kritik alan değeridir ve A, B, C ve D örnekleri için sırası ile 132 T, 62 T, 56 T ve 30 T ‘ dir. Bu değerler yardımı ve denklem 4. 3 ile hesaplanan eş uyum uzunlukları ve Hc2 (0) ile artan Yb miktarının grafiği Şekil 4.18’ de verilmiştir. A, B, C ve D örneklerine ait eş uyum uzunlukları sırası ile 16 Å, 23 Å, 24 Å ve 33 Å olarak hesaplanmıştır.



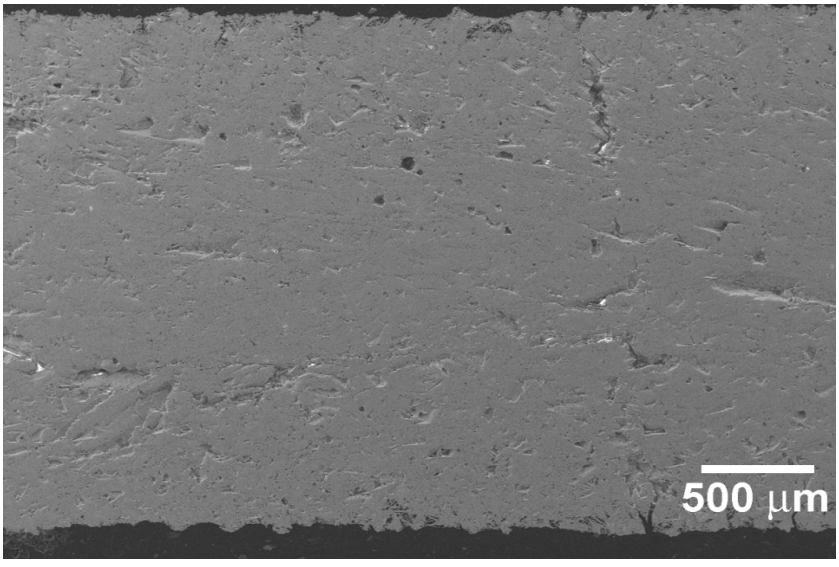
Şekil 4.18. A, B, C ve D örneklerine ait eş uyum uzunlukları.

4.2. Bi2Sr2CaCu2-xYbxOy Örneklerinin Elektron Mikroskobu Ölçüm Sonuçları (SEM Analizi)

SEM ölçümleri sonucu materyallerde ısıl işlemler boyunca meydana gelen çekirdeklenme, atomik yüzdeler, kristal yapıları gibi değişiklikler hakkında bilgiler sağlamaktadır. SEM analizi bölümünde, elde edilen numunelerin, ısıl işleme tabi tutularak, yapılarında ne gibi değişikliklerin meydana geldiği, yapılan ölçümler ile analiz edildi. Katkısız BSCCO ve Yb katkısı ile üretilen Bi2Sr2CaCu2-xYbxOy süperiletken örneklerin SEM fotoğrafları Şekil 4.19 -24’ te görülmektedir. Şekil 4.19-20’ deki SEM fotoğrafları yüzeye yakın bölgelerin tavlama süreci sonrası 15 mm/s hızla büyütülen boyuna parlatılmış bölümlere aittir. 1 cm’lik ölçek 500 μm’ yi gösterecek şekilde ve 1000 kez büyütülerek gerçekleştirilmiştir.



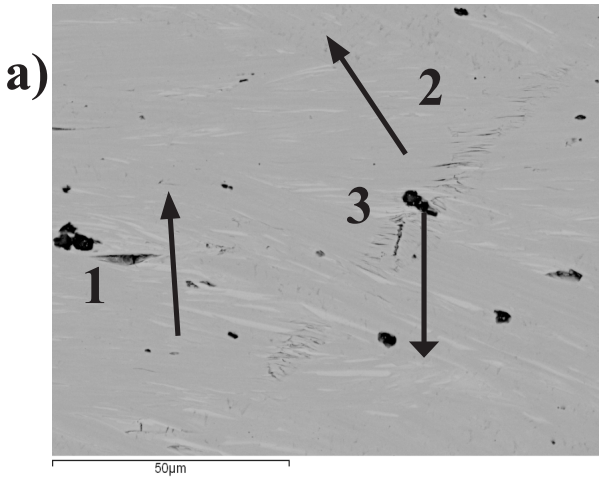
Şekil 4.19. Tüm örneklere ait SEM fotoğrafları (20 kV,X1000, 500µm).



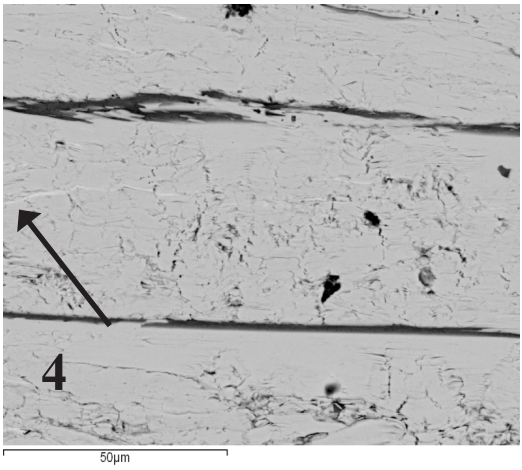
Şekil 4. 20. D örneğine ait SEM fotoğrafı (20 kV,X1000, 500µm).

Tabakalandırma işleminden sonra bütün çubuklar benzer çapa sahipken tavlama sonrası D örneğinin çapında önemli değişiklikler gözlemlenmiştir. Bu örneğin çapı 2 mm' den 2. 3 mm' ye artarken, diğer katkılı örneklerin çaplarında tavlama öncesi ve sonrasında önemli değişiklik gözlenmemiştir. SEM fotoğraflarında D örneği hariç bütün örneklerin tüm durumlar için benzer çapa sahip oldukları gözlenebilir. D örneğine ait ikincil elektronların SEM fotoğrafı Şekil 4.20' de verilmiştir. Tavlama sonrası artan çapın yüksek oranda gözenekli yapıdan kaynaklandığını söyleyebiliriz.

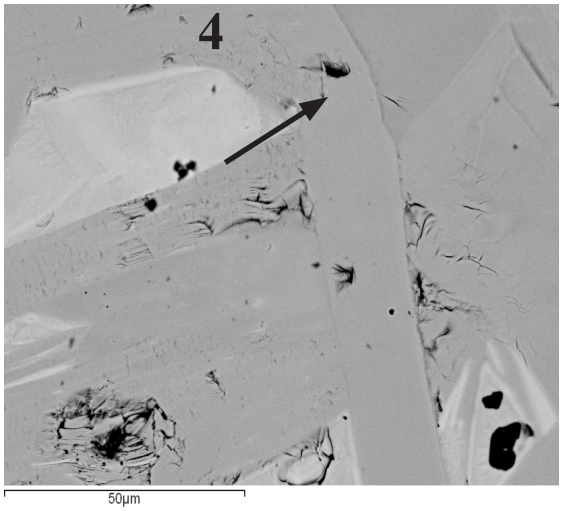
Şekil 4.21-24' te bulunan SEM fotoğrafları iç bölgelerin tavlama süreci sonrası 15mm/s hızla büyütülen boyuna parlatılmış bölümlere aittir. 1 cm' lik ölçek 50 μm' yi gösterecek şekilde ve 1000 kez büyütülerek gerçekleştirilmiştir.



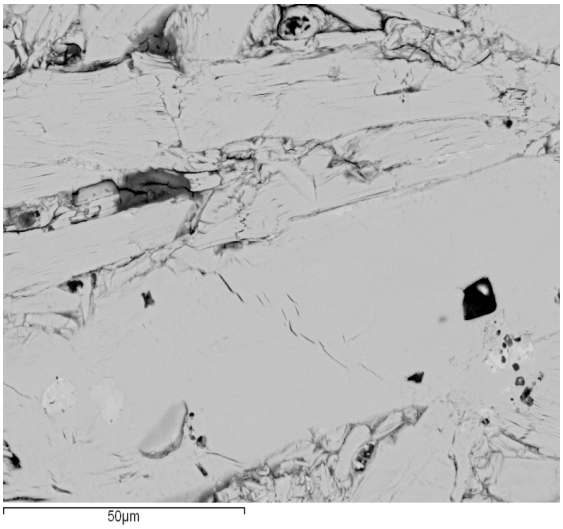
Şekil 4.21. A Katkısız BSCCO örneğine ait SEM fotoğrafı (20 kV,X1000, 50μm).



Şekil 4.22. B örneğinin SEM fotoğrafı (20 kV,X1000, 50μm).



Şekil 4.23. C örneğinin SEM fotoğrafı (20 kV,X1000, 50µm).



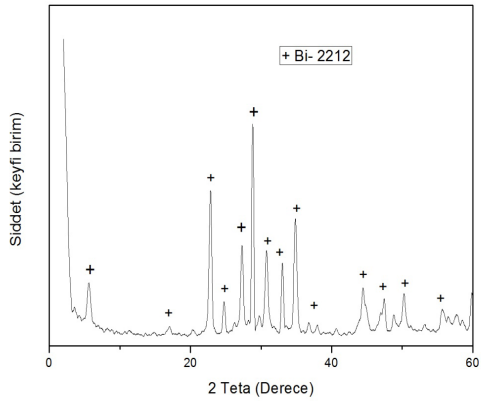
Şekil 4. 24. D örneğinin SEM fotoğrafı (20 kV,X1000, 50µm).

İkincil fazların Yb miktarının artması ile mevcut olduğu görülmektedir. SEM fotoğraflarında görülen farklı renk kontrastları, farklı fazları gösterir. SEM sonuçlarından da anlaşıldığı üzere Bi-2212 fazının yapıya hakim olduğu görülmüştür. 1 numaralı ok ile gösterilen açık gri bölgeler 2201 fazını göstermektedir. 2 numaralı ok ile gösterilen küçük siyah noktalar da bize CaO fazını gösterir ve bu fazın yapının içerisinde bulunan Bizmut zengini fazı

bozduğu görülebilir. 3 numaralı ok ile gösterilen gri olan bölgede Bi-2212 fazına rastlanmaktadır. Bu faz çubuğun eksen boyunca iyi bir yönelime sahip olduğunu işaret eder. 4 numaralı ok ile gösterilen koyu gri olan bölgeye bakıldığında Bizmutsuz ana katılaşma fazı ortaya çıkmaktadır. Bu bölgeler (Sr, Ca) CuO2 ikincil fazlara karşılık gelmektedir. 0.868 Å iyonik yarıçap değerine sahip Yb3+, BSCCO yapısında bulunan diğer katyonların iyonik yarıçapına yakın bir değerde olmasından dolayı katyonlarla kolayca yer değiştirmesi beklenebilir ve tanecik sınırlarında zayıf bağlantıların sonucunda ikincil fazların üretilmesi beklenilebilir.

4.3. Bi2Sr2CaCu2-xYbxOy Örneğinin X-Işınları Difraksiyonu Sonuçları

Süperiletken malzemelerin kristal yapısını incelemek için X-ışınları difraksiyon analizini kullanmak kolaylık sağlamaktadır. Hazırlamış olduğumuz numunelerin tüm kristalleşme olaylarını XRD ile takip edebiliriz. Yapmış olduğumuz analizler sayesinde numunelerdeki değişik kristal fazların uygun sıcaklık şartlarını anlayabiliriz. Şekil 4.25' de katkısız Bi2Sr2CaCu2Oy süperiletken örneğine ait XRD sonuçları verilmiştir.

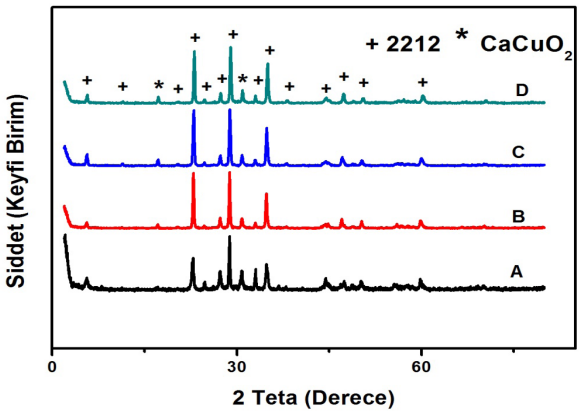


Şekil 4.25. Katkısız Bi-2212 süperiletken örneğine ait XRD sonuçları.

Bi2Sr2CaCu2-xYbxOy bileşiğine ait oda sıcaklığında kaydedilen A, B, C ve D örneklerinin X ışınları kırınım desenleri şekil 4.26' da gösterilmektedir. Şekillerden de anlaşıldığı gibi Bi-2212 fazı baskın fazdır. Bi-2212 fazının karakteristik 2θ=5.7o, 24.8o, 27.5o, 31.1o ve 35o' de piklerine rastlanılmıştır. Ancak CaCuO2 gibi safsızlık fazı da numunede katkılama miktarı arttıkça ortaya çıkmaktadır. Örneklerin birim hücre

parametreleri Çizelge 4. 3' de gösterilmektedir. Piklerin karakterizasyonu Maeda ve arkadaşlarının (1990) verdikleri X-ışını kırınım desenlerini ile karşılaştırılarak yapılmıştır.

Sonuçlardan görüldüğü gibi A, B, C ve D numunelerinde 2212 fazı yapıya hakim faz olarak görülmüştür.



Şekil 4.26. A, B, C ve D örneklerinin XRD sonuçları.

Çizelge 4. 3. A, B, C ve D örneklerinin birim hücre parametreleri ve ortalama tanecik boyutları.

Örnek	a=b (Å)	c(Å)	Lhkl (Å)
A	3.820	30.953	371.14
B	3.832	30.901	364.55
C	3.832	30.934	332.21
D	3.832	30.851	319.19

Numunelerin kristal büyüklükleri Debye-Scherrer eşitliği kullanılarak,

$$L_{hkl}=0.9\lambda/\beta Cos\theta \qquad (4.3.)$$

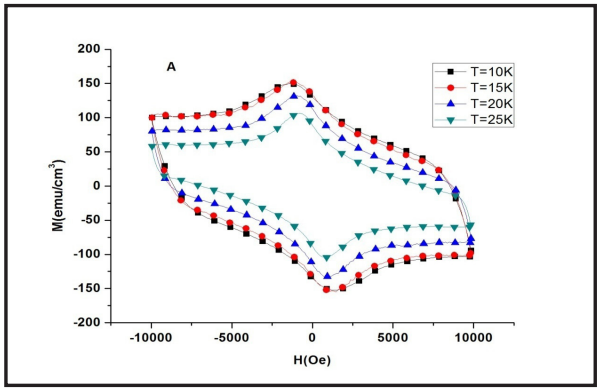
hesaplanmıştır (Cullity, 1978). Burada Lhkl; Ortalama kristal büyüklüğü, λ; kullanılan x-ışını kaynağının dalga boyu, β; x-ışını desenlerindeki piklerin yarı yükseklik pik genişliği (Full Width Half Maximum, FWHM) ve θ; pik

açısıdır. Kristal büyüklükleri çizelge 4. 3' de verilmektedir. Kristal büyüklükleri malzemenin kristal kalitesi ile ilgili bilgi edinmemize yardımcı olur. XRD ile elde edilen kırınım pikinin yarı yükseklik pik genişliği ile ters orantılıdır. Kırınım pikinin dar olması kristal boyutunun büyük olmasını sağlayacak olup kristalin yapısı hakkında bize yol gösterecektir. Çizelgeden de görüldüğü üzere x değerlerinin artması ile birlikte ortalama kristal büyüklükleri azalmaktadır. Azalan kristal büyüklükleri tanecikler arasındaki bağlantıları arttıracak bunun sonucunda da daha büyük direnç oluşturacaktır. Bu sonuçlar R-T ile desteklenmektedir.

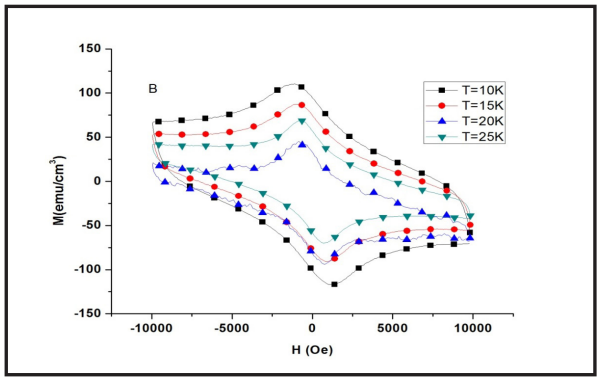
4.4. Bi2Sr2CaCu2-xYbxOy Örneğinin D.C. Magnetik Ölçümleri

Yb katkılı örneklere ait magnetik histeresiz ölçümleri; A, B, C ve D örnekleri için 10 K, 15 K, 20 K ve 25 K olmak üzere dört farklı sıcaklıkta sıfır manyetik alan altında soğutulduktan sonra ± 10 kOe dış alan altında yapılmıştır. Bu örneklere ait histeresiz eğrileri, sırasıyla, Şekil 4.27-30' da gösterilmiştir. Her ölçüm arasında örnekler süperiletkenlik geçiş sıcaklığının üzerine soğutulmuş böylece herhangi bir akı tuzaklanması engellenmiştir ve sıfır alan şartları her sıcaklıktaki ölçüm için sağlanmıştır. Ölçümler sırasında örneklerin boyutları hesaplanarak emu/cm3 cinsinden, manyetizasyonun uygulanan alan ile değişimleri çizilmiştir. Artan sıcaklık değerleri ile birlikte magnetizasyon değerlerinde azalma gözlenmiştir. Bu durum yüksek sıcaklık süperiletken malzemelerindeki genel karakteristik bir özelliktir. Tüm histeresiz eğrileri 0-1T manyetik alan aralığında ölçülerek yapılmıştır.

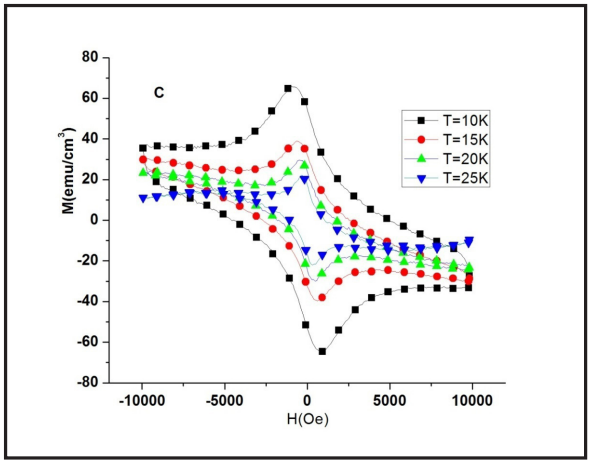
Süperiletken malzemeler diamanyetik özellik gösterirler. Malzemeler üzerinde uygulanan alanla yüzey akımları meydana gelir. Oluşan bu yüzey akımları numune içine manyetik alanın sızmasını engeller. Hc1' e kadar uygulanan manyetik alan numune içine sızmaz. Uygulanan alan arttıkça belli bir değerden sonra numune içine sızar. Bu durumdan sonra da manyetizasyon değeri azalmaya başlar ve Hc2' de sıfır olur. Uygulanan manyetik alan azaltılmaya başladığı zaman akı profili ters döner ve manyetizasyon pozitif yönde değişir. Manyetik alan sıfıra indirildiğinde tuzaklanan akıdan dolayı kalıcı bir manyetizasyon oluşur (Orlando, Delin, 1991). Bu durumda tersinmez bir M-H eğrisi oluşur. Sıfır alandaki manyetizasyon değeri ne kadar büyük ise tuzaklanan akım değeri o kadar büyük olur. Şekil 4.31-34' te A, B, C ve D örneklerine ait T=10 K, 15 K, 20 K ve 25 K sıcaklıklarındaki M-H eğrileri birlikte verilmektedir.



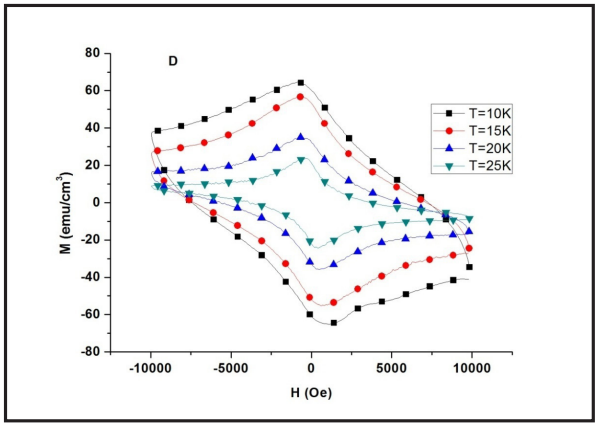
Şekil 4.27. A örneğine ait histeresiz eğrileri.



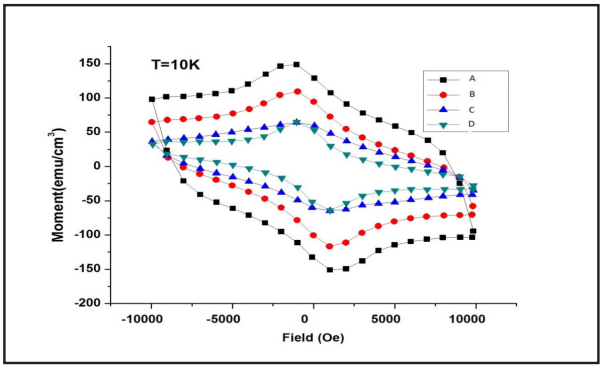
Şekil 4.28. B örneğine ait histeresiz eğrileri.



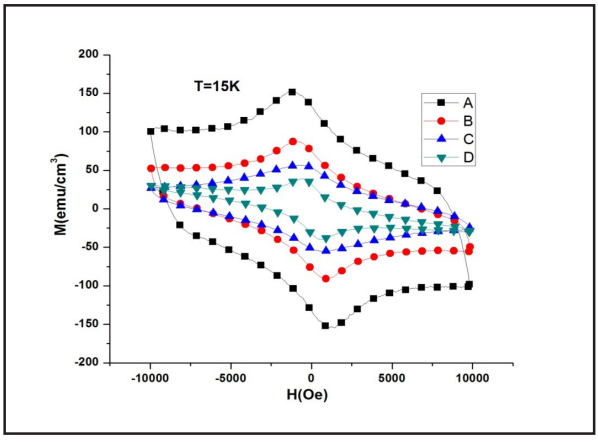
Şekil 4.29. C örneğine ait histeresiz eğrileri.



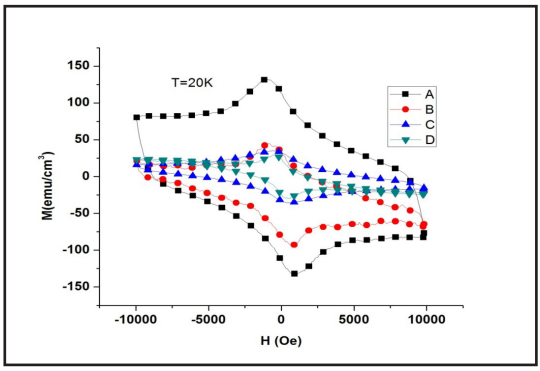
Şekil 4.30. D örneğine ait histeresiz eğrileri.



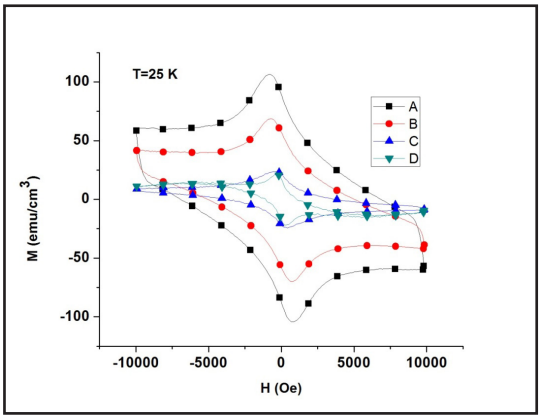
Şekil 4.31. A, B, C, D örneklerine ait 10 K' de elde edilen histeresiz eğrileri.



Şekil 4.32. A, B, C, D örneklerine ait 15 K' de elde edilen histeresiz eğrileri



Şekil 4.33. A, B, C, D örneklerine ait 20 K' de elde edilen histeresiz eğrileri



Şekil 4.34. A, B, C, D örneklerine ait 25 K' de elde edilen histeresiz eğrileri.

Histeresiz eğrilerinin alan boyutları, artan sıcaklık değerleriyle azalmıştır. Örneklerin 10 K, 15 K, 20 K ve 25 K sıcaklık değerlerinde süperiletkenliğin kaybolmaya başladığı kritik alan Hc1 değerlerinde artan sıcaklıkla birlikte gözle görülür bir düşüş vardır. Eğer örneklerin manyetizasyonunun oluşan akımdan kaynaklandığı düşünülürse, sıcaklığın artması termal dalgalanmalara neden olacak ve Cooper çifti yoğunluğunu etkilemesine neden olacaktır. Bu durumda M-H eğrisi içinde kalan alanın azalmasına neden olacaktır. Açıkça görülmektedir ki, Hc1 kritik alanından daha büyük bir H alanının (H değerleri Çizelge 4. 4' te verilmektedir) uygulanması, örneğin içine akı çizgilerinin girmesine neden olur ve bu histeresiz eğrilerinde bir daralma meydana getirir. Tüm sıcaklık değerleri için M-H eğrilerinin hemen hemen simetrik olduğu görülmektedir. Histeresiz eğrilerindeki artan sıcaklıkla oluşan azalmanın ve simetrik davranışın nedeni akı çivileme merkezlerinin varlığıdır. Şekillerden de

görüldüğü gibi çivileme merkezlerinin etkilerinden ve süperiletken bölgelerin hacimlerinin büyüklüğünden dolayı, 10 K' in altındaki sıcaklıklarda örneğe alan girişi zordur. Fakat 25 K' nin üzerindeki sıcaklıklarda alanın önemli bir kısmı süperiletken bölgelerin azalmasıyla örneklerin içine girmeye başlamaktadır. Bu durum, örneğin tanecikleri içindeki akı çivilemesinin yüksek sıcaklıklarda hızlı bir şekilde azalmasının sonucudur.

Çizelge 4. 4. A, B, C ve D örneklerine ait uygulanan alanın malzemeye nüfuz etmeye başladığı H değerleri.

Örnek	H (Oe) (T=10K)	H (Oe) (T=15K)	H (Oe) (T=20K)	H (Oe) (T=25K)
A	1400	1256	995	796
B	1118	750	600	460
C	734	666	347	280
D	600	540	415	400

Mıknatıslanmanın negatif ve pozitif bölgelerdeki büyüklüğü yani $\Delta M(H,T) = (M^- - M^+)$

artan sıcaklıkla birlikte daha da küçülmüştür. Burada M+ ve M- sırasıyla, uygulanan H magnetik alanın sabit değerinde mıknatıslanmanın pozitif ve negatif değerlerini göstermektedir.

Bean kritik durum modeline göre, mıknatıslanma ΔM(H, T)'deki bu fark, süperiletken malzemenin Jc (H, T) kritik akım yoğunluğuyla doğrudan orantılıdır (Bean, 1947). Kritik akım yoğunluğu, Jc, süperiletkenin bir içsel parametresi değildir. Yüzey etkileri var olan Bi2Sr2CaCu2-xYbxOy gibi bir sistemde malzemedeki kritik akımları düşürürken, bu yüzey akımlarına dikkat etmek gerekir. Bean' in kritik durum modeli sistemdeki çivilenme merkezlerindeki gerilmelerinin bir gösterimini sağlamaktadır. M-H eğrileri kullanılarak kritik akım yoğunluğunu Bean Modeli ile hesaplamak mümkündür.

Örneklere ait magnetik kritik akım yoğunluğu denklem 4. 4 ' de verilen

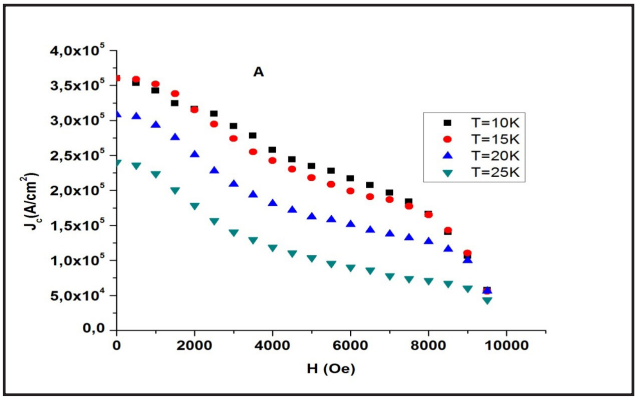
$$\mathbf{J} = 30\frac{\Delta M}{d} \qquad (4.\ 4.)$$

formülüne göre hesaplanmıştır. Burada d silindir örneğin çapıdır. ΔM= M+ - M- (M- H eğrisinde M+ pozitif magnetizasyon, M- negatif magnetizasyon' dur.)

A, B, C ve D örneklerine ait uygulanan alana bağlı hesaplanmış kritik akım yoğunlukları Şekil 4.35-38' de görülmektedir. Bu hesaplamalar dört farklı sabit

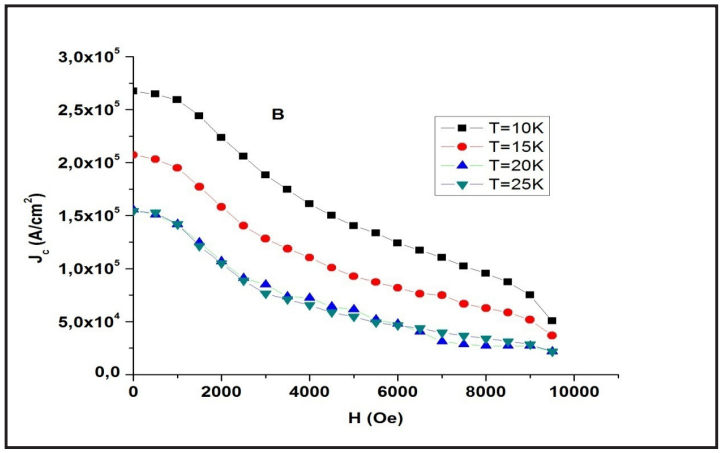
sıcaklık değerleri için yapılmıştır. Şekiller, Jc değişimini, alanın bir fonksiyonu olarak göstermektedir. Jc değerleri histeresiz eğrilerinin H≠0 olmayan kısımlarından türetilmiştir. Bunun nedeni ise, manyetik alan artarken kritik akım yoğunluğu da belirli bir değere (H) kadar artmakta ve daha yüksek manyetik alanlarda ise kritik akım yoğunluğu azalmaktadır. Teorikte ise sabit sıcaklıkta manyetik alan arttıkça kritik akım yoğunluğu azalmaktadır. Polikristalde taneler arası etkileşimin zayıf olduğu durum göz önüne alınırsa, manyetik alanın belirli bir değere (H) kadar artması taneler arası etkileşimi arttırmakta ve kritik akım yoğunluğunun artışına sebep olmaktadır. Bu sonuçtan dolayı eğrilerde, küçük alanlarda bir yükseliş gözlenebilmektedir ve daha yüksek sıcaklıklarda ise yükselişin olduğu manyetik alan değeri azalmaktadır. Bunun yanında, katkı yaptığımız iyon, süperiletken olmayan birim hücre oluşturabilir. Süperiletken olmayan bu hücre, manyetik alan tutucu "çivileme" merkezi oluşturarak kritik akım yoğunluğunun yükselmesine neden olabilir. Belirli bir manyetik alan değerine kadar "çivileme" merkezi olarak davranan bu hücre kritik akım yoğunluğuna fazladan katkı sağlar. Daha yüksek alanlarda ise bu çivileme etkisi, alan tarafından oluşturulan akı sürükleme kuvvetinden küçük olacağından dolayı çivileme merkezi yok olacaktır. Diğer taraftan, belirli değerin üzerindeki manyetik alanlarda ise taneler arası etkileşim azalmakta ve dolayısıyla kritik akım yoğunluğu azalmaktadır. Taneler arası etkileşimi arttıran manyetik alan aralığı ise sıcaklık arttıkça azalmaktadır. Tüm bu nedenlerden dolayı Jc değerlerini histeresiz eğrilerinin H≠0 olmayan kısımlarından hesaplanmıştır.

Katkısız A numunesine ait Jc değerleri sırası ile 10 K' de 3. 6 x105Acm-2, 15 K' de 3.58x105Acm-2, 20 K' de 3.06x105 Acm-2, 25 K' de 2.4 x105Acm-2 olup şekil 4.35' de gösterilmektedir.



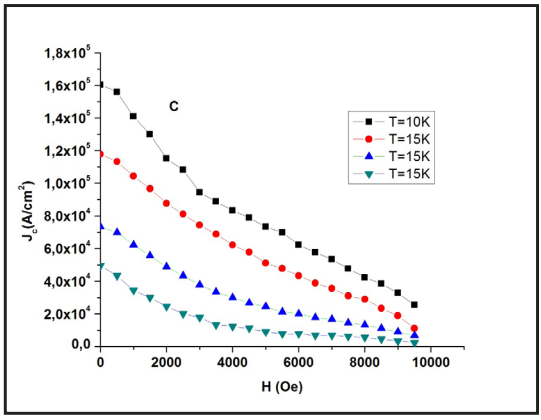
Şekil 4.35. A örneğine ait kritik akım yoğunluğu- magnetik alan eğrileri.

B numunesine ait Jc değerleri sırası ile 10 K' de 2.68 x105Acm-2, 15 K' de 2.05 x105Acm-2, 20 K' de 1.58 x105 Acm-2, 25 K' de 1.55 x105Acm-2 olup şekil 4.36' da gösterilmektedir.



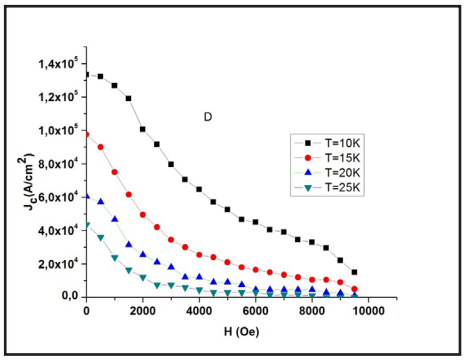
Şekil 4.36. B örneğine ait kritik akım yoğunluğu-magnetik alan eğrileri.

C numunesine ait Jc değerleri sırası ile 10 K' de 1.6 x105Acm-2, 15 K' de 1.16x105Acm-2, 20 K' de 0.73 x105Acm-2, 25 K' de 0.5 x105Acm-2 olup şekil 4.37' de gösterilmektedir.

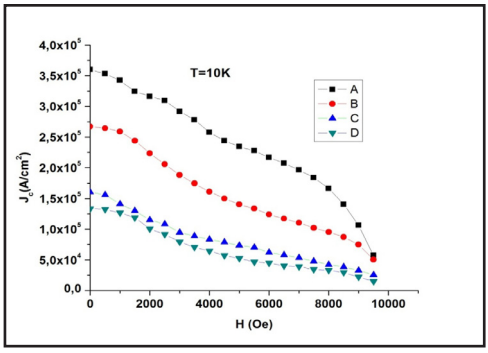


Şekil 4.37. C örneğine ait kritik akım yoğunluğu-magnetik alan eğrileri.

D numunesine ait Jc değerleri sırası ile 10 K' de 1.34 x105Acm-2, 15 K' de 0.98x105 Acm-2, 20 K' de 0.62 x105 Acm-2, 25 K' de 0.43 x105 Acm-2 olup şekil 4.38' de gösterilmektedir.



Şekil 4.38. D örneğine ait kritik akım yoğunluğu-magnetik alan eğrileri.



Şekil 4.39. A, B, C ve D örneğine ait kritik akım yoğunluğu-magnetik alan eğrileri.

Grafiklerden de görüleceği gibi, kritik akım değerleri artan sıcaklık ve alan değerleri ile birlikte azalmaktadır. Tüm örnekler için T=10 K' deki Jc değerlerinin uygulanan alan bağımlığı Şekil 4.39' da gösterilmiş olup grafik incelendiğinde Jc-H davranışında herhangi bir anormallik gözlenmemiştir. Ayrıca katkılama miktarı ve manyetik alan arttıkça kritik akım yoğunluklarında azalma meydana gelmiştir. T=10 K' deki en yüksek Jc değeri 3,6x 105 A/cm2' dir. Elde edilen sonuçlar ayrıca Çizelge 4.6' da gösterilmiştir. 10 K' nin üzerindeki sıcaklıklarda zayıf manyetik alan bağımlılığı olmasına rağmen yüksek değerli kritik akım yoğunluğu, Jc hesaplanmıştır. Bu durum örneğin manyetizasyon eğrisi malzemenin yüzeyinde çivileme merkezlerinin varlığını gösterir bir şekilde döngü (loop) olarak şekillenir. Yüksek sıcaklık süperiletken malzemelerde, süperiletken olmayan safsızlık fazlarının akı-çivileme mekanizmasında yüksek derecede etkin olduğu, iyi bir şekilde bilinmektedir. Sonuçta, daha yüksek bir Jc kritik akım yoğunluğu değeri, az miktardaki süperiletken olmayan safsızlığa

sahip durumda oluşur. Sistemdeki çivileme etkisinin düşük sıcaklıklarda daha güçlü olduğu sonucuna ulaşılabilir.

Çizelge 4. 5. A, B, C, D örneklerine ait kritik akım yoğunlukları değerleri

Örnek	Jcmag(10 K) A/cm2	Jcmag(15K) A/cm2	Jcmag(20K) A/cm2	Jcmag(25K) A/cm2
A	3.6 x105	3.58x105	3.06x105	2.4 x105
B	2.68 x105	2.05 x105	1.58 x105	1.55 x105
C	1.6 x105	1.16 x105	0.73 x105	0.5 x105
D	1.34 x105	0.98x105	0.62 x105	0.43 x105

Örneklerimizin kritik akım yoğunluğu Jc değerleri şekillerden ve Çizelge 4. 5' den de görüldüğü gibi 10 K ve 25 K sıcaklık aralığında güçlü bir sıcaklık bağımlılığı göstermektedir. Yüksek Jc değerlerine yapıda akı çivilenmesinin etkin olduğuna, artan Yb katkısı ile birlikte kritik akım yoğunluğu değerlerinde azalma ve bunun sonucunda malzemelerdeki akı çivilenmesinin varlığını azalttığını, sistemdeki çivileme etkisinin düşük sıcaklıklarda daha güçlü olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

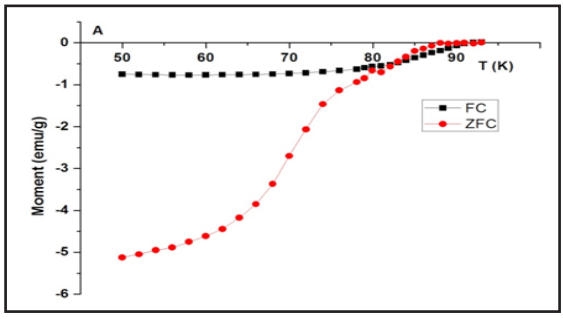
4.5. Bi2Sr2CaCu2-xYbxOy Örneğinin M-T Magnetik Ölçümleri

Manyetizasyonun sıcaklık bağımlılığı hem sıfır alan soğutmalı hem de alan soğutmalı olmak üzere bütün numuneler için 50 Oe dış alan altında sıcaklık olarak 0-100 K aralığında gerçekleştirilmiştir. Beklenildiği gibi numunelerin Tc.onset değerlerinin üzerinde uygulanan alan ile birlikte ve sonra numuneleri soğutarak elde edilen sonuçlar numunelerin süperiletken özelliklerini ortadan kaldırdığını gösteriyor. Sıfır alan soğutmalı ölçümlerden elde edilen Tc.onset sonuçları sırası ile A numunesi için kritik geçiş sıcaklığı 93 K, B numunesi için kritik geçiş sıcaklığı 84 K, C numunesi için kritik geçiş sıcaklığı 84 K ve D numunesi için kritik geçiş sıcaklığı 84 K olup elde edilen değerler neredeyse birbirine yakındır. Şekil 4.40-45' de numuneler için elde edilen grafikler mevcuttur. Diğer yandan sıfır alan soğutmalı ölçümlerden elde edilen sonuçlar bize numunelerin Tc.onset değerlerinin altında diamanyetik duruma geçtiğini ve diamanyetik doyuma en düşük sıcaklıkta ulaştığını grafiklerden görebiliriz. Bu durumun numunelerin karekteristik özelliğinden ve taneciklerin doğası ile birlikte ikincil fazların varlığından oluştuğu görülmüş olup bunun sebebi olarak zayıf Josepson bağlantılarından olduğu düşünülebilinir. Çizelge 4. 6' da

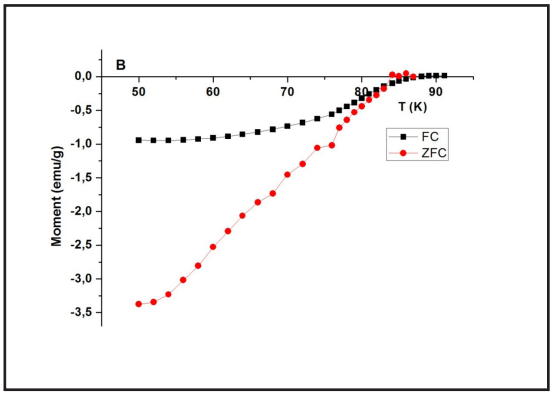
bütün numuneler için elde edilen sıfır alan soğutmalı ve alan soğutmalı geçiş sıcaklıkları verilmiştir. Şekillerden sıfır alan soğutmalı durumlarda zayıf, alan soğutmalı durumlarda güçlü sıcaklık bağımlılığı görülmektedir.

Çizelge 4. 6. A, B, C ve D örneklerine ait sıfır alan soğutmalı (ZFC) alan soğutmalı (FC)' den elde edilen Tc değerleri.

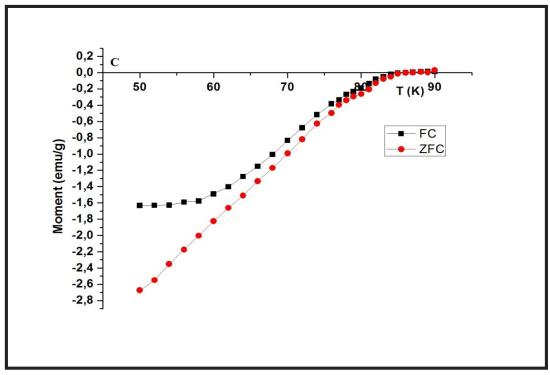
Örnek Adı	Tc (ZFC)	Tc (FC)
A	93 K	92 K
B	86 K	86 K
C	84 K	83 K
D	84 K	84 K



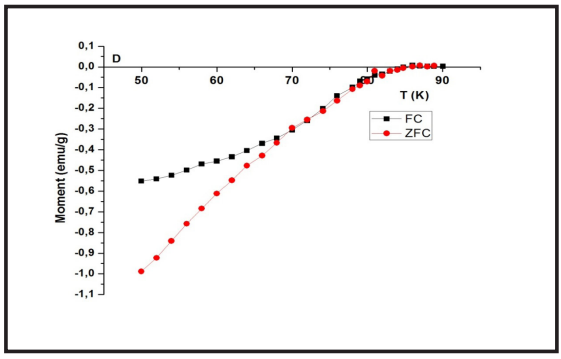
Şekil 4.40. A numunesine ait sıfır alan soğutmalı (ZFC) ve alan soğutmalı (FC), manyetik alan sıcaklık eğrileri.



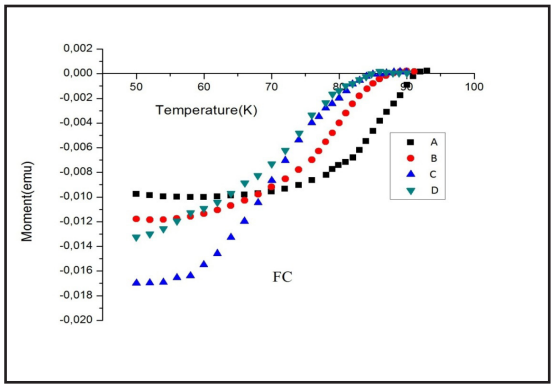
Şekil 4.41. B numunesine ait sıfır alan soğutmalı (ZFC) ve alan soğutmalı (FC), manyetik alan sıcaklık eğrileri.



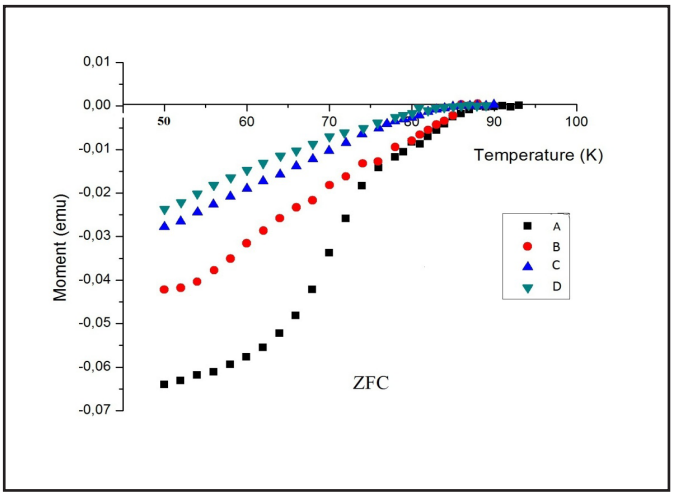
Şekil 4.42. C numunesine ait sıfır alan soğutmalı (ZFC) ve alan soğutmalı (FC), manyetik alan sıcaklık eğrileri.



Şekil 4.43. D numunesine ait sıfır alan soğutmalı (ZFC) ve alan soğutmalı (FC), manyetik alan sıcaklık eğrileri.



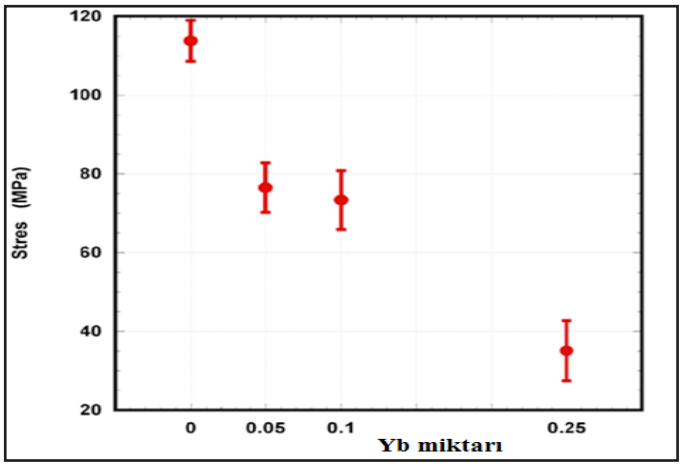
Şekil 4.44. A, B, C, D numunesine ait alan soğutmalı (FC), manyetik alan sıcaklık eğrileri.



Şekil 4.45. A, B, C, D numunesine ait sıfır alan soğutmalı (ZFC), manyetik alan sıcaklık eğrileri.

4.6. Bi2Sr2CaCu2-xYbxOy Örneğinin Basma Gerilme Ölçümleri

Basma gerilmesi, malzemenin basmaya karşı gösterdiği dirençtir. Gerilme değeri kuvveti kesit alanına bölerek bulunur. Bir malzemenin basmaya karşı gösterdiği maksimum direnç basma deneyi ile bulunur. Basma deneyinde cisim, bir süre kısalır daha sonra ya kırılır ya ezilir ya da yeterli kuvvet verilemezse şeklini korur. Kırıldığı andaki gerilme değeri maksimum basma gerilmesi değeridir. Teknolojik alanda kullanılması hedeflenen süperiletken malzemelerin mekanik özelliklerinin geliştirilmesi çok önemlidir. Yüksek sıcaklık süperiletkenleri seramik doğasından dolayı kırılgan özelliğe sahiptir. Şekil 4.46' da A, B, C ve D numunesine ait artan Yb oranı ile stres değerlerinin grafiği bulunmaktadır. Yb artış miktarı malzememizin fiziksel özellikleri gibi mekanik özelliklerini de olumsuz etkilemektedir. Özellikle katkı oranının en yüksek olduğu D örneği için 35 MPa gibi bir değerde kırılması SEM fotoğraflarında da görülen yapının yüksek miktarda porositeye sahip olmasından kaynaklandığını söyleyebiliriz. Bunun sonucunda yapılan Yb katkısının yapıda oluşan boşluklara yerleşmediğini ve bu nedenle çivileme merkezlerini oluşturmadığını söyleyebiliriz.



Şekil 4.46. A, B, C, D numunesine ait artan Yb oranı ile Basma gerilme değerleri.

5. SONUÇLAR

BSCCO sisteminde Bi2Sr2CaCu2-xYbxOy (x=0.00, 0.05, 0.10 ve 0.25) kompozisyonu polimer tepkime yöntemi kullanılarak, 800oC sıcaklıkta 1 saat bekletildikten sonra 5°C/dak. hızla 860°C' ye çıkıp 60 saat bekletildi. Daha sonra 800 °C' ye yeniden soğutularak 12 saat bekletildi. Bu işlem bittikten sonra 800°C' de fırından çıkartıldı.Bu işlemden sonra elde edilen süperiletken numunelerin analizi için direnç ölçümleri, XRD desenleri, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ölçümleri, değişen manyetik alanlar altında elektriksel direnç R-T ve bu verilerin kullanılmasıyla hole sayısı, kritik akım yoğunluğu Jc, histeresiz eğrileri, aktivasyon enerjileri, M-T manyetik ölçümleri ve basma gerilme verilerinin analizleri yapıldı.

Bi2Sr2CaCu2-xYbxOy kompozisyonuna ait numunelerinde dört-nokta yöntemi kullanılarak direnç ölçümleri yapıldı. Sonuçlara bakıldığı zaman, numunelerde x=0.0, 0.05, 0.1 ve 0.25 değerleri için elde edilen kompozisyonlarda Yb' nin katkı miktarı arttıkça direnç değerinde azalma olduğu gözlemlenmiştir. Süperiletkenliğe geçiş sıcaklığı olan Tc.onset ve direncin sıfır olduğu Tc.offset sıcaklıklarının azaldığı, bu durumda süperiletkenlik geçiş aralığı olan ΔT değerinin giderek arttığı rapor edilmiştir. Sonuçlar bize katkılama değerinin artmasıyla birlikte süperiletkenlik özelliklerin kötüleştiğini göstermiş olup; elektriksel direnç ölçümleri, XRD ve SEM analizleri ile uyum içerisinde olduğu gözlenmiştir.

Aynı zamanda tüm numuneler için 0 T, 0,5 T, 1 T ve 5 T manyetik alanlarında özdirenç-sıcaklık ölçümleri yapılmıştır. Her numune için artan manyetik alan değerleri ile birlikte Tc.onset değerlerinde ve Tc.offset değerlerinde azalma meydana gelmektedir. Alan değerleri arttıkça magnetik momentler alan yönünde yönelmeye çalışacaklar ve maddenin mıknatıslığını dolayısı ile maddenin iç alanını da arttıracak ve süperiletkenliği olumsuz yönde etkileyecektir. Bu sonuca Tc.onset değerlerinin altındaki bir sıcaklık değeri alınıp farklı magnetik alanlardaki direnç değerleri karşılaştırılırsa magnetik alanın artması ile birlikte direnç değerlerinin de arttığı görülür bunun sonucu olarak ta süperiletkenliğin olumsuz yönde geliştiğini gösterir.

Farklı sıcaklıklarda örneklerin tersinmezlik alanlarını elde etmek için uygulanan farklı alanlar altında direnç geçişinin sınırlarını Tc değerlerinden yola çıkarak magnetorezistans grafiklerinden elde ettik.

Tc.onset ve Tc.offset değerleri için tersinmezlik grafikleri çizilmiştir. Grafiklerden elde edilen tersinmezlik alan çizgileri artan Yb katkısı ile düşük sıcaklık değerlerine doğru kaymaktadır. A numunesinin tersinmezlik alan çizgileri diğer numunelerden yüksektir.

Yb konsantrasyonun süperiletkenlik geçiş aralığına karşı grafiği çizilmiştir. Yb katkı miktarının artmasıyla, safsızlıklardaki artış ve süperiletken fazdaki azalma Tc.offset' de düşüşlere neden olmuştur. Bunun nedeni ise süperiletken tanecikler arasındaki bağlantı sayılarının azalmış olmasıdır.

Aktivasyon enerjisi, bir tepkimenin gerçekleşmesi için gerekli olan enerji miktarıdır. Bu tez kapsamında aktivasyon enerjisi hesaplanırken manyetik alan altındaki R-T analizlerinden alınan veriler ile çizilen LnR' nin 1/T' ye karşılık grafiğinin eğiminin Boltzmann sabiti ile çarpılması sonucu elde edilmiştir.

Arrhenius eşitliği ile manyetorezistansın kuyruk bölümünden çizilen enerji dağılımının dan U akı çivilemesini veya aktivasyon enerjilerini hesaplamak mümkündür. Elde edilen sonuçlardan akı çivileme enerjilerinin artan manyetik alanla ve artan Yb katkısı ile azaldığını; bu durumun azalan enerji bariyerlerinin kaynaklandığını söyleyebiliriz.

SEM analizi bölümünde, elde edilen numunelerin ısıl işleme tabi tutulduktan sonra yapılarında ne gibi değişiklikler meydana geldiği yapılan ölçümler ile analiz edildi. Sonuçlara bakıldığında farklı renk kontrastlarının farklı fazları gösterdiğini ve yapıda Bi-2212 fazının hakim olduğu görülmektedir. Açık gri olan bölgeler 2201 fazını göstermektedir. Gri olan bölgede Bi-2212 fazına rastlanmaktadır. Bu faz çubuğun eksen boyunca iyi bir yönelime sahip olduğunu işaret eder. Koyu gri olan bölgeye bakıldığında Bizmutsuz ana

katılaşma fazı ortaya çıkmaktadır. Bu bölgeler (Sr,Ca) CuO2 ikincil fazlara karşılık gelmektedir. Küçük siyah noktalar da bize CaO fazını gösterir ve bu fazın yapının içerisinde bulunan Bizmut zengini fazı bozduğu görülebilir. Ayrıca SEM fotoğraflarında x=0.25 Yb katkılı örnek hariç bütün örneklerin tüm durumlar için benzer çapa sahip oldukları gözlenmiştir. Bu sonuçlar XRD ve R-T sonuçlarımız ile uyum içerisindedir.

Bu tez kapsamında Yb katkılı örneklere ait XRD desenleri incelendi ve yapılan Yb katkısının kristalleşme üzerine olan etkileri araştırıldı. Katkısız numunede baskın olarak Bi-2212fazına rastlanılmıştır. Katkısız BSCCO örneğinde safsızlık fazına rastlanılmamıştır. Yb katkılı Bi2Sr2CaCu2-xYbxOy kompozisyonunda x= 0.1 ve 0.25 numunelerinde safsızlık fazı gözlemlenmiştir. Artan Yb miktarıyla birlikte pik şiddetlerinde azalma meydana gelmektedir. XRD analizi sonucuna bakılarak Yb katkısıyla birlikte belli bir katkılama miktarına kadar düşük sıcaklık fazının sistemde hakim olduğunu ve artan katkıyla birlikte safsızlık fazlarının da sisteme eklendiği söylenebilir. Bu sonuç R-T ve SEM sonuçlarıyla da desteklenmektedir.

Bi2Sr2CaCu2-xYbxOy kompozisyonunda hazırlanan bileşiğin 10 K, 15 K, 20 K ve 25 K sıcaklıklarda yapılan manyetik ölçümlerinde uygulanan manyetik alan ±10000 Oe' tir. Bu ölçümler yapılarak uygulanan manyetik alan ile Bi2Sr2CaCu2-xYbxOy numunesine ait histeresiz eğrilerinin davranışlarında nasıl bir değişme olacağına dair bilgiler elde edilmiştir. Ölçülen her sıcaklık değeri için uygulanan M-H eğrilerinin simetri göstermesi gerekir. Bu da numunelerin kristal özellikleri bakımından kaliteli olduğunu göstermektedir. Uygulanan ±10000 Oe alanda histeresiz eğrileri sıfır alan soğutmalı olarak elde edildi. Bu histeresiz eğrilerinde görüldü ki alan boyutları, artan sıcaklık değerleriyle birlikte azalmaktadır. Ayrıca katkılama miktarının artması ile birlikte kritik akım yoğunluklarında da bir azalma meydana gelmektedir. Manyetizasyonun sıcaklık bağımlılığı hem sıfır alan soğutmalı hem de alan soğutmalı olmak üzere bütün numuneler için 50 Oe dış alan altında sıcaklık olarak 100 K civarında gerçekleştirilmiştir. Beklenildiği gibi numunelerin Tc.onset değerlerinin üzerinde uygulanan alan ile birlikte ve sonra numuneleri soğutarak elde edilen sonuçlar numunelerin süperiletken özelliklerini ortadan kaldırdığını göstermiştir. Sıfır alan soğutmalı ölçümlerden elde edilen Tc.onset sonuçları sırası ile A numunesi için kritik geçiş sıcaklığı 86.7 K, B numunesi için kritik geçiş sıcaklığı 84 K, C numunesi için kritik geçiş sıcaklığı 84 K ve D numunesi için kritik geçiş sıcaklığı 84 K olup elde edilen değerler neredeyse birbirine yakındır. Diğer yandan sıfır alan soğutmalı ölçümlerden elde edilen sonuçlar

bize numunelerin Tc.onset değerlerinin altında sırası diamanyetik duruma geçtiğini ve diamanyetik doyuma en düşük sıcaklıkta ulaştığını grafiklerden elde edilmiştir. Bu durumun numunelerin karekteristik özelliğinden ve taneciklerin doğası ile birlikte ikincil fazların varlığından oluştuğu görülmüş olup bunun sebebi olarak zayıf Josephson bağlantılarından olduğu düşünülebilinir.

Yüksek sıcaklık süperiletkenleri seramik doğasından dolayı kırılgan bir özelliğe sahiptirler. Teknolojik alanda kullanılması hedeflenen süperiletken malzemelerin mekanik özelliklerinin geliştirilmesi de çok önemlidir. Bu amaçla Yb katkılı malzemeler için mekanik karakterizasyon ölçümleri yapıldı. Mekanik karekterisazyon ölçümleri için numunelere üç nokta bükme testi 10mm gerilime ve yer değiştirme güç hızı 30 μm/min olan Instron 5565 makinesi kullanılarak gerçekleştirildi. Yb artış miktarının malzemenin fiziksel özellikleri gibi mekanik özelliklerini de olumsuz yönde etkilediği görülmüştür. Yb katkılanmasının yapıda oluşan boşluklara yerleşmediği ve bu yüzden çivileme merkezlerini oluşturmadığını söyleyebiliriz.

KAYNAKLAR

ALTIN, S., 2009. Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi.

AMARAL, F., COSTA, L.C., VALENTE, M.A., FERNANDES, A.J.S., FRANCO, N.,ALVES, E., COSTA, F.M. 2010. Acta Materialia 59 (2011) 102-111.

ANGUREL, L.A., DE LA FUENTE, G.F., BADÍA, A., LARREA, A., DÍEZ, J.C., PEÑA, J.I., MARTÍNEZ, E., and NAVARRO, in: Studies oh High Temperature Superconductors, Vol. 20, edited by A. NARLIKAR (Nova Science, Commack,New York, 1997), p. 1.

ANGUREL, L.A., DÍEZ, J.C., DE LA FUENTE, G.F., GIMENO, F., LERA, F., LÓPEZ-GASCÓN, C., MARTÍNEZ, E., MORA, M., NAVARRO, R., SOTELO, A.,ANDRÉS, N., RECUERO, S. 2006. Phys. Stat. Sol. (a) 203, No. 11, 2931-2937.

ANGUREL, L.A., DÍEZ, J.C., MARTÍNEZ, E., PEÑA, J.I., DE LA FUENTE, G.F., NAVARRO, R., 1998 Physica C 302 (1998) 39–50.

BARDEEN, J., COOPER, L.N., SCHRIEFFER, J.R. 1957 Phys. Rev. 108, 1175 (1957).

BEAN, C.P., Magnetization of hard superconductors, Phys. Rev. Lett. 8 (1962) 250G.

BEDNORZ, J.G. and MULLER, K.A., 1986, Z. Phys. B64 (2): 189–193.

BEDNORZ, J.G. and MULLER, K.A., 1988, Rev. Mod. Phys. 60, 585 (1988).

BUCKEL, W., KLEİNER, R., 2004 Superconductivity Fundamentals and Applications.

CAPEL, F., MADRE, M.A., SOTELO, A., MORA, M., DIEZ, J.C., LÓPEZ-CEPERO , J.M. 2006. Advances in Science and Technology Vol. 47 (2006) pp. 82-87.

CARRASCO, M.F., AMARAL, V.S., SILVA, R.F., VIEIRA, J.M., COSTA, F.M. 2005. Applied Surface Science 252 (2006) 4957–4963.

CARRASCO, M.F., COSTA, F.M., SILVA, R.F., GIMENO, F., SOTELO, A., MORA, M., DÍEZ, J.C., ANGUREL, L.A. 2004. Physica C 415 (2004) 163-171.

CARRASCO, M.F., COSTA, F.M., SILVA, R.F., GIMENO, F., SOTELO, A., MORA, M., DIEZ, J.C., ANGUREL, L.A., 2004 Physica C 415, 163 (2004).

CARRASCO, M.F., SILVA, R.A., SILVA, R.F., AMARAL, V.S., COSTA, F.M. 2007. Physica C 460-462 (2007) 1347-1348.

CARRASCO, M.F., SILVA, R.F., VIEIRA, J.M., COSTA, F.M. 2004. Supercond. Sci.Technol. 17 (2004) 612-619.

COSTA, F.M., CARRASCO, M.F., FERREIRA, N., SILVA, R.F., VIEIRA, J.M. 2004. Physica C 408-410 (2004) 915-916.

COSTA, F.M., SILVA, R.F., and VIEIRA, J.M., Physica C 323, 23 (1999).

COSTA, F.M., SILVA, R.F., VIEIRA, J.M., 1999 Physica C 323 (1999) 23–41.

COSTA, F.M., SILVA, R.F., VIEIRA, J.M., 1997 Physica C 289, (1997) 161-170.

COSTA, F.M., SILVA, R.F., VIEIRA, J.M., 1997 Physica C 289 (1997) 171-176.

COSTA, F.M., SILVA, R.F., VIEIRA, J.M., 2001 Supercond. Sci. Technol. 14 (2001) 910–920.

CULLITY, B.D., 1978. Element of X-ray Diffraction, Addition–Wesley, Reading, MA.

DIEZ, J.C., GUILMEAU, E., MADRE, M.A., MARINEL, S., LEMONNIER, S., SOTELO, A. 2009. Solid State Ionics 180 (2009) 827-830.

ELSCHNER, S., BOCK, J., BROMMER, G., and HERRMANN, P.F., IEEE Trans. Magnetics 32, 2724 (1996).

FEIGELSON, R.S., GAZIT, D., FORK, D.K., and GEBALLE, T.H., Science 240, 1642 (1988).

FUNAHASHI, R., MATSUBARA, I., UENO, K., ISHIKAWA, H., 1999 Physica C 311, 107 (1999).

GARCIA-TABARES, L., CALERO, J., ABRAMIAN, P., TORAL, F., GRAU, A., ANGUREL, L.A., DÍEZ, J.C., 1999 IEEE TRANSACTIONS ON APPLIED SUPERCONDUCTIVITY, VOL. 9, NO. 2, JUNE 1999.

GENCER, A., 2009. Süperiletkenliğin Temel Prensipleri, Teorileri ve Teknolojik Uygulamaları Kış Okulu.

GUNDOGMUS, H., OZCELIK, B., OZKURT, B., SOTELO, A., MADRE, M., 2012. J. Supercond. Nov. Magn. DOI: 10.1007/s10948-012-1725-8.

HEIDEN, C., 2002 In [M26], S. 289; LİENERT, C., THUMMES, G., HEIDEN, C., IEEE Trans. Appl. Supercond. 11, 832 (2002).

HOTT, R., RIETSCHEL, H., 1998 Applies Superconductivity Status Report, Forschungszentrum Karlsruhe (1998).

ISHIDA, T. VE GOLDFARB, R.B., 1990, Fundamental and Harmonic Susceptibilities of YBCO. Phys. Rev. B, 41,8937.

ISHIDA, T. VE GOLDFARB, R.B., 1990, Fundamental and Harmonic Susceptibilities of YBCO. Phys. Rev. B, 41,8937.

ISHIDA, T. VE MAZAKI, H., 1982, Phys. Letters, 87A,373.

ISHIDA, T., ve MAZAKI, H., 1987. Jap. Jour. ApplIed Phys. 26, 8.

KAYA, C., OZCELIK, B., OZKURT, B., SOTELO, A., MADRE, M., 2012. J. Mater. Sci: Mater. Electron. DOI: 10.1007/s10854-012-0979-z.

LENNIKOV, V.V., KAZIN, P.E., TRETYAKOV, YU.D., DE LA FUENTE, G.F. 2004. Z.Anorg. Allg. Chem. 2004. 630, 2337-2342.

MADRE, M.A., AMAVEDA, H., MORA, M., SOTELO, A., ANGUREL, L.A., DIEZ, J.C. 2008. Bol. Soc. Esp. Ceram. V. 47. 3. 148-152.

MAEDA, A., HASE, M., TSUKADA, I., NODA, K., TAKEBAYASHİ, S., UCHİNOKURA, K., 1989, Phsical Rewiew B Volume 41, Number 10.

MAEDA, H., ve TANAKA, Y., 1988. Jpn. J. Appl. Phys. Lett. 4, L209.

MAJEWSKİ, P., J. Mater Res. 15, 854 (2000).

MATSUBARA, I., KAGEYAMA, H., TANİGAWA, H., OGURA, T., YAMASHITA, H., KAWAI, T., Jpn. J. Appl. Phy., 1989, 28, L1121.

MEIJER, J., Mater. Process. Technol. 149, 2 (2004).

MEISSNER, W., ve OCHSENFELD, R., 1933. Naturw Isschaften, 21787.

MEISSNER, W., ve OCHSENFELD, R., 1933. NaturwIsschaften, 21787.

MITCHEL, C W., et al phys. B 68.421(1987).

MORA, M., ANGUREL, L.A., DIEZ, J.C., DROST, R.J., KES, P.H. 2002. Physica C-Superconductivity and Its Applications Vol. 372 pp. 1179-1182.

MORA, M., MARTINEZ, E., DIEZ, J.C., ANGUREL, L.A., DE LA FUENTE, G.F., 2000 J. Mater. Res. 15, 614 (2000).

MORA, M., SOTELO, A., AMAVEDA, H., MADRE, M.A., DİEZ, J.C., CAPEL, F., LÓPEZ-CEPERO, J.M., 2007 Journal of the European Ceramic Society 27 (2007) 3959–3962.

MOURACHKINE, A., Room- Temperature Superconductivity, Cambridge International Science Publishing, United Kingdom, 2004, 17-69.

NAGAMATSU, J., NAKAGAWA, N., MURANAKA, T., ZENITANI, Y., AKIMITSU, J., 2001 Nature 410, 63 (2001).

NATIVIDAD, E., DÍEZ, J.C., ANGUREL, ANDRÉS, J.M., 2004 J. Am. Ceram. Soc., 87 [7] 1216 –1221 (2004).

NATIVIDAD, E., DÍEZ, J.C., ANGUREL, L.A., ANDRÉS, J.M., FERRANDO, A.C., MAYORAL, M.C. 2002. Physica C 383 (2003) 379-387.

NATIVIDAD, E., DÍEZ, J.C., PEÑA, J.I., ANGUREL, L.A., NAVARRO, R., ANDRÉS, J.M., FERRANDO, A.C. 2002. Physica C 372-376 (2002) 1051-1054.

NATIVIDAD, E., GÓMEZ, J.A., ANGUREL, L.A., SALAZAR, A., PASTOR, J.Y., LLORCA, J. 2002. Supercond. Sci. Technol. 15 (2002) 1512-1518.

NATIVIDAD, E., GÓMEZ, J.A., ANGUREL, L.A., SALAZAR, A., PASTOR, J.Y., LLORCA, J. 2002. Supercond. Sci. Technol. 15 (2002) 1512-1518.

NEZİR, S.,2009. Süperiletkenlik Kış Okulu Ders Notları. 35,194.

ONNES, H. K., 1908. Proc. Roy. Acad. Amsterdam 11, 168 (1908).

ONNES, H. K., 1911. LeIden Comm. 120b, 122b, 124c.

ONNES, H. K., 1913. Comm. Leiden, Suppl. No. 34 (1913).

ÖZKURT, B., MADRE, M.A., SOTELO, A., YAKINCI, M.E., ÖZÇELİK, B. 2011. J. Supercond. Nov. Magn. DOI 10.1007/s10948-011-1346-7.

PEÑA, J.I., MERINO, R.I., HARLAN, N.R., LARREA, A., DE LA FUENTE, G.F., ORERA, V.M. 2002. Journal of the European Ceramic Society 22 (2002) 2595-2602.

PFANN, W.G., Zone Melting (John Wiley and Sons, New York, 1958).

PIPPARD. A. B. 1953. The coherence concept in superconductivity. In *Physica*, volume 19, Pages 765–774, 1953.

POOLE JR, C.P., FARACH, H.A., CRESWİCK, R.J., PROZOROV, R., Superconductivity, Elsevier London UK, 2007, 231-272.

PRESLAND, M.R., TALLON, J.L., BUCKLEY, R.G., LIU, R.S., FLOEER, N.E., Physica C 176 (1991) 95.

RASEKH, S., MADRE, M.A., DIEZ, J.C., GUILMEAU, E., MARINEL, S., SOTELO, A., 2010. Boletin De La Sociedad Espanola De Ceramica Vidrio Vol. 49. pp. 371-376.

RASTOGI, P.K., Digital Speckle-Pattern Interferometry and related techniques (Wiley, 2001).

RAUB CH. J., 1988 : J. Less- Common Met. 137, 287 (1988).

ROSE INNES, A. C., 1978. Introduction to Superconductivity, Oxford.

RUIZ, M.T., DE LA FUENTE, G.F., BADİA, A., BLASCO, J., CASTRO, M., SOTELO, A., LARREA, A., LERA, F., RILLO, C., NAVARRO, R., 1993. J. Mater. Res., Vol. 8, No. 6.

SAXENA, A.K., High- Temperature Superconductors, Springer Verlag Heidelberg Dordrecht, New York, 2010, 123-210.

SHENG, Z. Z. and HERMANN, A. M., 1987. Appl. Phys. Lett. 51, 1854−1856.

SHI, D., High Temperature Superconducting Materials Science and Engineering (Pergamon Press, 1995).

SOARES, M.R.N., NICO, C., RODRIGUES, J., PERES, M., SOARES, M.J., FERNANDES, A.J.S., COSTA, F.M., MONTEIRO, T. 2011. Optical Metarials 34 (2011) 27-29.

SONG, K., ZHANG, J., JIA, X.J., SU, H.J., LIU, L., FU, H.Z. 2012. Journal of Crystal Growth 345 (2012) 51-55.

SOTELO, A., ANGUREL, L.A., RUIZ, M.T., LARREA, A., LERA, F., DE LA FUENTE, G.F. 1993. Solid State Ionics 63-65 (1993) 883-888.

SOTELO, A., ANGUREL, L.A., RUIZ, M.T., LARREA, A., LERA, F., DE LA FUENTE, G.F. 1993. Solid State Ionics 63-65 (1993) 883-888.

SOTELO, A., DE LA FUENTE, G.F., LERA, F., BELTRÁN, D., SAPİÑA, F., IBÁÑEZ, R., BELTRÁN, A., BERMEJO, M.R. 1993. Chem. Mater., 5, 851-856.

SOTELO, A., GUILMEAU, E., MADRE, M.A., MARINEL, S., LEMONNIER, S., DIEZ, J.C. 2008. Bol. Soc. Esp. Ceram. V., 47, 4, 225-228.

SOTELO, A., MADRE, M.A., DIEZ, J.C., RASEKH, S.H., ANGUREL, L.A., MARTÍNEZ, E. 2009. Supercond. Sci. Technol. 22 (2009) 034012 (6pp).

SOTELO, A., MAJEWSKI, P., PARK, H.-S., ANDINGER, F. 1996. Physica C 272 (1996) 115-124.

SOTELO, A., MORA, M., MADRE, M.A., DİEZ, J.C., ANGUREL, L.A., DE LA FUENTE, G.F. 2005. Journal of the European Ceramic Society 25 (2005) 2947-2950.

SOTELO, A., PEÑA, J.I., ANGUREL, L.A., DIEZ, C., RUIZ, M.T., DE LA FUENTE, G.F., NAVARRO, R. 1997. Journal Of Materials Science 32 (1997) 5679-5685.

SOTELO, A., SZILLAT, H., MAJEWSKI, P., ALDINGER, F. 1997. Supercond. Sci. Technol. 10 (1997) 717-720.

TANAKA, Y., HASEBE, T., YANAGİYA, T. and 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.

WU, M. K., ve ASHBURN, J. R., 1987. Phys. Rev. Letters.

WU, M. K., ve ASHBURN, J. R., 1987. Phys. Rev. Letters.

YANG, L., COSTA, F.M., LOPES, A.B., SILVA, R.F., VIEIRA, J.M., 2003. Physica C 398 (2003) 31-36.

YAZICI, D., 2010. Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi.

YILMAZLAR , M., 2002. Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi.