ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Mehmet GÜRSUL

Na KATKILI BSCCO SÜPERİLETKENİNİN AKTİVASYON ENERJİSİNE SİNTERLEME SICAKLIĞI ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI

FİZİK ANABİLİM DALI

ADANA, 2013

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Na KATKILI BSCCO SÜPERİLETKENİNİN AKTİVASYON ENERJİSİNE SİNTERLEME SICAKLIĞI ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI

Mehmet GÜRSUL

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

Bu Tez ../../2013 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından Oybirliği/Oyçokluğu ile Kabul Edilmiştir.

•••••••••••••••••••••••••••••••••••••••		••••••••
Prof. Dr. Bekir ÖZÇELİK	Prof. Dr. M. Eyyuphan YAKINCI	Yrd. Doç. Dr. Ahmet EKİCİBİL
DANIŞMAN	ÜYE	ÜYE

Bu Tez Enstitümüz Fizik Anabilim Dalında hazırlanmıştır. **Kod No:**

Prof. Dr. Mustafa Gök Enstitü Müdürü

Bu Çalışma Ç. Ü. Araştırma Projeleri Birimi Tarafından Desteklenmiştir. Proje No: FEF2013YL18

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Na KATKILI BSCCO SÜPERİLETKENİNİN AKTİVASYON ENERJİSİNE SİNTERLEME SICAKLIĞI ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Mehmet GÜRSUL

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ FİZİK ANABİLİM DALI

Danışman	: Prof. Dr. Bekir ÖZÇELİK
	Yıl: 2013, Sayfa: 119
Jüri	: Prof. Dr. Bekir ÖZÇELİK
	: Prof. Dr. M.Eyyüphan YAKINCI
	: Yrd. Doç. Dr. Ahmet EKİCİBİL

Bu çalışmanın amacı, polimer metodu ile üretilen BSCCO süperiletken sistemine yapılan sodyum katkısının, bu sistemin aktivasyon enerjisine etkisini incelemektir. Birinci kısımda süperiletkenlerin yapısı ve fiziksel özellikleri ile ilgili bazı teorik bilgiler, diğer kısımlarda ise hazırlanan örneklerin yapısal, elektriksel ve magnetodirenç gibi fiziksel özellikleri verilmiştir. 850°C, 860°C ve 870°C gibi üç farklı sinterleme sıcaklığında hazırlanmış olan BSCCO süperiletkenlerin XRD, SEM, EDX ve R-T analizleri yapılarak sonuçlar TAFF modeli ile yorumlandı.

Anahtar Kelimeler: BSCCO, Polimer, XRD, SEM, R-T

ÖZ

ABSTRACT

MSc THESIS

THE EFFECT OF SINTERING TEMPERATURE ON THE ACTIVATION ENERGY OF THE SODIUM SUBSTITUTED BSCCO SUPERCONDUCTOR

Mehmet GÜRSUL

ÇUKUROVA UNIVERSITY INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES DEPARTMENT OF PHYSIC

Supervisor	: Prof. Dr. Bekir ÖZÇELİK
	Year: 2013, Pages: 119
Jury	: Prof. Dr. Bekir ÖZÇELİK
-	: Prof. Dr. M.Eyyüphan YAKINCI
	: Asst. Prof. Dr. Ahmet EKİCİBİL

The purpose of this study is the investigation of sodium substitution effects on the activation energy of BSCCO superconductors which are prepared by polymer method. In the first section, the physical properties of superconductors and some theoretical knowledge have been introduced. In the other sections, the structural, electrical and magnetoresistivity properties of the prepared samples have been presented. XRD, SEM, EDX, and R-T analyses of BSCCO samples which were sintered at 850°C, 860°C, and 870°C have been studied and the results have been interpreted by TAFF model.

Keywords: BSCCO, Polymer, XRD, SEM, R-T

TEŞEKKÜR

Yüksek lisansım süresince, çalışmalarımı yönlendiren, araştırmalarımın her aşamasında bilgi, öneri ve yardımlarını esirgemeyerek akademik çalışmalarıma eşsiz katkıda bulunan değerli hocam Prof. Dr. Bekir ÖZÇELİK' e teşekkür ederim.

Tez çalışmam süresince değerli katkılarından dolayı sevgili hocam Yrd. Dç.Dr. Ahmet EKİCİBİL' e tşekkür ederim.

Yüksek lisans çalışmalarım sırasında deneysel ölçümlerimin alınmasında gösterdiği ilgi ve yardımlarından Prof. Dr. M. Eyyüphan YAKINCI, Prof. Dr. M. Ali AKSAN, Yrd. Dç. Dr. Serdar ALTIN, Dr. Murat ÖZABACI' ya tşekkür ederim.

Malzeme hazırlama esnasında laboratuvarını kullanmamıza imkan veren İspanya Zaragoza Üniversitesi Malzeme Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi Prof.Dr. Andres SOTELO' ya tşekkür ederim.

Tez çalışmam süresince her konuda yardımları dokunan, Dr. Duygu YAZICI TÜTÜN, Yrd.Dç.Dr. Hakan GÜNDOĞMUŞ, Yrd.Dç. Dr. Onur NANE' ye ve grup arkad**ş**larım Nilay KANTARCI GÜLER ve Emine YALAZ' a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

SAYFA

3.2. Katıhal Tepkime Metodu 55
3.3. Çözelti-Jel Yöntemi 56
3.4. Polimer Yöntemi 56
3.5. Örneklerin Hazırlanması 57
3.6. Deneysel Ölçümler
3.6.1. X- Işını Difraksiyonu (Kırınımı) Analizleri 58
3.6.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılımlı X-ışını
(EDX) Ölçümleri 60
3.6.3. Elektriksel Direnç Ölçümleri (R-T) 61
3.6.4. Manyetik Ölçümler 62
4. BULGULAR VE TARTIŞMA65
4.1. Giriş
4.2. Bi ₂ Sr ₂ Ca _{0.9} Na _{0.1} Cu ₂ O _y örneklerinin X- Işınları Difraksiyonu Sonuçları 65
4.3. Bi ₂ Sr ₂ Ca _{0.9} Na _{0.1} Cu ₂ O _y örneklerinin Elektron Mikroskobu Ölçüm
Sonuçları (SEM analizi) ve EDX Analiz Sonuçları66
4.4. Bi ₂ Sr ₂ Ca _{0.9} Na _{0.1} Cu ₂ O _y örneklerinin Elektriksel Direnç Ölçümleri 85
4.5.Bi ₂ Sr ₂ Ca _{0.9} Na _{0.1} Cu ₂ O Örneğinin M-H ve M-T Ölçümleri 102
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 109
5.1. Sonuçlar 109
5.2. Öneriler
KAYNAKLAR 113
ÖZGEÇMİŞ 119

ÇİZELGELER DİZİNİ

SAYFA

Çizelge 1.1.	Yüksek sıcaklık süperiletkenleri keşfedilmeden önceki kritik	
	sıcaklık rekorlarının yıllara göre seyri	4
Çizelge 1.2.	Bazı yüksek sıcaklık süperiletkenleri, kritik sıcaklıkları ve keşif	
	yılları	6
Çizelge 1.3.	Civadaki İzotop Etkisi	23
Çizelge 1.4.	n=1 fazına ait bağ uzunlukları ve her bir düzlemde bulunan en	
	yakın oksijen atomlarının sayısı	35
Çizelge 1.5.	n=2 fazına ait bağ uzunlukları ve her bir düzlemdeki en yakın	
	oksijen atomlarının sayısı	36
Çizelge 1.6.	n=3 fazına ait bağ uzunlukları ve her bir düzlemdeki en yakın	
	oksijen atomlarının sayısı	38
Çizelge 2.1.	XRD analizlerinden ve ölçülen yoğunluklardan türetilen göreli	
	faz bileşimleri ve örnek stokiyometrilerin özeti	43
Çizelge 2.2.	Farklı yöntemlerle hazırlanan örneklerin bazı fiziksel özellikleri	44
Çizelge 4.1.	A,B ve C örneklerinin birim hücre parametreleri	66
Çizelge 4.2.	A, B ve C örneklerine ait $T_{c.onset}$ ve $T_{c.offset}$ değerleri ve hol sayıları	88
Çizelge 4.3.	A, B ve C örnekleri için farklı alanlardaki T _{c.onset} ve T _{c.offset}	
	değerleri	95

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Süperiletken ve normal metal için özdirencin sıcaklıkla değişimi1
Şekil 1.2. Bilinen elementel süperiletkenler2
Şekil 1.3 Akım yoğunluğu, sıcaklık, manyetik alan ilişkisi ve süperiletken
gösteren bölge7
Şekil1.4. Saf malzemedeki dar direnç geçişi ve saf olmayan malzemedeki
geniş direnç geçişi8
Şekil 1.5. Meissner-Ochsenfeld Etkisi10
Şekil 1.6. Bir süperiletkendeki manyetizasyon eğrisi10
Şekil 1.7. (a) Sıfır alan altında soğutulan mükemmel iletken (b) Manyetik
alanda soğutulan mükemmel iletken (c) Sıfır alanda soğutulan
süperiletken (d) Manyetik alanda soğutulan süperiletken11
Şekil 1.8. I. Tip süperiletkenlerde manyetizasyon-manyetik alan ve manyetik
alan- sıcaklık ilişkisi15
Şekil 1.9. II. Tip süperiletkenlerde manyetizasyon-manyetik alan ve manyetik
alan-sıcaklık ilişkisi16
Şekil 1.10. I.Tip süperiletkenlerde numune sınırındaki uyum uzunluğu ve girme
derinliği17
Şekil 1.11. II.Tip süperiletkenlerde numune sınırındaki uyum uzunluğu ve
girme derinliği17
Şekil 1.12. II.Tip süperiletkenlerde vorteksler ve çevresindeki süper akımlar18
Şekil 1.13. Akı çivilemesi ve Lorentz kuvveti ve termal enerjiyle birlikte oluşan
itici kuvvetin çivilemeyi bozması20
Şekil 1.14. Elektrik alan-akım ya da voltaj-akım grafiklerindeki TAFF, akı
sürüklenmesi ve akı akışı21
Şekil 1.15. Akı akışının mekanizması22
Şekil 1.16. Cooper çiftlerinin şematik gösterimi24
Şekil 1.17. Süperiletkenlerin tarihsel gelişimi26
Şekil 1.18. LSCO sisteminin birim hücresi
Şekil 1.19. YBCO' nun kristal ya p sı

Şekil 1.20	. Tl bazlı 2201,2212 ve 2223 süperiletken fazlarının şematik düzeni	30
Şekil 1.21	. HgBaCaCuO'ın kristal yapıları	32
Şekil 1.22	. BSCCO sisteminin n=1,2,3 fazları için kristal yapıları	33
Şekil 1.23	. Bi-2201 fazının kristal düzlemleri	34
Şekil 1.24	. Bi-2212 fazının kristal düzlemleri	36
Şekil 1.25	. Bi-2223 fazının kristal düzlemleri	37
Şekil 1.26	. MgB ₂ Yapısı	39
Şekil 1.27	. LaOFeAs'ın kristal yapısının şematik gösterimi	40
Şekil 2.1.	Şekil 2.1. Siyah renkli noktalar dik ve beyaz noktalar paralel olmak	
	üzere 2, 5 ve 12 T alan altındaki $Bi_{2.2}Sr_2Ca_{0.8}Cu_2O_{8+\ \delta}$ sisteminin	
	elektriksel direnci	41
Şekil 2.2.	AC duygunluk ölçümlerinin sıcaklığa bağımlılığı, polietilemin	
	çözeltisinin (PEI) etkisi	42
Şekil 2.3.	Farklı sentezleme yöntemlerindeki AC duygunluk ölçümleri	44
Şekil 2.4.	$Bi_2Sr_2Ca_{1\text{-}x}Na_xCu_2O_{8+\delta}$ sisteminde A (x=0), B (x=0,1), C (x=0,2) ve	
	D (x=0,3) örnekleri için sıcaklığa bağımlı nüfuz derinlikleri	45
Şekil 2.5.	Polimer-matris yöntemiyle hazırlanmış Bi-2212 örneğinin XRD	
	grafikleri	46
Şekil 2.6.	855°C' de (a) 1 saat, (b) 3 saat sinterleme sonras SEM fotoğrafları	47
Şekil 2.7.	Tanecik boyutu ile kalsinasyon zamanı ilişkisi	48
Şekil 2.8.	Örneklerin akı çivileme enerjilerinin manyetik alana karşı grafiği	49
Şekil 2.9.	760 °C, 780 °C, 820 °C ve 840 °C sinterleme sıcaklıklarındaki U_0-	
	Manyetik Alan bağımlılığı	50
Şekil 2.10	. A (x=0), B (x=0,01), C (x=0,05), D (x=0,1) ve E (x=0,25)	
	örneklerine ait direnç-sıcaklık eğrileri	51
Şekil 2.11	. Yb konsantrasyonunun süperiletkenlik geçiş aralığı grafiği	52
Şekil 2.12	. 10 K' deki bütün örneklerin hesaplanan kritik akm yoğunluklarının	
	uygulanan manyetik alana göre grafiği	53
Şekil 3.1.	Polimer Yönteminin şematik gösterimi	57
Şekil 3.2.	Sinterleme işlemi	58
Şekil 3.3.	Rigaku RadB-DMAX-II bilgisayar kontrollü X-ışını difraktometresi	59

Şekil 3.4.	SEM	.61
Şekil 3.5.	a) PPMS' de R-T ölçümlerinde kulla n lan numune tutucunun şekli b)	
	Bir fibere yapılan bağlantıların örnek gösterimi	.62
Şekil 3.6.	Quantum Design PPMS sisteminin VSM ataçmanın genel görünümü	.63
Şekil 3.7.	PPMS	.64
Şekil 4.1.	A,B ve C örneklerinin XRD sonuçları	.66
Şekil 4.2.	A örneğinin SEM fotoğrafı 1	.67
Şekil 4.3.	A örneğinin SEM fotoğrafı 2	.67
Şekil 4.4.	A örneğinin SEM fotoğrafı 3	.68
Şekil 4.5.	A örneğinin SEM fotoğrafı 4	.68
Şekil 4.6.	A örneği için EDX analizinde kullanılacak noktalar.	.69
Şekil 4.7.	A örneği için seçilen 1. noktadaki EDX analizi	.70
Şekil 4.8.	A örneği için seçilen 2. noktadaki EDX analizi	.70
Şekil 4.9.	A örneği için seçilen 3. noktadaki EDX analizi	.71
Şekil 4.10	. A örneği için seçilen 4. noktadaki EDX analizi	.71
Şekil 4.11	. A örneği için seçilen 5. noktadaki EDX analizi	.72
Şekil 4.12	. A örneği için seçilen 6. noktadaki EDX analizi	.72
Şekil 4.13	. B örneğinin SEM fotoğrafı 1	.73
Şekil 4.14	. B örneğinin SEM fotoğrafı 2	.73
Şekil 4.15	. B örneğinin SEM fotoğrafı 3	.74
Şekil 4.16	. B örneğinin SEM fotoğrafı 4	.74
Şekil 4.17	. B örneği için EDX analizinde kullanılacak noktalar	.75
Şekil 4.18	. B örneği için seçilen 20. noktadaki EDX analizi	.76
Şekil 4.19	. B örneği için seçilen 21. noktadaki EDX analizi	.76
Şekil 4.20	. B örneği için seçilen 22. noktadaki EDX analizi	.77
Şekil 4.21	. B örneği için seçilen 23. noktadaki EDX analizi	.78
Şekil 4.22	. B örneği için seçilen 24. noktadaki EDX analizi	.78
Şekil 4.23	. C örneğinin SEM fotoğrafı 1	.79
Şekil 4.24	. C örneğinin SEM fotoğrafı 2	.79
Şekil 4.25	. C örneğinin SEM fotoğrafı 3	.80
Şekil 4.26	. C örneğinin SEM fotoğrafı 4	.80

Şekil 4.27. C örneği için EDX analizinde kullanılacak noktalar.	81
Şekil 4.28. C örneği için seçilen 7. noktadaki EDX analizi	81
Şekil 4.29. C örneği için seçilen 8. noktadaki EDX analizi	82
Şekil 4.30. C örneği için seçilen 9. noktadaki EDX analizi	82
Şekil 4.31. C örneği için seçilen 10. noktadaki EDX analizi	83
Şekil 4.32. C örneği için EDX analizinde kullanılacak 11. ve 12. Noktalar	83
Şekil 4.33. C örneği için seçilen 11. noktadaki EDX analizi	84
Şekil 4.34. C örneği için seçilen 12. noktadaki EDX analizi	84
Şekil 4.35. A örneğine ait sıfır alanda direnç-sıcaklık eğrisi	86
Şekil 4.36. B örneğine ait sıfır alanda direnç-sıcaklık eğrisi	86
Şekil 4.37. C örneğine ait sıfır alanda direnç-sıcaklık eğrisi	87
Şekil 4.38. A,B ve C örneğine ait sıfır alanda direnç-sıcaklık eğrisi	87
Şekil 4.39. A örneğine ait farklı alanlardaki direnç-sıcaklık eğrileri	90
Şekil 4.40. B örneğine ait farklı alanlardaki direnç-sıcaklık eğrileri	90
Şekil 4.41. C örneğine ait farklı alanlardaki direnç-sıcaklık eğrileri	91
Şekil 4.42. 1T alan altında A,B ve C örneklerinin direnç-sıcaklık eğrileri	92
Şekil 4.43. 3T alan altında A,B ve C örneklerinin direnç-sıcaklık eğrileri	92
Şekil 4.44. 5T alan altında A,B ve C örneklerinin direnç-sıcaklık eğrileri	93
Şekil 4.45. 7T alan altında A,B ve C örneklerinin direnç-sıcaklık eğrileri	93
Şekil 4.46. 9T alan altında A,B ve C örneklerinin direnç-sıcaklık eğrileri	94
Şekil 4.47. A,B ve C örneklerine ait $T_{c.onset}$ değerleri için tersinmezlik grafiği	96
Şekil 4.48. A,B ve C örneklerine ait $T_{c.offset}$ değerleri için tersinmezlik grafiği	96
Şekil 4.49. A, B ve C örneklerine ait $T_{c.onset}$ ile $T_{c.offset}$ karşılaştırılması	97
Şekil 4.50. A örneğinin $\ln(\rho/\rho_0)$ 'ın 1/T' ye kaşılık grafiği	98
Şekil 4.51. B örneğinin $ln(\rho/\rho_0)$ 'ın 1/T' ye kaşılık grafiği	98
Şekil 4.52. C örneğinin $ln(\rho/\rho_0)$ 'ın 1/T' ye kaşılık grafiği	99
Şekil 4.53. A örneği için çivileme aktivasyon enerjisi	100
Şekil 4.54. B örneği için çivileme aktivasyon enerjisi	100
Şekil 4.55. C örneği için çivileme aktivasyon enerjisi	101
Şekil 4.56. A,B ve C örnekleri için çivileme aktivasyon enerjisi	102
Şekil 4.57. 10 K' de B örnğine ait M-H eğrisi	103

Şekil 4.58. A örneğine ait M-H eğrisi	
Şekil 4.59. B örneğine ait M-H eğrisi	
Şekil 4.60. C örneğine ait M-H eğrisi	
Şekil 4.61. A, B ve C örneklerine ait 10 K'	deki M-H ğrileri105
Şekil 4.62. A, B ve C örneklerine ait 20 K'	deki M-H ğrileri106
Şekil 4.63. A, B ve C örneklerine ait 30 K'	deki M-H ğrileri106
Şekil 4.64. A, B ve C örneklerine M-T eğri	leri107

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

HTSCs: Yüksek Sıcaklık Süperiletkenleri

LT_c : Düşük Sıcaklık

LTSCs : Düşük Sıcaklık Süperiletkenleri

- 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
- 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
- h : Planck Sabiti
- K : Kelvin
- k_B : Boltzman sabiti

- SEM : Taramalı elektron mikroskobu
- T_{c.onset} : Süperiletkenliğe geçiş sıcaklığı
- T_{c.offset} : Süperiletkenlik sıcaklığı
- TAFF : Termal aktiviteli akı akışı
- J_c : Kritik akım yoğunluğu

1. GİRİŞ

Elektronların bir iletken içerisinde serbest hareketi sırasında iletkenin elektron hareketine karşı koymasına direnç denir. Bu direnç elektronların hareketi sırasında iletkendeki safsızlıklardan ve örgü titreşimlerinden dolayı saçılıp sürekli yolunu değiştirmesinden kaynaklanır. İletkenin elektronların hareketine karşı koyması sonucu ısı açığa çıkar. Açığa çıkan bu ısı bir anlamda kayıp enerjidir.

Belirli sıcaklık altında elektrik akımına karşı dirençleri ölçülemeyecek kadar düşük değerlere düşen maddelere süperiletken denir. Başka bir anlatımla bir maddenin elektrik enerjisi iletkenliğinde direncinin hemen hemen sıfır olması durumuna süperiletkenlik denir. Bu durum bize dirençten dolayı kaybettiğimiz ısı enerjisini engelleme olanağı verir. Ancak süperiletkenlik durumu çok düşük sıcaklıklarda görülür. Düşük sıcaklık süperiletkenlik tarihi 1908 yılında Hollandalı fizikçi Kamerlingh Onnes tarafından civanın sıvılaştırılmasıyla başlamıştır. Bundan üç yıl sonra Onnes metalik civanın T_c kritik sıcaklık (4.2 K) denilen belirli bir sıcaklığın altında soğutulduğunda elektriksel direncinin ölçülemeyecek kadar küçük bir değere düştüğünü buldu (Onnes, 1911).



Şekil 1.1. Süperiletken ve normal metal için özdirencin sıcaklıkla değişimi (<u>http://superconductors.org</u>).

Civanın sıvılaştırılmasıyla birlikte düşük sıcaklıklara inilmiş ve mutlak sıcaklığa birkaç Kelvin yakınlıktaki sıcaklıklarda bazı maddelerin elektriksel özellikleri belirlenmiştir. Böylece birçok elementin düşük sıcaklıklarda süperiletken duruma geçtiği gözlenmiştir. Şekil 1.2.' de süperiletken duruma geçenelementler gösterilmiştir. Burada karbon elementi nanotüp şeklinde süperiletken olurken, yeşil ile gösterilenler sadece yüksek basınçta, mavi ile gösterilenler ise çevre basıncında süperiletken olurlar.

Li Be		MAV	i - Ce												1000	
11 13		1.11.11	1 = Çe'	vre Ba	sincine	da					5 B	6 C	7 N	8 0	9 F	10 N
Na Mg	J IIIB	YEŞ	IL = Sa VB	adece VIB	Yükse VIIB	k Bas	nç Alt — VII –	inda	IB	ШΒ	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 CI	18 A i
19 20 K Ca	21 Sc	22 Ti	23 ¥	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 38 Rb Sr	39 Y	40 Zr	41 ND	42 M 0	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 	54 X
55 56 Cs Ba	57 *La	72 Hf	73 Ta	74 ₩	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 TI	82 Pb	83 Bì	84 Po	85 At	86 R
87 88 Fr Ra	89 +AC	104 Rf	105 Ha	106 106	107 107	108 108	109 109	110 110	111 111	112 112						

Şekil 1.2. Bilinen elementel süperiletkenler (http://superconductors.org/).

Süperiletkenlerin sıfır direnç özelliğinden sonra ikinci karakteristik özelliği olan mükemmel diyamanyetik özelliğinin keşfedilmesi, önemli sayılacak bir zaman diliminden sonra oldu. Sıfır direnç özelliğinin keşfinden tam 22 yıl sonra 1933 yılında Meissner ve Ochsenfeld, manyetik alan altındaki bir süperiletken malzemenin geçiş sıcaklığının altında manyetik akıyı dışarı attığını buldular (Meissner ve Ochsenfeld, 1933).

Meissner Etkisi' nden hareketle London kardşeler, Fritz ve Heinz London, Maxwell denklemlerine dayanarak Meissner Etkisini ve sabit dış manyetik alanın ne kadarının süperiletken malzeme içerisine girdiğini, sızma derinliğini (λ_L) tanımlayarak açıklamışlardır (London, 1935).

1950 yılında Ginzburg ve Landau, London teorisindeki elektronların dalga fonksiyonlarını değiştiğini kabul edip süperelektronlar için kompleks bir dalga fonksiyonu ve düzen parametresi önerdiler. Buna göre London teorisi, Ginzburg Landau teorisinin doğal bir sonucu olduğunu, koherens uzunluk (ξ) ve sızma derinliğini (λ_L) ilişkilendirerek gösterdiler (Landau, 1950). Aynı yıl H. Fröhlich, teorik olarak izotop atomların kütlesi artıkça geçiş sıcaklığının düşeceğini öngördü (Fröhlich, 1950). Bu etki İzotop Etkisi olarak adlandırıldı ve aynı yıl deneysel olarak gözlendi (Reynolds ve Maxwell, 1950).

A. Abrikosov, 1957 yılında Ginzburg-Landau teorisinden hareketle vorteksleri teorik olarak buldu ve II.tip süperiletkenlik sınıfını tanımladı. Buna göre manyetik alan belli bir değere kadar malzemeye girdiği halde süperiletkenlik özelliği bozulmuyor ve malzeme içerisinde karışık bir durum (vorteks) oluşuyordu (Abrikosov, 1957).

Süperiletkenliğin ilk mikroskobik teorisi olan BCS teorisi, elektron-fonon etkileşimi sonucu iki elektron arasında bir çekici potansiyel üretilip Cooper çiftleri oluşturularak süperiletkenliği açıklamaya çalışır (Bardeen ve ark., 1957). 1962 yılında B.D. Josephson ince yalıtkan bir tabakayla ayrılan iki süperiletkenden oluşan bir eklemde süperiletken elektron çiftlerinin yalıtkan tabakayı geçebileceğini öne sürmüştür. Daha sonra doğrulanan bu görüş SQUID gibi yüksek hassaslıktaki manyetometrelerin yapılmasını sağlamıştır. Aynı yıl Bean, bir süperiletkenin duygunluk eğrilerinden süperiletkenin kritik akım yoğunluğunun bulunabileceğini gösterdi (Bean,1962).

1970' li yllarda birçok yeni süperiletken aile keşfedilmiştir. 1975 yılında A.W. Sleight kritik sıcaklığı 13K olan $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ malzemesini keşfetti. Bu keşif oksitli süperiletken malzeme arayışlarını başlatmıştır. Ayrıca bazı ağır fermiyonların (UBe₁₃, U_{1-x}Th_xBe₁₃) ve organik bileşiklerin((TMTSF)₂PF₆ ve C₆₀ gibi) süperiletken olduğu bulunmuştur (Stewart, 1984). Bu malzemelerde süperiletkenlik oluşumu BCS tipinde olmayıp geleneksel olmayan süperiletkenler türünde olduğu düşünülmüştür.

3

Bu yıllarda en yüksek geçiş sıcaklığına (23.2 K) sahip olan malzeme, 1973 yılında keşfedilen Nb₃Ge alaşımıydı.

	2	
Malzeme	Kritik Sıcaklık (K)	Yıl
Hg	4.1	1911
Pb	7.2	1913
Nb	9.2	1930
NbN _{0.96}	15.2	1950
Nb3Sn	18.1	1954
Nb3(Al3/4Ge1/4)	20	1966
Nb3Ga	20.3	1971
Nb3Ge	23.2	1973

Çizelge 1.1.Yüksek sıcaklık süperiletkenleri keşfedilmeden önceki kritik sıcaklık rekorlarının yıllara göre seyri

1980' li yılar süperiletken malzeme arayışlarının yoğunlaştığı yıllardır. Chevrel ve ark. $PbMo_5S_8$ malzemesinin yüksek kritik alan yoğunluğuna sahip bir süperiletken olduğunu buldular. Ancak bu malzemenin kritik sıcaklığı 16K düzeylerindeydi.

1986 yılında Bednorz ve Müller LaBaCuO sisteminde 30 K kritik geçiş sıcaklığına sahip olduğunu belirten bir makale yayınladılar. Ancak bu makale ilk başlarda bilim dünyasında fazla ilgi çekmemişti. LaBaCuO sistemi aralarında bir çok yalıtkan tabaka ve fazın birleşiminden oluştuğu için bazı faz geçişlerinden kaynaklı bir direnç düşüşü olabileceği düşünülüyordu. Bu yüzden ikna edici bir ispat beklendi. Bu ispat çok geçmeden geldi. Bednorz, Müller ve Takashige yayınladıkları makalede LaBaCuO sisteminde Meissner-Ochsenfeld etkisini gösterdiler. Bu makale çoşkuyla karşılanmış ve dünyanın dört bir yanında malzeme üretme yarışı olmuştu. Öyle ki bilim adamları ürettikleri malzemeleri makalelerle değil basın toplantılarıyla duyurmuşlardır. LaBaCuO sisteminin keşfi süperiletkenliğin kaderini değiştirmiştir diyebiliriz. 75 yıldan fazla süre düşük sıcaklık fenomeni olarak temsil edilen süperiletkenlik araştırmaları bu keşifle büyük bir ivme kazanmıştır. Bu keşfin önemi Bednorz ve Müller' e 1987 Nobel ödülünü getirm**ş**tir.

1987 yılında Wu ve arkadaşları kritik sıcaklığı sıvı azotun kaynama sıcaklığı olan 77 K' nin üzerinde olan Y-Ba-Cu-O sistemini kşfettiler (Wu ve ark., 1987). Böylece süperiletken malzemelerinde kullanılan soğutma sistemlerinde helyumdan 10 kat daha ucuz olan sıvı azotun kullanılması mümkün hale gelmiştir. 1987 yılında Mitchel ve arkadaşları, süperiletken geçiş sıcaklığı 22 K civarında olan Bi-Sr-Cu-O sistemini keşfettiler. Bu sisteme 1988 yılında Maeda ve arkadaşları Ca ekleyerek Bi-Sr-Ca-Cu-O sisteminin kritik geçiş sıcaklığını 75-80 K olarak keşfettiler (Maeda ve ark.,1988). Bu sistemde kalsiyumun sitokiyometrik oranını 2 katına çıkaran Tarascon ve arkadaşları 110 K kritik geçiş sıcaklığına sahip Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O_{10+v} sistemini geliştirdiler (Tarascon ve ark., 1988). Aynı yıl 120 K geçiş sıcaklığına sahip Tl-Ba-Ca-Cu-O sistemi Arkansas Üniversitesi' nden Z.Z. Sheng ve A.M. Hermann tarafından bulunmuştur. 1993 yılına gelindiğinde ise S.N. Putilin civa bazlı HgBa₂CuO_{4+δ} yapısının 94 K geçiş sıcaklığına sahip olduğunu bulmuştur. Putilin' den kısa bir süre sonra A. Schilling ve arkadaşları HgBa₂CuO_{4+ δ} yapısına Ca ekleyerek Hg-Ba-Ca-Cu-O sisteminde 133,5 K kritik geçiş sıcaklığını gözlemlemişlerdir. Hg-Ba-Ca-Cu-O sistemi 45GPa basınç altında kritik geçiş sıcaklığı 164 K' ya kadar çıkmaktadır (L.Gao ve ark., 1994).

2001 yılında J. Akimitsu ve arkadaşları tarafından MgB₂' in 39 K civamda süperiletken geçiş sıcaklığına sahip olduğunu buldular (Akimitsu ve ark., 2001). 2006 yılında ise Y. Kamihara ve arkadaşları tarafından LaFePO yapısının 3.5 K' lik geçiş sıcaklığına sahip olduğu bulundu. 2008 yılında flor katkılı LaFeAs(O_{1-x}F_x) yapısının 26 K geçiş sıcaklığına sahip olduğu Y.Kamihara ve arkadaşları tarafından keşfedildi. Daha sonra La yerine iyonik yarıçapı daha küçük nadir toprak elementlerinin eklenmesiyle geçiş sıcaklıkları CeFeAs(O_{1-x}F_x) yapısında 41 K' ya (G. F. Chen ve ark, 2008), PrFeAs(O_{1-x}F_x) yapısında 52 K' ya ve SmFeAs(Q_xF_x) yapısında 55 K' ya (Z. A. Ren ve ark, 2008) **ç**kmıştır.

Malzeme	Kritik Sıcaklık (K)	Keşif Yılı
LaBaCuO	30	1986
LaSrCuO	42.5	1987
YBCO	93	1987
Bi-2201	22	1988
Bi-2212	95	1988
Bi-2223	110	1988
Tl-2201	95	1988
TI-2212	105	1988
T1-2223	128	1988
Hg-1201	94	1993
Hg-1212	133.5	1993
Hg-1223	164	1994
MgB ₂	39	2001
LaFePO	3.5	2006
$LaFeAs(O_{1-x}F_x)$	26	2008
$CeFeAs(O_{1-x}F_x)$	41	2008
$PrFeAs(O_{1-x}F_x)$	52	2008
$SmFeAs(O_{1-x}F_x)$	55	2008

Çizelge 1.2. Bazı yüksek sıcaklık süperiletkenleri, kritik sıcaklıkları ve keşif yılları

1.1 Süperiletkenlerin Temel Özellikleri

Süperiletkenliğin en önemli iki özelliği sıfır direnç özelliği ve kusursuz diyamanyetizmadır. Bir süperiletken malzeme bu iki özelliğini koruyabilmesi için kritik sıcaklık, kritik alan ve kritik akım yoğunluğu dediğimiz üç parametre sınırları içerisinde olmalıdır. Yani bu üç parametreden herhangi birinin kritik değeri aşıldığı takdirde malzeme artık süperiletken özellik göstermeyecektir.



Şekil 1.3. Akım yoğunluğu, sıcaklık, manyetik alan ilişkisi ve süperiletken özellik gösteren bölge (<u>www.azom.com</u>).

Bir malzeme süperiletken özellik göstermesi için belli bir sıcaklığın altına kadar soğutulması gerekir. Bu sıcaklığa kritik sıcaklık denir ve T_c ile gösterilir. Malzemenin direnci kritik sıcaklıkta aniden sıfıra düşer. Bu düşüşteki keskinliğin derecesi malzemenin ne kadar saf olup olmadığını gösterir. Şekil 1.4.' de saf ve saf olmayan iki malzemenin direnç düşüşü şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 1.4. Saf malzemedeki dar direnç geçişi ve saf olmayan malzemedeki geniş direnç geçişi (Omar, 1993).

Eğer süperiletken bir malzemenin sıcaklığı kritik sıcaklığın altındaki bir sıcaklıkta sabit tutulup uygulanan manyetik alan artırılırsa, alanın belli bir değerinden sonra malzeme süperiletken özelliğini kaybeder. Bu manyetik alan değerine kritik manyetik alan denir ve H_c ile gösterilir. Hc değeri I.Tip süperiletkenlerde sıcaklığın bir fonksiyonu olup şu ampirik formülle ifade edilir:

$$H_c(T) \approx H_c(0) [1 - (T/T_c)^2]$$
 (1.1.)

Burada, $H_c(0)$ mutlak sıfırdaki kritik manyetik alanı, $H_c(T)$ bir T sıcaklığındaki kritik manyetik alanı göstermektedir.

Süperiletkenliğin başka bir özelliği de kritik akım yoğunluğudur. Süperiletkenlik durumu manyetik alanla bozulabileceği gibi bir elektrik akımıyla da bozulabilir. Her süperiletken malzemenin taşıyabileceği maksimum bir akım miktarı vardır. Bu akım miktarına kritik akım yoğunluğu (J_c) denir. Bu akım miktarı geçildiğinde malzeme içerisindeki Cooper çiftleri bozularak süperiletken durum ortadan kalkar.

1.2 Meissner-Ochsenfeld Etkisi

1933 yılında iki Alman fizikçi Walter Meissner ve Robert Ochsenfeld, bir süperiletkenin manyetik akıyı tamamen kendi dışına ittiğini gözlemlediler. Süperiletkenlerin mükemmel diyamanyetizma olarak davrandığı bu özelliğine Messner-Ochsenfeld etkisi denir. Birçok seri deneyden sonra Meissner ve Ochsenfeld, sıcaklığın kritik sıcaklığın (T_c) altına düşüldüğü takdirde manyetik akının materyalden dışarlandığını ispatladılar. Bu durum tersinir özellik gösterir. Yani kritik sıcaklığın altında manyetik akıyı sınır dışı eden bir süperiletken malzemenin sıcaklığı, kritik sıcaklığın üzerine yükseltilirse süperiletkenlik bozulacağından manyetik akı malzemeye girmeye başlar. Bir madde içerisindeki manyetik indüksiyon **B** söyle verilir:

$$\mathbf{B} = \boldsymbol{\mu}_0(\mathbf{H} + \mathbf{M}) = \boldsymbol{\mu}_0(1 + \boldsymbol{\chi})\mathbf{H}$$
(1.2.)

Burada H dış manyetik alan şiddeti ve M ise madde ortamındaki manyetizasyon ve χ ise manyetik duygunluktur. Süperiletken durumda madde içinde B=0 olduğundan;

$$\mathbf{M} = -\mathbf{H} \tag{1.3.}$$

Buradan manyetizasyonun H' a şit ve ters yönlü olduğunu görüyoruz. Bu nedenle ortam diyamanyetiktir ve duygunluk ise;

Manyetizasyonun dış alan şiddetini etkisiz hale getirdiği bu duruma mükemmel diyamanyetizma denir. Böylece 1933 yılı, 1911 yılında keşfedilen ve 22 yıl boyunca mükemmel iletkenliğin bir görünümü olarak kabul edilen süperiletkenliğe çok önemli bir karakteristik özelliği olan mükemmel diyamanyetizma eklemiş olması açıcısından süperiletkenlik tarihinin önemli kilometre taşlarından biridir.



Şekil1.5.Meissner-Ochsenfeld Etkisi (www.astarmathsandphysics.com).

Süperiletken yüzeyinde oluşan akımlar, dış manyetik alanın tersine manyetik alan uygulayarak manyetik alanı malzeme dışına alır. Ancak belli kritik bir manyetik alandan sonra (H_c), süperiletkenlik bozulacağından diyamanyetik özellik görülmeyecektir. Bir süperiletkende manyetizasyon eğrisi Şekil 1.6.' daki gibidir.



Şekil 1.6. Bir süperiletkendeki manyetizasyon eğrisi (Omar, 1993).

Meissner-Ochsenfeld etkisi bir süperiletkenle mükemmel bir iletken arasındaki farkı ortaya koymaktadır. Mükemmel bir iletkende kritik sıcaklığın altına soğutulduktan sonra manyetik alanın verilmesiyle, manyetik alan altında kritik sıcaklığın altına inilmesi farklı sonuçlar doğurmaktadır. Kritik sıcaklığın altına inildikten sonra manyetik alan verildiğinde mükemmel iletken yüzey akımları nedeniyle uygulanan manyetik alanı dışlamasına rağmen manyetik alan uygulanırken sıcaklık, kritik sıcaklığın altına çekildiğinde manyetik alan tamamen dışlanmamış ve iletken içindeki manyetik indüksiyon **B** sıfırdan farklı olmuştur. Bu durum Şekil 1.7.' de gösterilm**ş**tir.



Şekil 1.7. (a) Sıfır alan altında soğutulan mükemmel iletken (b) Manyetik alanda soğutulan mükemmel iletken (c) Sıfır alanda soğutulan süperiletken (d) Manyetik alanda soğutulan süperiletken (Gencer, ICSM, 2008)

1.3. London Teorisi

Meissner etkisinin keşfinden kısa bir süre sonra 1935 yılında Fritz ve Heinz London kardeşler Drude Modeli ve Maxwell denklemlerinden hareketle iki denklem önermişlerdir. Drude Modeli' ne göre bir elektrik alan alındaki elektron hareketi şöyle verilir:

$$m \, d\mathbf{v}/dt = e\mathbf{E} - m\mathbf{v}/\tau \tag{1.5.}$$

Burada, **v** sürüklenme hızı ve τ elektronların çarpışmalar arasındaki ortalama zaman ya da ortalama serbest zamandır. Normal metaller için m**v**/ τ elektronların örgü kusurlarından dolayı sürüklenme hızını sıfırlamaya çalışan saçılma terimi olarak düşünülebilir. Süperiletken durumda elektronların herhangi bir engelle karşılaşmadan sonsuza kadar akacağı düşünüldüğü için ortalama serbest zaman sonsuzdur ve saçılma terimi sıfır olur.

$$d\mathbf{v}_{\rm s}/dt = e\mathbf{E}/m \tag{1.6.}$$

Burada v_s süperiletken durumdaki elektronların sürüklenme hızıdır. Elektrik akım yoğunluğu **J**=nev olarak ifade edildiği için birinci London denklemi olarak bilinen şu sonuca ulaşırız:

$$d\mathbf{J}_{s} / dt = (\mathbf{n}_{s} \mathbf{e}^{2} / \mathbf{m}) \mathbf{E} = \mathbf{E} / \Lambda = (\mathbf{c}^{2} / 4\pi\lambda^{2}) \mathbf{E}$$
(1.7.)

Burada n_s süperiletken elektron yoğunluğunu göstermektedir. A ve λ denklemin parametreleri olup:

$$\Lambda = 4\pi \lambda^2 / c^2 = m / n_s e^2 \tag{1.8.}$$

olarak ifade edilir. Birinci London denkleminde her iki tarafın rotasyonelini alırsak:

$$\nabla \times d\mathbf{J}/dt = [n_{s}e^{2}\nabla \times \mathbf{E}]/m$$
(1.9.)

Maxwell denklemlerinden yararlanıp $\nabla \times \mathbf{E} = -d\mathbf{B}/dt$ ifadesini yerine koyup her iki tarafın zamana göre türevi alınırsa ikinci London denklemine ulaşılmış olur.

$$\nabla \times \mathbf{J} = -\left[\mathbf{n}_{s} \, \mathbf{e}^{2} \mathbf{B} \, / \, \mathbf{m} \, \right] \tag{1.10.}$$

Meissner Etkisi' ni açklamak için Maxwell denklemlerinden $\nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{J}_s$ ifadesinin rotasyonelini alalım.

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{B}) = \mu_0 (\nabla \times \mathbf{J}) \tag{1.11.}$$

$$\nabla(\nabla .\mathbf{B}) - \nabla^2 \mathbf{B} = \mu_0 (\nabla \times \mathbf{J})$$
(1.12.)

Maxwell denklemlerinden ∇ .**B** = 0 ve ∇ ×**J** yerine denklem 1.10' deki ikinci London denklemini koyarsak:

$$\nabla^2 \mathbf{B} = 1/\lambda_{\rm L}^2 \mathbf{B} \tag{1.13.}$$

elde edilir. Burada λ_L London girme derinliği olup,

$$\lambda_{\rm L} = (m \,/\mu_0 \, n_{\rm s} \, {\rm e}^2 \,)^{1/2} \tag{1.14.}$$

ifadesine eşittir. Denklem 1.13.' ün çözümü;

$$\mathbf{B} = \mathbf{B}(0) \, \mathrm{e}^{-\mathrm{x}/\lambda} \tag{1.15.}$$

olarak verilir. Burada x yüzeyden itibaren ölçülür ve B(0) yüzeydeki alandır. Bu denkleme göre süperiletken durumda manyetik alan malzeme içerisinde girme derinliğine bağlı olarak eksponansiyel olarak perdelenir. Bu durum Meissner etkisini ifade eder. Yani London denklemlerinden hareketle Meissner etkisi açıklanabilir. London girme derinliği sıcaklığa bağlı deneysel ifadesi aşağıdaki gibidir.

$$\lambda(T) = \lambda(0) \left[1 - (T/T_c)^4 \right]^{-1/2}$$
(1.16.)

Şunu belirtmeliyiz ki London teorisi süperiletkenliği açıklamamaktadır. Ayrıca I.Tip süperiletkenlerin davranışını açıklarken, II.Tip süperiletkenlerin davranışını açıklayamamaktadır. London Teorisi, Maxwell denklemlerinin kullanıldığı, deneysel sonuçlar çerçevesinde Meissner Etkisi' ni göz önünde tutan fenomenolojik bir teoridir.

1.4. Ginzburg-Landau Teorisi

Kuantum mekaniksel etkileşimlerin hesaba katıldığı süperiletkenliğin ilk teorisi 1950 yılında V.L. Ginzburg ve L.D. Landau tarafından oluşturulmuştur. Atomik düzeydeki etkileşimleri dikkate almak yerine sistemi bir bütün olarak ele aldığı için fenomonolojik bir teori olarak görülebilir. Bu teori Landau' nun faz geçi teorisinin süperiletkenlik duruma uygulamasından başka bir şey değildir. Doğadaki birçok olay düzenli bir fazdan düzensiz bir faza geçiş seklindedir. Bu geçişlerde her faza uygun düzen parametreleri tanımlanır. Yüksek sıcaklık düzensiz durum ile düşük sıcaklık düzenli durumda farklı değerlere sahip olacak şekilde parametreler tanımlanarak fazların karakteristikleri belirlenebilir. Örneğin kaynama durumunda düzen parametresi olarak sıvı halde yüksek gaz durumunda daha düşük olan yoğunluk seçilebilir. Ginzburg ve Landau da süperiletkenlik durumu için bir düzen parametresi belirlediler. Düzen parametresi ve vektör potansiyeli içeren iki diferansiyel denklem oluşturdular. Bu denklemlerle birlikte uyum uzunluğu ξ , nüfuz derinliği λ, kuantize olmuş manyetik akı (fluxoidler) gibi kavramlar teorinin doğal parametreleri olarak ortaya çıkar. ξ ve λ parametrelerinin oranı GL parametresi olarak bilinir ve $\kappa = \lambda/\xi$ ' ya şittir. $\kappa < \frac{1}{\sqrt{2}}$ ise birinci tip süperiletken, $\kappa > \frac{1}{\sqrt{2}}$ ise ikinci tip süperiletken olarak tanımlanır.

1.5. I.Tip ve II.Tip süperiletkenler

Süperiletkenler manyetik dış alan altındaki davranışına göre sınıflandırılırlar. Bu sınıflandırma normal durum ile süperiletken durum sınırındaki $\xi - \lambda$ ile orantılı olan yüzey enerjisinin farklı işaretlere sahip olması durumuna göre yapılır. Bu enerji GL parametresine ($\kappa = \lambda/\xi$) bağlıdır ve $\kappa = \frac{1}{\sqrt{2}}$ değerinde işaret değiştirir. Eğer $\kappa < \frac{1}{\sqrt{2}}$ ise süperiletken I.Tip, $\kappa > \frac{1}{\sqrt{2}}$ ise süperiletken II.Tip olarak sınıflandırılır. Süperiletkenlik durum ile normal durum arasındaki yüzey enerjisi I.Tip süperiletkenler için pozitifken II.Tip süperiletkenler için negatiftir. Niyobyum dışındaki süperiletkenler elementlerin tümü I.Tip iken tüm süperiletken alaşımlar ve bileşikler II.Tip olarak bilinir. Bu iki sınıf süperiletkenler dış manyetik alana farklı cevap verirler. I.Tip süperiletkenler manyetik alanı belli bir kritik değere kadar (H_c) Meissner etkisi gösterirler. Kritik alan değerinde ise süperiletken durumdan normal duruma keskin bir geçiş yaparlar (Şekil 1.8.). II.Tip süperiletkenlerde ise H_{c1} ve H_{c2} diye iki farklı kritik alan değeri vardır. Uygulanan alan $H_{\text{cl}}{}^{\prime}$ den küçük oldğu durumlarda Meissner etkisi gözlenir. H_{c1}<H<H_{c2} alan değerinde manyetik akı malzeme içerisine kuantumlu girdaplar şeklinde nüfuz eder ancak malzeme içerisinde süperiletken bölgeler korunur. Manyetik alan Hc2 değerine ulaştığında malzemeye akı tamamen nüfuz eder ve malzeme normal duruma geçer.



Şekil 1.8. I. Tip süperiletkenlerde manyetizasyon-manyetik alan ve manyetik alansıcaklık ilişkisi (<u>http://www.fizik.us</u>).



Şekil 1.9. II. Tip süperiletkenlerde manyetizasyon-manyetik alan ve manyetik alansıcaklık ilişkisi (http://www.fizik.us).

II.Tip süperiletkenler kavramını 1957 tarihinde A.Abrikosov önermiştir. II.Tip süperiletkenlerde uyum uzunluğu ξ , nüfuz derinliği λ ' dan üçük, I.tip süperiletkenlerde ise uyum uzunluğu ξ , nüfuz derinliği λ ' dan **t**iyüktür.II.tip süperiletkenlerde H_{c1}<H<H_{c2} manyetik alan aralığı karışık durum olarak isimlendirilir. Malzeme bu durumdayken manyetik alan her biri belli miktarda kuantize olmuş akı taşıyan mikroskobik tüpler (girdaplar) şeklinde malzemeye sızar. Her bir girdap, ortasında manyetik alanın olduğu ve malzemenin normal durum özelliği gösterdiği çekirdek bölgesi, çevresinde süperiletken bölgelerden oluşan ekseni manyetik alana paralel uzun bir silindir şeklinde düşünülebilir. Silindir içerisinde düzen parametresi, $\Psi = 0$ ' **d**. Ayrıca her bir girdap süperiletken akı kuantumu taşır Φ_0 ve aşağıdaki denklemle ifade edilir.

$$\Phi_0 = \frac{h}{2e} = 2,07 \times 10^{-15} \text{ T.m}^2$$
(1.17.)

Eğer malzeme karışık durumdayken bir akım uygulandığında girdaplar Lorentz kuvvetinden ($\mathbf{F}=\mathbf{J}\times\mathbf{B}$) dolayı hareket edebilirler. Eğer bu girdaplar hareket ederlese enerji harcarlar. Bu enerji harcanması bir dirence karşılık gelir. Ancak malzemenin kristal yapısında kusurlar oluşturularak girdapların bu safsızlık bölgelerinde çivilenmesi sağlanabilir. Sonuç olarak girdap hareketleri kısıtlandığı için direnç azalır ve daha yüksek bir kritik akım yoğunluğu, J_c elde edilebilir. Optimum bir çivileme merkezleri oluşturularak J_c değerini istenilen seviyeye çıkarmak malzeme hazırlama tekniklerine ve uygun kristal kusurları oluşturmaya bağlıdır.



Şekil.1.10. I.Tip süperiletkenlerde numune sınırındaki uyum uzunluğu ve girme derinliği (<u>http://library.cu.edu.tr/tezler/8864.pdf</u>).



Şekil.1.11. II.Tip süperiletkenlerde numune sınırındaki uyum uzunluğu ve girme derinliği (<u>http://library.cu.edu.tr/tezler/8864.pdf</u>).

Aşağıdaki şekilde II.Tip süperiletken karışık durumdayken vorteksler ve vorteks çevresindeki süper akımlar şematik olarak gösterilmiştir. Uygulanan manyetik alan ya da sıcaklık artırılırsa vorteksler büyüyerek malzeme içerisinde normal durum bölgesi artarken süperiletken bölgeler azalır. Eğer kritik sıcaklık T_c ya da kritik manyetik alan değeri H_{c2} aşılırsa malzeme normal duruma geçer.



Şekil 1.12. II.Tip süperiletkenlerde vorteksler ve çevresindeki süper akımlar (<u>http://hyperphysics.phy</u>-astr.gsu.edu/hbase/solids/scbc.htm).

1.6. Akı Çivilemesi ve TAFF

Bölüm 1.5.' de belirtild**ğ**i gibi manyetik alan H_{c1} değerinin üzerinde olduğu durumlarda malzeme içerisinde akım geçirildiğinde Lorentz kuvvetinden dolayı vorteksler hareket edip enerji harcarlar. Lorentz kuvvet yoğunluğunu aşağıdaki denklemle ifade edelim.

$$\mathbf{F} = \mathbf{J} \times \mathbf{B}/\mathbf{c} \tag{1.18.}$$

Birim vortekse etki eden kuvvet ise:

$$\mathbf{f} = \mathbf{J} \times \Phi_0 / \mathbf{c} \tag{1.19.}$$

Bu kuvvet sebebiyle akı çizgileri hareket edecektir. Eğer bu çizgiler v hızıyla hareket ederse J' ye paralel bir elektrik alan indüklenmesine sebep olacakır.

$$\mathbf{E} = \mathbf{B} \times \mathbf{v}/\mathbf{c} \tag{1.20.}$$

Bu durum bir direnç voltajı gibi davranacak ve sonuç olarak enerji harcanmasına karşılık gelecektir. Bu enerji harcanması uygulanan manyetik alanın artmasıyla birlikte bakırın Malzeme içerisindeki Lorentz kuvvetini engellemeye çalışan mekanizmalara çivileme kuvvetleri denir. Bu kuvvetler vorteksleri malzeme içerisinde sabit yerlere çivilerler. Çivileme mekanizmaları malzeme içerisindeki safsızlıklardan, tanecik sınırlarından ve çeşitli boşluklardan dolayı meydana gelir. Etkili bir çivileme merkezi oluşturmak için malzeme içerisindek bu homojen olmayan bölgeler λ ya da ξ mertebesinde (10⁻⁶-10⁻⁵ cm) olmalıdır. Atomik ölçekteki homojen olmayan bölgeler ortalama serbest yolu kısıtlayan elektronik saçılmaya sebep olurlar (Tinkham, 1996). Eğer çivileme merkezleri yeterince güçlü olduğu takdirde vorteks hareketi minumum olacak ve enerji kaybı azalacaktır.

En iyi çivileme durumunda bile direncin sıfır olmaması durumu vorteks hareketlerinin termal aktiviteli olmasından kaynaklanır. Anderson-Kim akı sürüklenmesi modeline göre herhangi bir sonlu sıcaklıkta, yeterli bir akım durumunda termal enerji, akı çizgilerinin bir çivileme noktasından diğerine zıplamasına sebep olur. Bu durum Denklem 1.21. ile ifade edilir.

$$\mathbf{R} = \mathbf{v}_0 \, \mathbf{e}^{-\mathbf{U}/\mathbf{kT}} \tag{1.21.}$$

Burada R=Zıplama oranı, υ_0 akı çizgilerinin titreşim frekansı (teşebbüs (attempt) frekansı), U aktivasyon enerjisi (çivileme bariyer enejisi) ve k Boltzman sabitidir. Çivileme merkezinlerindeki akı çizgileri birinden diğerine bir bütün olarak demet halinde zıplar. Çünkü λ mertebesinde olan akı çizgileri arasındaki çekici etkileşimin menzili, akı çizgileri arasındaki mesafeye göre çok büyüktür. Bu da birlikte harekete sebep olur. Akımla birlikte oluşan Lorentz kuvveti ve termal enerjiyle birlikte oluşan itici kuvvet çivilemeleri bozarak akı çizgilerinin bir çivileme merkezinden diğerine zıplamasını sağlamaktadır. Bu durum Şekil 1.13' de gösterilmektedir.



Şekil 1.13. Akı çivilemesi ve Lorentz kuvveti ve termal enerjiyle birlikte oluşan itici kuvvetin çivilemeyi bozması (Saxena, 2010).

Anderson-Kim modeline göre akı hareketinden kaynaklanan elektrik alan ifadesi Denklem 1.22. ile verilir.

$$E (J) = 2 \rho_c J_c \exp (-U / k_B T) \sinh (J U / J_c k_B T)$$
(1.22.)

Burada J_c kritik akım yoğunluğu, $\rho_c J = J_c$ ' deki özdirenç U(B,T) ise akzıplamasının aktivasyon enerjisini göstermektedir.

Akı çizgilerinin dinamiğini malzemeye gönderdiğimiz akım değerine göre 3 farklı bölgede inceleriz. Bunlar J>J_c için akı akışı, J<<J_c için termal aktiviteli akı akışı (TAFF) ve J~J_c için akı sürüklenmesi bölgeleridir (1.15.). Her bir bölgedeki direnç davranışı Denklem 1.23. ' de verilmitir. Bu denklem Denklem 1.22.' in J>J, J<<J_c ve J~J_c limit durumları için elde edilmiştir.


Şekil 1.14. Elektrik alan-akım ya da voltaj-akım grafiklerindeki TAFF, akı sürüklenmesi ve akı akışı bölgeleri (Fosheim, 2004)

 $J_1 = J_c k_B T/U'$ dr olmak üzere;

$$\rho = (2\rho_c U / k_B T) \exp(-U / k_B T) = \rho_{TAFF} J << J_1 \text{ için TAFF}$$

$$\rho = \rho_c \exp[(J / J_c - 1) U / k_B T] \alpha \exp(J / J_1) J \approx J_c \text{ için akı sürüklenmesi}$$

$$\rho = \rho_{FF} (1 - J_c^2 / J^2)^{1/2} J > J_c \text{ için akı akışı}$$
(1.23.)

NbTi ve Nb₃Sn gibi düşük sıcaklık süperiletkenlerinde (LTSCs) kritik geçiş sıcaklıkları 20 K civarlarında olduğu için termal aktivetinin önemli olabilmesi için malzeme içerisen gönderilen akımın kritik akım yoğunluğu (J_c) mertebesinde olmalıdır. Ancak geçiş sıcaklıkları 77 K' nin üzerinde olan yüksek ıcaklık süperiletkenlerinde (HTSCs) termal aktivasyon kaçınılmazdır. Sonuç olarak malzemeye verilen akım değeri kritik akım değerinin altında olsa bile ($J < J_c$) termal olarak aktif olan akı demetleri çivileme merkezlerinden birinden diğerine zıplayabilir (Şekil 1.15.).



Şekil 1.15. Akı akışının mekanizması. Manyetik alan altında akım varlığı bir Lorentz kuvvetine sebep olacak ve akı çizgileri çivileme kuyularından birinden diğerine kolaylıkla zıplayabilecektir (Sheahan, 2002).

Sonuç olarak yüksek sıcaklık süperiletkenlerinde T_c ' in alındaki sıcaklık bölgelerinde, manyetik alan varlığında düşük bir J değerinde bile süperiletken malzeme direnç gösterecektir. Bu bölge TAFF bölgesi olup direnç davranışı aşağıdaki denklemle ifade edilir.

$$\rho = \rho_0 \exp(-U_0/k_B T)$$
 (1.21.)

Burada ρ_0 exponansiyel faktör, k_B Boltzman sabiti ve U₀ ise manyetik alana bağımlı olan aktivasyon enerjisidir. Aktivasyon enerjisinin manyetik alana bağımlılığı genellikle U₀~H^{- α} şeklindedir.

1.7. BCS Teorisi

Elektron-fonon etkileşimine dayalı kuantum mekaniksel BCS teorisi, 1957 yılında J. Bardeen, L.N. Cooper ve J.R. Scrieffer tarafından "Microscopic Theory of Superconductivity" isimli çalşmalarında ortaya atılmıştır. BCS teorisi süperiletkenliği mikroskobik ölçekte açıklayan ilk teori olmasıyla önem taşır. Süperiletkenliğin elektronlarla titresimleri örgü arasındaki etkilesimden kaynaklanabileceği, izotop etkisinin gözlemlenmesiyle makul hale gelmiştir. İlk olarak 1922 yılında Kamerlingh Onnes kurşunun izotoplarıyla yaptığı deneyde kritik sıcaklık ile atom kütlesi arasında bir ilişki bulamamıştır. Ancak kullandığı kurşun izotoplarının atomik kütleleri arasındaki fark çok azdı. 1940' il yıllarda nükleer fiziğin gelişmesiyle atom kütleleri arasındaki farkın daha büyük olduğu izotop atomların üretilmesi mümkün olmuştur. 1950 yılında E.Maxwell ve C.A.Reynolds bir elementin izotoplarının farklı kritik geçiş sıcaklıklarına sahip olduklarını buldular. Reynolds ve arkadaşları civa izotoplarıyla yaptığı deneyler sonucunda civanın süperiletkenliğe geçiş sıcaklığının atomik kütlesine bağlı olduğunu gözlemlediler. Bu bağlılık aşağıdaki tabloda gösterilmektedir.

Örnek	Ortalama Kütle Numarası	Geçiş Sıcaklığı K		
1	203,4	4,126		
2	202,0	4,143		
3	200,7	4,150		
4	199,7	4,161		

Çizelge 1.3. Civadaki İzotop Etkisi (C.A.Reynold ve arkadaşları,1950)

Çoğu süperiletken elementler için $\alpha = 1/2$ olmak üzere izotop etkisi aşağıdaki ifadeyle verilir.

$$T_c M^{\alpha} = \text{sabit} \tag{1.18.}$$

Kristal örgüteki atom titreşimlerinin frekansı M^{-1/2} ile orantılı olması, süperiletkenliğin oluşumunda elektronların hareketi boyunca kristal örgüyle etkileşiminin anahtar rol oynadığı düşünülebilir. Bir anlamda izotop etkisi BCS teorisinin ilham kaynağı olmuştur diyebiliriz. Ağır izotopların örgü frekansları daha küçük olduğundan ağır izotop hafif izotopa göre daha az titreşir ve ağır izotopun kritik geciş sıcaklığı daha düşük olur. Buradan hareketle BCS teorisi süperiletkenliği elektron fonon etkileşimine bağlı olarak açıklamaya çalışmıştır. Bir elekron hareket

ederken örgü içerisindeki pozitif iyonları kendine doğru çeker. Bu durumda elektron etrafında pozitif yük yoğunluğu meydana gelir. Örgüdeki bu kutuplanma nedeniyle ikinci elektron da bu bölgeye çekilir. Böylece iki elektron arasında fononlar aracılığıyla bir çekici bir etkileşim meydana gelir. Bu elektron çiftine Cooper çifti denir. Bu çekici etkileşim çifti oluşturan elektronların birbirine zıt momentuma ve spine sahip olduğu durumda en güçlü olur. İki elektron birlikte hareket ederken ters spinli olduklarından dolayı bozon gibi davranırlar ve aynı durumu paylaşabilirler. BCS teorisine göre fermi enerjisinine yakın elektronlar arasında Cooper çiftleri oluşur ve bu çiftlerin oluşmasıyla sistemin enerjisi azalır.



Şekil 1.16. Cooper çiftlerinin şematik gösterimi (http://www.chm.bris.ac.uk).

1.8. Süperiletken Sistemler

Günümüzde sayısını binlerle ifade edebileceğimiz süperiletken özellik gösteren metal, alaşım ve bileşikler mevcuttur. Bu kadar çok sayıdaki süperiletken malzemeleri çeşitli özelliklerine göre sınıflandırmak mümkündür. Abrikosov' ur yaptığı gibi süperiletkenleri manyetik alan altındaki davranışlarına göre I.tip ya da II.tip diye sınıflandırabilirken, BCS teorisiyle açıklanabilecek geleneksel süperiletkenler ve BCS teorisiyle açıklanamayan yüksek sıcaklık süperiletkenler gibi geniş çerçevede sınıflandırmalar yapabiliriz. Geleneksel (klasik) süperiletkenlerin kritik geçiş sıcaklıkları ve kritik manyetik alanları çok düşük olduklarından teknolojik uygulamaları zayıftır. Periyodik tablodaki elementlere baktığımızda tablodaki elementlerin yarısından fazlası süperiletken özellik göstermektedir. İlginç olan iyi iletken olarak tanımlanan altın,gümüş ve bakır gibi elementlerin süperiletken duruma geçmemesidir. Bunun yanında bazı kötü iletkenler ise düşük sıcaklıklarda süperiletken özellik göstermektedir. Bazı elementlerin süperiletken özelliğe geçmesi için yüksek basınç gerekirken bazıları nanotüp ya da ince film gibi özel formlarda hazırlandığında süperiletken özellik gösterir.

Yüksek sıcaklık süperiletkenleri bulunmadan önce kritik sıcaklığı en yüksek olan malzeme Nb₃Ge (23.2 K) alaşımıydı. Niyobyum, vanadyum ve tantal gibi geçiş metalleriyle kalay,germanyum ve alüminyum gibi metallerin A₃B türündeki alaşımlar süperiletken özellik gösterirler ve A-15 süperiletkenleri olarak adlandırılırlar. Burada A=Nb, Ta, V gibi elementlerden ve B=Ge, Sn, Ga, Si, Ti gibi elementlerden oluşur ve malzeme A₃B yapısındadır. Nb3Sn ve NbTi gibi A-15 süperiletkenleri MR cihazlarında süperiletken mıknatıs olarak kullanılır.

Yüksek sıcaklık süperiletkenleri ya da kısaca HT_c kavramı 1986 yılında Georg Bednorz ve K. Alex Müller' in kşfettikleri bakır perovskite seramik ailesiyle birlikte ortaya çıkmıştır. Perovskite esas olarak formülü CaTiO₃ olan kalsiyum titanat olarak adlandırılan bileşiğe verilen isimdir. Rus mineralist Lev Perovski anısına binaen CaTiO3 yapısındaki ve genel formülü ABO₃ şeklinde olan bileşikler, perovskit yapılı bileşikler olarak adlandırılır. Bu yapılarda iki metal atomuna karşı üç oksijen atomu bulunmaktadır. Bu bileşiklerin bakır içerenleri bakır perovskite olarak adlandırılır ve 1986 yılında lantanyum-baryum-bakıroksit (LaBaCuO) seramiği Bednorz ve Müller tarafından süperiletken olduğu bulundu. Bu bileşiğinin kritik sıcaklığının ise yeni bir rekor olan 30K olduğunu gözlemlediler. Bu keşif bir devrim sayılabilirdi çünkü o dönemde bu geçiş sıcaklığına sahip bir süperiletken malzemenin olabileceği ihtimali pek görülmüyordu. Bunun yanında Sr₂RuO₄ gibi bakır içermeyen ancak süperiletken olan perovskit yapılar da mevcuttur.

Bakır perovskit yapılı bileşiklerde bakır oksit (CuO₂) tabakaları mevcuttur ve kupratlar olarak da bilinir. Bu yapılar yüksek oranda anizotropiye sahiptir. Süperiletkenlik bakır-oksit tabakalarında oluşur. Bakır oksit tabakalarının sayısı artıkça kritik geçiş sıcaklığı da artar. Bakır-oksit tabakalarının kristal yapısı tetragonal yapıda olup her bakır etrafında kuvvetli bağ yapmış dört tane oksijen atomu bulunur. Bakır-oksit tabakaları Bi,Y,La ve Ba gibi elementlerle ayrılır ve bu elementler CuO₂ düzlemlerine yük konsantrasyonu sağlar. Kupratlar içerisinde Civa (Hg) bazlı HgBaCuO süperiletken sistemi en yüksek süperiletken geçiş sıcaklığına sahiptir (164K). Geleneksel süperiletkenlerin aksine kupratlarda kritik geçiş sıcaklığı katkılanan hole konsantrasyonuna Presland amprik formülüne göre bağlılık gösterir. Bunun yanında yüksek anizotropi yapıda olması, malzeme hazırlama tekniklerine ve katkılama türüne bağlı olarak süperiletken özelliklerinde büyük değişiklikler göstermesi kupratlar üzerinde yoğun çalışmalar yapılmasına sebep olmaktadır. Süperiletken malzemelerin tarihsel gelişimi şekil 1.17.' de gösterilm**ş**tir.



Şekil1.17. Süperiletkenlerin tarihsel gelişimi (http://library.cu.edu.tr/tezler/8864.pdf).

Şekil 1.17.' de görüld \tilde{g} ü gibi YBa₂Cu₃O₇ malzesinin keşfiyle azotun kaynama noktasının üzerine çıkılmış ve soğutma için doğada bol bulunan azotun kullanılması sağlanmıştır.

1.8.1. La_{2-x}Sr_xCuO₄ Yapısı

Bu sistem ilk yüksek sıcaklık süperiletkeni olup 1986 yılında J.G. Bednorz ve K.A. Müller tarafından keşfedilmiştir. Bu sistemin orjinalinde stronsiyum yerine baryum vardır. Ancak stronsiyumla birlikte daha yüksek bir geçiş sıcaklığına sahip olduğu için La_{2-x}Sr_xCuO₄ Sistemi (LSCO) olarak bilinir. Örgü parametreleri a=b=3,787 Å ve c = 13,288 Å olup tetragonal yapıdadır. Süperiletken faz geçiş sıcaklığı 38 K' dr. 2 lantanyum, 1 bakır ve 4 oksijenden oluştuğu için 2-1-4 yapısı olarak da bilinir. Lantanyumun bir kısmı stronsiyum ile yer değiştirmiştir. Sistemin birim hücresi iki tane 2-1-4 yapısından oluşur. Bu yüzden bu sistemi 4-2-8 yapısı olarak da adlandırmak mümkündür. Sistemin birim hücresine baktığımızda 4 tane yukarda 1 tane ortada 4 tane de aşağıda olmak üzere 9 tane bakır atomu bulunmaktadır. Yukarı ve aşağıdaki bakır atomları çevredeki 8 birim hücre tarafından paylaşıldığı için birim hücredeki toplam bakır atomu sayısı 4/8+4/8+1= 2 olarak bulunur. Birim hücrenin köşelerinde her biri 4 birim hücre tarafından paylaşılan 8 tane, birim hücre içerisinde de 2 tane lantanyum atomu bulunmaktadır. Birim hücredeki toplam lantanyum sayısı 4/4+4/4+2= 4 olarak bulunur. Şekil 1.18.' de bu sistemin kristal ya**p**sı gösterilmektedir.

2-1-4 yapısında bir tane CuO_2 düzlemi bulunmaktadır. Bu düzlem iletim düzlemi olarak bilinir ve her bakır atomu çevresini 4 tane oksijen atomu sarar. Bu düzlemin altında ve üstünde de LaO düzlemleri mevcuttur. LaO düzlemleri yük deposu olarak görev yapar ve bu düzlemler farklı atomlarla katkılama yapıldığında elektronlar bakır oksit tabakalarından kaçarak bakır oksit tabakalarında holleri oluşturur. Bu nedenle LSCO sisteminde süperiletken durum için baskın yük taşıyıcıları hollerdir. Farklı katkılamaların farklı elektron ve hol konsantrasyonlarına yol açması bu sistemlerde yoğun araştırmalar yapılmasına neden olmaktadır.



Şekil 1.18. LSCO sisteminin birim hücresi (http://hoffman.physics.harvard.edu).

1.8.2. YBCO Yapısı

İlk yüksek sıcaklık süperiletkeni olan (La Ba)₂CuO₄ sisteminin keşfinden 1 yıl geçmeden geçiş sıcaklığı 80 ile 93 K arasında değişen Y-Ba-Cu-O sistemi Alabama Üniversitesi' ndenM.K. Wu ve lisansüstü öğrencileri J.R. Ashburn ve C.J. Torng tarafından keşfedilmiştir. Bu sistemi öne çıkaran azotun kaynama noktası olan 77K' nin üzerinde süperiletkenlik duruma geçen ilk sistem olmaxdır. Bundan önceki sistemlerde soğutma işlemi için helyum kullanılmaktaydı. Bu sistemle birlikte soğutma için doğada bol miktarda bulunan sıvı azotun da etkin kullanılmasıyla soğutma sisteminde maliyetlerin belirgin bir şekilde düşmesine neden olmuştur. Oksijen miktarına bağlı olarak ortorombik ya da tetragonal yapıda olan YBCO sisteminin örgü parametreleri a \approx 3.82 Å, b \approx 3.89 Å ve c \approx 11.7 Å' **d**r (YBa₂Cu₃O_{7-δ} sistemi, $\delta \ge 0.5$ için tetragonal, $\delta \le 0.5$ için ortorombik yapıdadır). İki CuO₂ tabakası bir Y ile ayrılmıştır. İtriyumun görevi bakır oksit tabakalarını ayırmaktır. Y yerini nadir toprak elementleri alırsa sistemin süperiletkenlik özelliklerinde belirgin bir değişme olmaz. Ancak YBa₂Cu₃O_{7- δ} sistemi oksijen miktarına çok duyarlıdır. Oksijen miktarı sistemin kristal yapısını ve süperiletken özelliklerini etkiler. Oksijen miktarının eksikliği durumunda sistemin süperiletken olmayan fazları oluşabilir. Şekil 1.19.' daortorombik YBCO sistemi verilmiştir.



Şekil 1.19. YBCO' nun kristal yapsı (http://hoffman.physics.harvard.edu).

1.8.3. TBCCO Yapısı

Tl-Ba-Ca-Cu-O sistemi Arkansas Üniversitesi' nden Z.Z. Sheng ve A.M Hermann tarafından 1988 yılında bulunmuştur. Bu sistem BSCCO sistemine benzer bir yapı göstermekte olup bizmut ve talyumlu yüksek sıcaklık süperiletkenlerinin genel formülü $A_mM_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+3}$ şeklindedir. TBCCO sisteminde A= Tl ve M=Ba olup Tl_mBa₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+3} genel formülüne sahiptir. m=1 ve n=1,2,..,6 için TlBa₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+3}, m=2 ve n=1, 2, 3, 4 için TlBa₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+3} genel formüllü TCCO sistemleri mevcuttur. İlk olarak YBCO' dan esinlenerek Y yerine Tl konularak 90 K geçiş sıcaklığına sahip Tl-Ba-Cu-O sistemi bulundu. Daha sonra bu sisteme Ca katılarak 120 K geçiş sıcaklığına sahip Tl-Ba-Ca-Cu-O sistemi bulundu (Sheng ve Hermann 1988). m=2 ve n=3 için Tl₂Ba₂Ca₂Cu₃O₁₀ yapısı TBCCO sisteminin 125 K ile en yüksek geçiş sıcaklığına sahiptir (Parkin ve ark,1988). TBCCO yapısı Tl, Ba,Ca, Cu sayıları esas alınarak 2201, 2212, 2223 fazları şeklinde de adlandırılır. Bu yapıların tamamı tetragonal yapıda olup her bir faz için örgü paramatreleri şekil 1.20.' de gösterilmitir.



Şekil 1.20. Tl bazlı 2201, 2212 ve 2223 süperiletken fazlarının şematik düzeni (Sheng ve Herman, 1988).

Tl-Ba-Ca-Cu-O sisteminde Ba yerine Sr konulmasıyla oluşturulan Tl-Sr-Ca-Cu-O sistemi de süperiletkendir. TBCCO yapısının tek faz olarak büyütmenin zor olması ve talyumun zehirli bir element olması bu yapıya olan ilgiyi azaltmıştır.

1.8.4. HgBaCaCuO Yapısı

Civa bazlı HgBaCaCuO süperiletken yapısı yüksek kritik geçiş sıcaklığına sahip olmasıyla ilgi çekicidir. Bu yapının ilk üyesi 94 K geçiş sıcaklığına sahip HgBa₂CuO_{4+δ} olup 1993 yılında S.N. Putilin tarafından bulunmuştur. Putilin' den ksa bir süre sonra A. Schilling ve arkadaşları Hg-Ba-Ca-Cu-O sisteminde 133,5 K kritik geçiş sıcaklığını gözlemlemişlerdir. Genel formülü Hg_mBa₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+δ} şeklindedir. m=1 için T_c=97 K olan Hg-1201, T_c=128 K olan Hg-1212, T_c=135 K olan Hg-1223, T_c=127 K olan Hg-1234, T_c=110 K olan Hg-1245 ve T_c=107 K olan Hg-1256 fazları mevcuttur. m=2 için ise T_c=44 K olan Hg-2212, T_c=45 K olan Hg-2223 ve T_c=114 K olan Hg-2234 fazları mevcuttur. Bu yapının kristal yapısı BSCCO yapısına benzemekte olup Cu-O düzlemlerinin artmasıyla ve basınç uygulanmasıyla kritik geçiş sıcaklığı artırılabilir. Yüksek basınç altında kritik geçiş sıcaklığı 150 K' nin üzerlerine kadar çıkabilir (C.W. Chu ve ark., 1993). Hg1223 fazı için 45GPa basınç altında kritik geçiş sıcaklığı 164 K olarak gözlenmiştir (L.Gao ve ark., 1994).

HgBaCaCuO yapısı süperiletkenlik özelliği göstermesi için yüksek basınç gerektirmesi bu yapın pratik uygulamalar açısından uygun olmamasına neden olur. Ayrıca bu yapı atmosfer ortamında nem ve CO₂ varlığına hassas olup süperiletkenlik özelliğini kaybetmektedir. HgBaCaCuO yapısının değişik fazdaki kristal yapıları Şekil 1.21.' de gösterilm**ş**tir.



Şekil 1.21. HgBaCaCuO'ın kristal yapıları (Saxena, 2010).

1.8.5. BSCCO Yapısı

1987 yılında Mithcell ve arkadaşları, süperiletken geçiş sıcaklığı 22 K civarında olan Bi-Sr-Cu-O sistemini keşfettiler. Bu sistemin kritik sıcaklığının düşük olması, 2 ay öncesinde keşfedilen ve azotun kaynama noktasının üzerinde kritik geçiş sıcaklığına sahip YBCO sisteminin bulunması, o dönemde Bi-Sr-Cu-O sistemine olan ilgisizliğin nedenleri arasında sayılabilir. Ancak 1988 yılında H. Maeda ve arkadaşlarının sisteme Ca eklemesiyle keşfettikleri Bi-Sr-Ca-Cu-O sistemini nadir toprak elementi içermediğini ve 105 K ile mevcut YBCO sisteminin geçiş sıcaklığından 10K daha fazla süperiletken geçiş sıcaklığına sahip olduğunu bildirdiler.

BSCCO sistemin genel formülü $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+y}$ şeklinde olup n=1, 2, 3 için (2201), (2211), (2223) fazları mevcuttur. Burdaki n sayısı ayrıca CuO tabakalarının sayısını belirmekte olup bakır oksit tabakalarının artmasıyla süperiletkenlik geçiş sıcaklığı da artmaktadır. Şekil 1.22.' de BSCCO sisteminir kristal yapıları 3 faz için verilmiştir.



Şekil 1.22. BSCCO sisteminin n=1,2,3 fazları için kristal yapıları (http:/<u>www.istec.or.jp</u>).

1.8.5.1 Bi-2201 Fazı

Ca elementi içermeyen $Bi_2Sr_2CuO_{6+y}$ yapısında olup 20 K civarında geçiş sıcaklığına sahiptir. Bu yapıda iki BiO tabakası arasında SrO ve CuO tabakaları mevcuttur. Bakır ve oksijen atomları arasında kare piramit yapıdadır ve her bir bakır atomu 6 tane oksijen atomuyla çevrilmiştir. Stronsiyum atomuna da komşu 9 oksijen atomu vardır. İki BiO tabakası arasındaki uzaklık 3.1 Å ' **d**r. BiO ve SrO tabakaları arasındaki uzaklık ise 2.9 Å 'dır. Bu faz çoğunlukla tetragonal yapı göstermekle birlikte ortorombik yapı da gösterebilir. Tetragonal yapının örgü parametreleri a= b=

5.4 Å, c= 24.4 Å, ortorombik yapının örgü parametreleri ise a= b= 3.9 Å, c= 24.4 Å' dur (<u>http://iys.inonu.edu.tr/webpanel/dosyalar/1259/file/dersnotu.pdf</u>).



Şekil 1.23. Bi-2201 fazının kristal düzlemleri (www.istec.or.jp).

Bu fazın bağ uzunlukları ve her bir düzlemde bulunan en yakın oksijen atomlarının sayısı aşağıdaki çizelgede verilmektedir.

Çizelge 1.4. n=1 fazına ait bağ uzunlukları ve her bir düzlemdeki en yakın oksijen

Bağ	Bağ Uzunluğu (Å)	Oksijen Sayısı		
Cu- 0 (1)	1.90	4		
Cu- 0 (2)	2.58	2		
Ei -0 (2)	2.00	1		
Bi -0 (3)	2.20	1		
	2.70	2		
	3.21	1		
	3.28	1		
Sr-0 (1)	2.53	2		
	2.94	2		
Sr-0 (2)	2.95	1		
	2.81	2		
	2.68	1		
Sr-0 (3)	2.87	1		

atomlarının sayısı (<u>http://iys.inonu.edu.tr/webpanel/dosyalar/1259/file/</u> dersnotu.pdf).

1.8.5.2. Bi-2212 Fazı

Maeda ve arkadaşları tarafından 1988 yılında Bi-Sr-Cu-O sistemine Ca eklenmesiyle keşfedilmiştir. Geçiş sıcaklığı 80-90 K arasında olup kristal yapısı (2201) fazına benzemektedir. Aralarındaki fark 2201 fazındaki CuO düzlemi arasına Ca atomu yerleşmiştir. Bu yapıda iki BiO düzlemleri arasına sırasıyla SrO-CuO-Ca-CuO-SrO düzlemleri yerleşmiştir. Bu yapının tetragonal ve ortorombik olmak üzere iki farklı birim hücre yapısı olup tetragonal yapı için birim hücre parametreleri a=b= 5.39 Å, c= 30.6 Å, ortorombik yapı için birim hücre parametreleri ise a= 5.39 Å, b= 5.41 Å ve c= 30.8 Å' dur. Çizelge 1.5.' de Bi-2212 faza ait bağ uzunlukları ve her düzlemde bulunan oksijen sayıları şekil 1.24.' de ise bu fazn kristal yapısı gösterilmektedir.

Çizelge 1.5. n=2 fazına ait bağ uzunlukları ve her bir düzlemdeki en yakın oksijen atomlarının sayısı (<u>http://iys.inonu.edu.tr/webpanel/dosyalar/1259/file/</u>dersnotu.pdf).

Bağ	Bağ Uzunluğu (Å)	Oksijen Sayısı
Ca-0 (1)	2. 52	8
Cu- 0 (1)	1.91	4
Cu- 0 (2)	2.16	1
H i-0 (2)	2. 22	1
H i-0 (3)	2. 71	4
	2. 97	1
Sr-0 (1)	2. 56	4
Sr-0 (2)	2. 74	4
Sr-0 (3)	2. 91	1



Şekil 1.24. Bi-2212 fazının kristal düzlemleri (www.istec.or.jp). 1.8.5.3 Bi-2223 Fazı

(2223) fazı 110 K geçiş sıcaklığıyla BSCCO yapısının en yüksek geçiş sıcaklığına sahiptir. Bu fazda c-ekseni boyunca ikişer BiO ve SrO düzlemlerine ek

olarak üç tane CuO ve iki tane CaO düzlemleri yerleşmektedir. Kristal yapısı sözde (pseudo) tetragonal yapıda olup örgü parametreleri a = b = 5.4 Å, c = 37.1 Å' dt. $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+y}$ formülüyle gösterilen bu fazın kristal yapısı şekil 1.25.' de gösterilmektedir (http://iys.inonu.edu.tr/webpanel/ dosyalar/ 1259/file/ dersnotu.pdf).



Şekil 1.25. Bi-2223 fazının kristal düzlemleri (www.istec.or.jp).

Çizelge 1.6. n=3 fazına ait bağ uzunlukları ve her bir düzlemdeki en yakın oksijen atomlarının sayısı (<u>http://iys.inonu.edu.tr/webpanel/dosyalar/1259/file/</u>dersnotu.pdf).

Bağ	Bağ Uzunluğu (Å)	Oksijen Sayısı		
Ca-0 (1)	2. 48	8		

Cu (1)-0 (1)	1.91	4
Cu (1)-0 (2)	2. 31	1
Cu (2)-0 (1)	1.91	4
Sr-0 (1)	2.65	4
Sr-0 (2)	2. 77	4
Sr-0 (3)	2, 99	1
Bi-0 (2)	2.03	1
Ei-0 (3)	1.87	1
	2. 77	2
	3, 35	1
	3.15	1
	3.82	1

1.8.6. MgB₂ Yapısı

MgB₂ yapısı 1950' li yllardan beri bilinmekle birlikte MgB₂' in 39 K civarında süperiletken geçiş özelliğini göstermesi, 2001 yılında J. Akimitsu ve arkadaşları tarafından keşfedilmiştir. MgB₂ yapısı basit hekzagonal kristal yapısına sahip olup a=3.086 Å ve c=3.524 Å' **d**. Bu yapı birbiri ardına dizilmiş Mg ve B₂ tabakalarından oluşur. Mg tabakaları üçgensel örgü düzlemlerinden, B₂ tabakaları da grafite benzer hegzagonal petek şeklindeki düzlemlerden oluşmaktadır (Y. Zenitani, J. Akimitsu, 2002). Şekil 1.26.' da MgB yapısı gösterilmiştir.

Bakır oksit tabanlı yüksek sıcaklık süperiletkenlerine göre çok daha düşük geçiş sıcaklığına sahip olmasına rağmen (77 K olan sıvı azotun kaynama noktasından bile düşük), MgB₂ yapısı sahip olduğu üstün özellikler sebebiyle ilgi çekmiştir. Sadece iki atomdan oluşan basit bir kristal yapıya sahip olması sebebiyle üretim maliyetleri diğer yüksek sıcaklık süperiletkenlerine göre düşüktür. Ayrıca kritik akım yoğunluğunun BSCCO yapısına göre yüksek olması sebebiyle süperiletken kablo yapımına daha elverişlidir.



Şekil 1.26. MgB₂ Yapısı (C. Buzea, 2001).

1.8.7. Demir-Arsenik Tabanlı Yapılar

Pnictide oksit olarak isimlendirilen bu yapıların ilki 2006 yılında Y. Kamihara ve arkadaşları tarafından süperiletken olduğu keşfedilen LaFePO yapısıdır. Bu yapının geçiş sıcaklığı 3.5 K olduğu için ilgi çekici bir gelişme olmamıştır. 2007 yılında Ni bazlı LaONiP yapısının da 4.5 K geçiş sıcaklığına sahip olduğunu T. Watanabe ve arkadaşları rapor etmişlerdir. Bu konudaki esas olan gelişme ise 2008 yılında flor katkılı LaFeAs($O_{1-x}F_x$) yapısının 26 K geçiş sıcaklığına sahip olduğu Y.Kamihara ve arkadaşları tarafından keşfedilmesidir. Çok geçmeden bu yapının basınç altında 43 K geçiş sıcaklığı gösterdiği H. Takahashi ve arkadaşları tarafından bildirilmiştir. Daha sonra La yerine yarıçapı daha küçük nadir toprak elementlerinin eklenmesiyle geçiş sıcaklıkları CeFeAs($O_{1-x}F_x$) yapısında 41 K' ya (G. F. Chen vç ark, 2008), PrFeAs($O_{1-x}F_x$) yapısında 52 K' ya ve SmFeAs($\zeta_{1-x}F_x$) yapısında 55 K' ya (Z. A. Ren ve ark, 2008) ţkmıştır. Demir-Arsenik tabanlı yapılar FeAs ve LaO tabakalarından oluşur. Bu yapıların tabakalı yapıda oluşu, yüksek anizotropiye sahip oluşu sebebiyle CuO içerikli yüksek sıcaklık süperiletkenlerine benzerlik gösterir. Şekil 1.27' d**L**aOFeAs sisteminin kristal yapısı gösterilmiştir.



Şekil 1.27. LaOFeAs'ın kristal yapısının şematik gösterimi (Takahashi ve ark, 2008).

LaOFeAs yapısı tetragonal P4/nmm uzay grubuna bağlı olup örgü sabitleri a=0.403552 nm ve c=0.87393 nm' diı Bu yapı LaO ve FeAs düzlemlerinin üst üste istiflenmesinden oluşur. Şekil 1.19.' da görüld**ğ**ü gibi oksijen tarafına flor katkılanmasıyla üretilen elektron taşıyıcılar FeAs düzlemine geçer (Takahashi ve ark, 2008).

2.ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

P. Paltsra ve arkadaşları (1988), $Bi_{2.2}Sr_2Ca_{0.8}Cu_2O_{8+\delta}$ sistemi için kritik sıcaklık altındaki tüm sıcaklıklarda H_{c1} değerinin üzerindeki manyetik alanlarda yeni bir enerji harcanma davranışını rapor ettiler. Akımdan bağımsız olan bu harcama davranışın termal aktiviteli olduğunu, manyetik alana ve manyetik alanın yönüne bağlı olan bir ön faktörlü Arrhenius tipi bir denklemle U₀(H, Φ) ifade edilebildiğini bildirdiler.



Şekil 2.1. Siyah renkli noktalar dik ve beyaz noktalar paralel olmak üzere 2, 5 ve 12 T alan altındaki $Bi_{2,2}Sr_2Ca_{0,8}Cu_2O_{8+\delta}$ sisteminin elektriksel direnci (Paltsra ve arkadaşları, 1988).

A.Sotelo ve arkadaşları (1993), asetatlı bileşikleri kullanarak 110 K geçiş sıcaklığına sahip ($Bi_{1-x}Pb_x$)₂ $Si_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ süperiletken malzemesini polimer çözelti sentezi yöntemiyle hazırlamışlardır. Klasik katı hal tepkimesiyle üretilen malzemelerin aksine daha kısa sinterleme zamanında (<100 sa) ve daha yüksek oranda 2223 fazı elde etmişlerdir. Ayrıca diğer solüsyon tekniklerine göre polimer çözelti sentezinde daha homojen, küçük boyutlu parçacıklar ve daha geniş tanecik yapısı elde etmişlerdir. Şekil 2.2. polietilemin çözeltisinin AC duygunluk ölçümlerine etkisi gösterilmiştir.



Şekil 2.2. AC duygunluk ölçümlerinin sıcaklığa bağımlılığı, polietilemin çözeltisinin (PEI) etkisi (Sotello ve ark,1993).

A.Sotelo ve arkadaşları (1993), Pb, Sr ve Ca elementleriyle çeşitli stokiyometri oranlarında bizmut yüksek sıcaklık süperiletken ailesini polimer çözelti sentezi yöntemiyle hazırlamışlardır. Örneklerin karekterizasyonu için SEM, XRD, enersi dağınım spektroskopisi ve ac manyetik duygunluk sonuçları alınmış ve yüksek oranda Bi-2223 fazını, Pb katkısının fazla ve Sr katkısının eksik olduğu durumda elde etmişlerdir. Bi_{1.8}Pb_{0.35}Sr_{1.87}Ca_{2.1}Cu₃O_{10+δ} stokiyometrik oranlarda hazırlanan örneğin en iyi tanecik içi özelliklerine sahip olduğunu bildirmişlerdir.

	Başlaı	ngıç stok	iyometri	si	Faz içeriği	özkütle		
Örnek no	Bi	Pb	Sr	Ca	Cu	Belirlenenler	g/cm ³	
1	1.8	0.2	1.87	1.8	3	2212>>2223≈diğer	4.41	
2	1.8	0.35	1.87	1.8	3	2223>2212>diğer	4.38	
3	1.8	0.2	2.2	1.8	3	2212>>2223>>diğer	4.18	
4	1.8	0.35	2.2	1.8	3	2212≈2223>diğer	4.78	
5	1.8	0.2	1.87	2.1	3	2212≈2223>>diğer	4.38	
6	1.8	0.35	1.87	2.1	3	2223>>2212≈diğer	4.50	
7	1.8	0.2	2.2	2.1	3	2212>>2223≈diğer	4.38	
8	1.8	0.35	2.2	2.1	3	2212>2223>diğer	4.71	

Çizelge 2.1. XRD analizlerinden ve ölçülen yoğunluklardan türetilen göreli faz bileşimleri ve örnek stokiyometrilerin özeti (Sotello ve ark,1993

M.T. Ruiz ve arkadaşları (1993), (Bi, Pb)-Sr-Ca-Cu-O sistemini katı-hal tepkime yöntemi, sol jel ve polimer solüsyon tekniklerini kullanarak hazırlamışlar ve örneklerin XRD, SEM ve manyetik ac ölçümlerini yapmışlardır. XRD ve manyetik duygunluk ölçümlerine göre katı-hal yöntemiyle hazırlanan örnekler göreceli olarak daha kaliteli 2223 fazına sahiptir. Ancak çözelti yöntemiyle hazırlanan örneklerde daha yüksek oranda 2223 fazı bulunmakta ve 100 saatten daha az sinterleme süresiyle katı hal yöntemine üstünlük sağlamaktadır. En avantajlı yöntemin ise hazırlama zamanlarına ve kritik akım yoğunluk değerlerine ve 2223 fazının elde edilmesi kriterlerine bakıldığında polimer bazlı yöntemler olduğu görülmektedir. Aşağıdaki çizelge bu yöntemlerle üretilen örneklerin bazı fiziksel özelliklerini göstermektedir.

Itale ve unadaşını, 1990)								
	Sol-jel 1	Sol-jel 1	Sol-jel 1	Sol-jel 3	Sol-jel 3	Sol-jel 3	Polimer	Katı-hal
	40 sa	60 sa	100 sa	40 sa	60 sa	100 sa	60 sa	384 sa
Değişken								
T _c	112	107	107	105	107	105	107	105
%2212	≤5	<5	≤5	≤5	≤5	≤5	≈5	-
$\Delta T_{c}(K)$	50	45	35	33	37	35	35	33
$\chi_{4\cdot 2K}(_{emu/g})$	8.63x10 ⁻³	1.15x10 ⁻²	1.44x10 ⁻²	1.59x10 ⁻²	9.51x10 ⁻³	8.76x10 ⁻³	1.02×10^{-2}	1.25x10 ⁻²
$\mathcal{P}(g/cm^3)$	4.275	4.08	4.14	3.70	3.76	3.72	4.38	3.30
$J_{c,77K}(A/cm^2)$	1.8	1.7	3.8	1.4	1.2	0.4	90	1.8

Çizelge 2.2. Farklı yöntemlerle hazırlanan örneklerin bazı fiziksel özellikleri (M.T. Ruiz ve arkadaşları, 1993)



(O) Kat hal () Sol-jel 1 (□) Sol-jel 2 (△) Sol-jel 3 (■) Polimer

Şekil 2.3. Farklı sentezleme yöntemlerindeki AC duygunluk ölçümleri (Ruiz ve arkadaşları, 1993).

A.M. Suvarna ve C.S. Sunandana (1995), sol-jel yöntemiyle hazırladıkları Bi₂Sr₂Ca_{1-x}Na_xCu₂O_{8+ δ} (x=0-0,3) sistemini elektron spin rezonans yöntemiyle 77-300 K sıcaklık aralığında manyetik nüfuz derinliğini ve kritik geçiş sıcaklığını hesaplamaya çalışmışlardır. Artan Na oranıyla nüfuz derinliğinin azaldığını ve kritik sıcaklığın arttığını gözlemlemişlerdir.



Şekil 2.4. Bi₂Sr₂Ca_{1-x}Na_xCu₂O_{8+δ} sisteminde A (x=0), B (x=0.1), C (x=0.2) ve D (x=0.3) örnekleri için sıcaklığa bağımlı nüfuz derinlikleri (Suvarna, 1995).

A.Sotelo ve arkadaşları (1997), metal asetatları kullanarak kısa bir ısıl işlemden sonra Bi-2212 fazını elde etmişlerdir. Öncelikle 750°C' de 2 saat kalsinasyondan sonra 820°C' de 2 saat ilave kalsinasyon ya**p**lır. Preslemeden sonra 855 °C' de 1 saat ya da 3 saat sinterlemeşilemi yapılarak ısıl işlem tamamlanmış olur. TGA ve DTA analizleri, ara bileşiklerdeki karbonatların oluşması ve ayrışmasını, polimer ve metal-polimer kompleksinin ayrışmasını konusunda değerli bilgiler sağlamıştır. Yaygın olarak kullanılan birçok sol-jel yöntemlerinin aksine polietilen kullanımı, daha büyük tanecikler elde edilmesini sağlamıştır. XRD analizlerine bakılırsa fırınlamadan sonra ana fazlar Bi₂CuO₄, Bi₂CaO₄, Bi₂SrO₄, SrCuO₂, SrCO₃, CaCO₃ ve CuO' dur. Kalsinasyondan sonra ol**ş**an fazlar Bi₂Sr₂CuO_{6+δ} (Bi-2201),

Mehmet GÜRSUL





Şekil 2.5. Polimer-matris yöntemiyle hazırlanmış Bi-2212 örneğinin XRD grafikleri;
(a)Fırınlanmış, (b) 750 °C' de 2 saat ve 820°C' de 2 saat kalsine edilmş, (c) 855°C' de 1 saat sinterlenmşi,(d) 855 °C' de 3 saat sinterlenmşi. Numaralar şu fazlara karşılık gelmektedir. 1-2201, 2-2212, 3-CaCuO₂, 4-CuO, 5-SrCuO₂, 6-14:24, 7-SrCO₃, 8-CaCO₃ ve 9-Bi₂CuO₄ (A. Sotelo ve arkadaşları, 1997).

A.Sotelo ve arkadaşları (1997), metal asetatların kullanımına dayalı polimer matris yöntemini kullanarak 93K' den yüksek bir kritik geçi sıcaklığına sahip Bi₂Sr₂CuO_{8+ δ} (Bi-2212) fazını 855°C' de çok ksa bir sinterleme işleminden sonra (6-12 sa) elde etmişlerdir. Ara ve final ürünlerin faz kalitesini XRD ve SEM ölçümleriyle analiz etmişlerdir. Örneklerin makroskobik süperiletken özellikleri ac manyetik duygunluk ve doğru akım manyetizasyonla belirlemişlerdir. Uyguladıkları yöntem sayesinde kısa sinterleme zamanıyla mükemmel homojenlikte tanecikli siyah tozlar elde etmişlerdir.



Şekil 2.6. 855°C' de (a) 1 saat, (b) 3 saat sinterleme sonras SEM fotoğrafları (Sotelo ve arkadaşları, 1997).

SEM fotoğraflarına göre 3 saat sinterleme sonrası örneklerin tanecik boyutunda 1 saat sinterlemeye göre önemli artmalar olduğunu bildirmişlerdir. 3 saatten daha fazla sinterleme sürelerinin tanecik boyutunda fark yaratacak değişmelerin olmadığını XRD ve SEM analizleriyle rapor etmişlerdir.

V.Garnier ve arkadaşları (1999), Bi-2212 tozlarını katı-hal, sol jel ve polimer matris yöntemiyle hazırlamışlardır. Polimer matris yönteminin diğer iki yönteme göre sentezleme süresi ve tanecik boyutu açısından daha umut verici olduğu belirtmişlerdir.



Şekil 2.7. Tanecik boyutu ile kalsinasyon zamanı ilişkisi. A, A1, A2 katıhal tepkime yöntemi, B, B1, B2 sol-jel yöntemi ve C, C1, C2 ise polimer matris yöntemiyle elde edilen örnekleri göstermektedir (Garnier ve arkadaşları, 1999).

V. Garnier ve arkadaşları (2000), polyethylenimine (PEI) kullanarak polimer matris yöntemiyle Bi-2223 seramiğini hazırlamışlardır. Bu yöntemde homojen karışımdaki metal asetatlar kullanılarak katıhal yönteminden çok daha hızlı Bi-2223 fazını elde etmişlerdir. Yüksek oranda 2223 fazı elde etmek için 3 farklı sinterleme adımının olduğunu belirtmişlerdir. 850°C' de 100 saat süren birinci sinterlemenin ardından %75 oranında Bi-2223 fazını elde etmişlerdir. 2.sinterleme öncesi öğütme işlemi yapılmış ve 850°C' de 25 saat süren 2. sinterlemenin ar**t**hdan %86 oranında 2223 fazına ulaşmışlardır. Yeni bir öğütme işleminden sonra 835°C' de 25 saat süren 3. sinterlemenin ardından %95 oranında 2-3 μm tanecik boyutunda Bi-2223 elde ettiklerini rapor etmişlerdir.

B. Özkurt ve B. Özçelik (2009), $Bi_{1.7}Pb_{0.3-x}Nd_xSr_2Ca_3Cu_4O_{12+y}$ sisteminin, x= 0.025, 0.050, 0.075 ve 0.10 için, manyetodirenç ölçümlerini farklı manyetik alan değerlerinde yapmışlardır. Akı çivileme enerjilerinin hesaplamak için termal aktiviteli akı sürüklemesi modelini kullanmışlar ve artan Nd miktarı ve manyetik alanla birlikte hesaplanan çivileme enerjisinin düştüğünü rapor etmişlerdir.

D. Yazıcı ve arkadaşları (2011), eritme-döküm yöntemiyle x=0,1 ve y= 0.05, 0.10, 0.20 ve 0.30 için (BiPb)₂V_xSr₂Ca₂Cu_{4-y} Ti_yO_{12+ δ} sistemini hazırlamışlardır. Örneklerin magneto-direnç ölçümleri değişik manyetik alan değerlerinde ölçmüşlerdir. Termal aktiviteli akı sürüklenmesi modelini kullanarak örneklerin akı çivileme enerjilerini hesaplamışlardır. Artan Ti oranıyla birlikte çivileme aktivasyon enerjisinin arttığını, artan manyetik alanla birlikte çivileme aktivasyon enerjisinin azaldığının rapor etmişlerdir. y= 0.05, 0.10, 0.20, 0.30 içerikleri sırasıyla A,B,C,D örneklerini göstermek üzere, örneklerin akı çivileme enerjilerin manyetik alana karşı grafiği aşağıdaki şekilde gösterilmiştir.



Şekil 2.8. Örneklerin akı çivileme enerjilerinin manyetik alana karşı grafiği (Yazıcı, 2011).

D. Sharma ve arkadaşları (2012), sol-gel yöntemiyle farklı sinterleme sıcaklıklarında hazırlanan $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ örneklerinin sıcaklığa bağlı direnç ölçümlerini, manyetik alanın bir fonksiyonu olarak süperiletken geçiş bölgelerinde $(T_c^{onset}-T_c^{R=0})$ incelemişlerdir. Artan sinterleme sıcaklığıyla gelişen tanecik morfolojisiyle birlikte süperiletken geçiş sıcaklığı (T_c^{R=0}) 32 K' dan 82 K' ya kadar T_c^{onset} çıkmıştır. Diğer taraftan değerinin tanecik morfolojisiyle pek değişmediğinden, sinterleme sıcaklığının düşmesiyle süperiletkenlik sıcaklık geçiş genişlemesinin arttığını belirtmişlerdir. Manyetik alan altında bu sıcaklık geçişi iyice genişlediğini belirtip bu genişlemeyi TAFF (Termal aktiviteli akı akışı) modeliyle açıklamaya çalışmışlardır. TAFF aktivasyon enerjisi U_0 'ı, manyetik alan altındaki direnç genişlemesini kullanarak hesaplamışlardır. Tüm örneklerde U₀'ın sıcaklık bağımlılığı lineer şekilde, manyetik alan bağımlılığı ise negatif üstel kuvvet şeklinde olduğunu belirtmişlerdir. Farklı sinterleme sıcaklıklarında hazırlanan örneklerin U₀ değerleri Şekil 2.9.' da gösterilmitir.



Şekil 2.9. 760 °C, 780 °C, 820 °C ve 840 °C sinterleme sıcaklıklarındaki U₀-Manyetik Alan bağımlılığı (Sharma ve arkadaşları, 2012).

C. Kaya ve arkadaşları (2012), $Bi_2Sr_2Ca_{1-x}Ce_xCu_2O_{8+\delta}$ sisteminde x=0.0, 0.01, 0.05, 0.10 ve 0.25 oranlarında Ce katkılamasını, katı hal yöntemi ve LFZ tekniğini kullanarak hazırlamışlarıdır. Ce katkılamasının sistem üzerine olan etkilerini araştırmak için elektriksel direnç, SEM, XRD ve DC manyetik ölçümleri yapmışlardır. Ca tarafına yapılan Ce katkısının sistemin süperiletken ve fiziksel özelliklerini olumsuz etkilediklerini rapor etmişlerdir.



Şekil 2.10. A (x=0), B (x=0.01), C (x=0.05), D (x=0.10) ve E (x=0.25) örneklerine ait direnç-sıcaklık eğrileri (Kaya, 2012).

H. Gündoğmuş ve arkadaşları (2013), polimer yöntemi ve LFZ tekniğini kullanıp Yb katkılı $Bi_2Sr_2Ca_1Cu_{2-x}Yb_xO_y$ sistemini x=0.0, 0.05, 0.10 ve 0.25 değerleri için hazırlamışlardır. Yb katkısının sisteme etkilerini, manyetik alan altında direnç-sıcaklık ölçümlerini, XRD, SEM, basma gerilme ölçümleri ve DC manyetik ölçümleri yaparak incelemişlerdir. Cu tarafına yapılan Yb³⁺ katkısı artıkça, sistemin süperiletkenlik geçiş aralığının arttığını gözlemlemişlerdir. Çivileme aktivasyon

enerjilerini (U), manyetik alan altındaki direnç-sıcaklık ölçümlerinden alınan verilerden elde edilen LnR' nin 1/T' ye kşutık grafiğinin eğiminin Boltzman sabitiyle çarparak hesaplamışlar ve artan manyetik alan ve Yb katkısıyla birlikte çivileme aktivasyon enerjisinin azaldığını rapor etmişlerdir. Ayrıca Yb katkısının örneklerin mekanik özelliklerini olumsuz etkilediklerini belirtmişlerdir.



Şekil 2.11. Yb konsantrasyonunun süperiletkenlik geçiş aralığı grafiği (Gündoğmuş, 2013)

B. Özkurt (2013), Na katkılamasının Bi₂Sr₂Ca₁Cu_{2-x}Na_xO_y sistemine etkisini incelemiştir. Bu amaçla hazırlanan örneklerin XRD ölçümleri, SEM, DC elektriksel direnç ve manyetik ölçümleri alınmıştır. Cu tarafına yapılan Na katkılaması arttıkça geçiş sıcaklığının gitgide arttığını, örgü parametrelerinin ise hafifçe değiştiği gözlemlenmiştir. Katkılı manyetik histeresiz eğrilerinin katkısız örneklere göre daha büyük olduğu gösterilmiştir. Ayrıca Bean kritik durum modelinin kullanılmasıyla elde edilen kritik akım yoğunluklarında Na-katkılı örneklerde kayda değer artmaların olduğu rapor edilmiştir.



Şekil 2.12. 10 K' deki bütün örneklerin hesaplanan kritik akm yoğunluklarının uygulanan manyetik alana göre grafiği (Özkurt, 2013).

Şekil 2.12.' de B $_{i}$ Sr₂Ca1Cu_{2-x}Na_xO_y sisteminde x=0 için N1, x=0.05 için N2, x=0.10 için N3 ve x=0.25 için N4' ü göstermektedir.

3. MATERYAL VE METOD

3. 1. Giriş

Yüksek sıcaklık süperiletken malzemelerin kritik sıcaklık, kritik akım yoğunluğu, kritik manyetik alan başta olmak üzere birçok özelliği malzemelerin üretilme yöntemlerine bağlıdır. Bu sebeple katı-hal tepkime yöntemi, eritme döküm yöntemi, çözelti-jel yöntemi, ince film ve kalın film yöntemi gibi çok sayıda malzeme hazırlama yöntemi vardır. Tüm yöntemlerdeki ortak amaç stokiyometriye uygun düzgün yapılı polikristal veya tek kristal olan, yüksek saflıkta homojen malzemeler hazırlamaktır. Bu bölümde bu yöntemlerin bazılarından bahsedilecek bu çalışmada kullanılan malzemenin hazırlanışı hakkında da bilgi verilecektir. Ayrıca bu çalışmada kullanılan deneysel ölçüm sistemleri tanıtılacaktır.

3.2. Katıhal Tepkime Yöntemi

Bu yöntemle malzemeler kolaylıkla ve az maliyetli bir şekilde üretildiği için araştırma grupları tarafından en çok kullanılan yöntemdir. Başlangıç maddeleri olarak oksitler, karbonatlar ve nitratlar kullanılır. Örneğin BSCCO sistemi için kullanılan başlangıç bileşikleri Bi₂O₃, SrCO₃, CaO ve CuO' dur.İstenilen seviyede malzeme üretebilmek için bu başlangıç maddelerinin de uygun saflıkta olması gerekir. Homojen bir karışım elde etmek için başlangıç maddeleri uygun oranlarda karıştırılarak agat havan ya da "ball milling" kullaharak uzun bir süre öğütülür. Öğütme işlemimden sonra ilk ısıl işlem olan kalsinasyon aşamasına geçilir. Kalsinasyon, öğütme sırasında karışım içerisine girebilecek yabancı maddelerin, nemin, oksit ve karbondioksit gibi uçucu maddeleri uzaklaştırmak için karışımın erime noktasının altındaki bir sıcaklıkta ısıtma işlemidir. Öğütme ve kalsinasyon işlemleri istenilen homojen karışım elde etmek için birkaç kez tekrarlanabilir. Kalsinasyondan örnek preslenerek tabletler sonra toz haline getirilir. Preslenmesindeki amaç tanecikler arası mesafeyi yakınlaştırarak ısıl işlemle birlikte

atomlar arası difüzyon mekanizmasının kolaylaştırmaktır. Daha sonra sinterleme aşamasına geçilir. Sinterleme, süperiletken geçiş sıcaklığı yükseltmek karışımı oluşturan atomlar arası bağlantıları kuvvetlendirmek, polikristalleri meydana getirmek ve bazı örgü kusurlarını ortadan kaldırmak için oksijen ya da hava ortamında yüksek sıcaklıkta belirli bir süre tabletleri bekletmektir. Bu süre sonunda tabletler yavaşça oda sıcaklığına kadar soğutulmalıdır. Malzeme içerisinde çatlaklar ve dislokasyonlar oluşmaması için soğutma işleminin yavaş ve kontrollü yapılması önemlidir.

3.3 Çözelti-Jel Yöntemi

Bu yöntem katıhal tepkime ve eritme döküm metotları kadar yaygın olmasa da çok küçük parçacık boyutunun ve homojen yapının elde edilmesi nedeniyle tercih edilebilir. Toz hazırlama süreci birkaç adımı kapsar. Başlangıç maddeleri kadar nitratlar ve asetatlar istenilen stokiyometrik oranlarda alınarak renk değişimi gözleninceye kadar karıştırılır. Elde edilen karışıma ethylene-diamene-tetra-asetik asit (EDTA) eklenir. Daha sonra ısıl işlem uygulanarak artık su, nitrat ve amonyum uzaklaştırıldıktan sonra siyah renkli bir çökelti oluşur. Oluşan bu çökelti öğütülüp toz haline getirildikten sonra 24-48 saat arasında kalsine edilir. Kalsine işleminden sonra tozlar öğütülüp preslenir ve yüksek sıcaklıklarda ısıl işlem uygulanarak süperiletken yapılar elde edilir.

3.4 Polimer Yöntemi

Bu yöntemde başlangıç maddelerinin sulu asetatları alınarak, Bi(CH₃COO)₃, Sr(CH₃COO)₃, Ca(CH₃COO)₃ ve Cu(CH₃COO)₃ H₂O gibi, asetik asit ve damıtılmış su içerisinde çözünmesi sağlanarak solgun mavi renkli çözelti elde edilir. Bu çözeltiye uygun miktarda sulu Polietilemin çözeltisi (PEI) eklendiğinde çözelti hemen koyu mavi rengini alır. Daha sonra bu koyu mavi çözelti döner buharlaştırıcıya alınarak başlangıç hacminin yaklaşık %10' na inecek kadar bekletilir.
Bu yoğunlaştırılmış çözelti bir kroze içerisine alınıp sıcak bir plaka üzerinde tutularak çözücünün buharlaştırılması sağlanır. Elde edilen koyu gri renkli agat havanda öğütülerek XRD ölçümleri alınabilir. Bu durumda bazı kristal fazları oluşmuş durumdadır. Oluşan bu gri yapı bir dizi kalsinasyon ve sinterleme işlemlerinden geçirilerek siyah toz halini aldıktan sonra istenilen süperiletken fazları elde edilmiş duruma gelir.



Şekil 3.1. Polimer Yönteminin şematik gösterimi

3. 5. Örneklerin Hazırlanması

 $Bi_2Sr_2Ca_{1-x}Na_xCu_2O$ örnekleri x=0.1 oranında Na katkılaması yapılarak Bi(CH₃COO)₃ (99.99%, Aldrich), Sr(CH₃COO)₂.1/2H₂O (%99.99 Johnson-Matthey), Ca(CH₃COO)₂.H₂O(%99 Aldrich), Cu(CH₃COO)₂.H₂O(%98,Aldrich) ve Na (CH₃COO)₂.H₂O (99.9 Alfa Aesar) ticari tozlarının kullanımı ile hazırlandı. Hazırlanan örnekler asetik asit ve damıtılmış su içerisinde çözülerek açık mavi bir çözelti elde edildi. Daha sonra bu çözeltiye polietilemin eklendikten sonra çözeltinin koyu mavi rengi alması sağlandı. Çözücünün ortamdan uzaklaştırılması için öncelikle dönel ısıtıcıya alındıktan sonra hava ortamında bekletilerek koyu gri toz elde edildi. Elde edilen bu toz agat havanda öğütüldükten sonra 750 °C' de 12 saat boyunca kalsinasyon ve öğütme işlemi yapılarak siyah tozlar elde edildi. Bir sonraki adımda bu tozlar agat havanda karıştırıldıktan sonra 800°C' de 12 saat boyunca kalsine edildi. Kalsine edilen tozlar agat havanda bir saat boyunca öğütüldükten sonra 6 ton basınç altında 0.86 mm kalınlığında ve 13 mm çapında tabletler haline getirildi. Hazırlanan tabletler programlanabilir " Protherm" ıfina konuldu. Fırın oda sıcaklığından 5°C/dak. hızla 800 °C ' ye kadarısıtıldıktan sonra hiç beklemeden 1°C/dak. hızla 860 °C' ye kadarısıtılıp 60 saat boyunca bu sıcaklıkta tutuldu. Daha sonra 1°C/dak. hızla 800 °C' ye kadar sğutuldu. Bu sıcaklıkta 12 saat boyunca tutulduktan sonra örnekler aniden fırından çıkarılarak soğutularak ölçümler için hazır hale geldi.



Şekil 3.2. Sinterleme işlemi

3. 4. Deneysel Ölçümler

3. 4. 1. X- Işını Difraksiyonu (Kırınımı) (XRD) Analizleri

X-ışını Difraktometresi temel olarak bir X-ışını tüpü, bir X-ışını dedektörü ve bir örnek tutucu olmak üzere üç temel bileşenden oluşur. Katot tüpünde filamanın ısıtılmasıyla üretilen elektron uygulanan yüksek voltajla hızlandırılarak bir hedef malzemeye çarptırılır. Yeterince enerji kazanan elektronlar hedef malzemenin iç yörüngelerinde elektronları uyararak üst yörüngelere geçmelerini sağlar. Bu elektronlar eski yörüngelerine dönerken karakteristik X-ışınları yayınlarlar. Yayınlanan X ışınlarının dalga boyu kullanılan hedef malzemeye bağlıdır. En çok kullanılan hedef malzeme bakırdır. Üretilen X-ışınları filtrelemeler kullanılarak monokromatik ve birbirine paralel hale getirilerek örnek üzerine yönlendirilir. Örneğin atomik örgüsü bir anlamda üç boyutlu ızgara gibi davranarak X-ışınlarının belli açılarda kırınıma uğramasına sebep olur. Yansıyan açılardan ve kırınıma uğrayan ışınların şiddetinden oluşan kırınım deseni, örneğin atomik düzlemleri arasındaki mesafe, kristal içerisinde atomların nasıl dizildiği, birim hücre boyutu, örgü parametreleri, kristalleşmenin ölçüsü gibi birçok konuda bilgi sağlar.

Çalışmalarımızda İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi bünyesindeki Rigaku RadB-DMAX-II bilgisayar kontrollü X-ışını difraktometresi kullanılmıştır. Ölçümlerin daha hassas alınabilmesi için örnekler havanda dövülerek toz haline getirilmiştir. Tozlar cam tutucuya yerleştirilerek $2<2\theta<80$ arasında, 3°/dak tarama hızında ve CuK_a (λ =1,5405Å) radyasyonu kullanılarak ölçümler alınmıştır.



Şekil 3.3. Rigaku RadB-DMAX-II bilgisayar kontrollü X-ışını difraktometresi (http://iys.inonu.edu.tr/index.php?web=ibtam&mw=2756&dil=tr).

3.4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılımlı X-ışını (EDX) Ölçümleri

Taramalı elektron mikroskobunun çalışma prensibi, uygulanan voltaj altında hızlandırılan yüksek enerjili elektronların malzeme yüzeyine çarptırılıp çeşitli sinyaller üretilmesine dayanır. Elektron-örnek etkileşiminden ortaya çıkan bu sinyaller, örneğin dış görünüşü, kimyasal kompozisyonu, tanecik boyutu, kristal yapı içerisindeki yönelimler hakkında bazı bilgiler verir. Uygulanan voltajı değiştirerek farklı enerjide elektronları örnek yüzeyine gönderebiliriz. İkincil elektronlar dediğimiz enerjisi kısmen daha düşük olan elektronlar örnek yüzeyinin derinliklerine inmeden geri yansıyan elektronlar olup örneğin topografik görüntülerin elde edilmesini sağlar. Enerjisi daha yüksek olan elektronlar örnek içerisinde daha fazla yol kat edip kırınıma uğrayarak geri yansır ve örneğin kristal yapısı ve yönelimleri hakkında bilgi verir. Uygulanan voltaj yeteri kadar yükseltilirse örneğe çarpan elektronlar örnek elektronlarının yörüngelerinden kopararak uyarılmalarını sağlayabilir. Uyarılan bu elektronlar eski yörüngelerine geri döndüklerine karakteristik X-ışınları yayınlarlar. Yani her element kendine has belirli dalga boyunda X-ışını yayınlar. Bu yayınlanan fotonların dedektörler tarafından algılanmasıyla EDX analizleri yapılabilmektedir. Böylece yapı içerisinde nokta analizi yapılarak yüzde atomik dağılımlar, haritalandırmalar yapılabilir.

Çalışmalarımızda İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi bünyesindeki LEO, EVO 40 XVP marka taramalı elektron mikroskobu ve bu sisteme monte edilmiş 125 eV' li Bruker dedektör EDX sistemi kulla**n**lmıştır.



Şekil 3.4. SEM (<u>http://iys.inonu.edu.tr/index.php?web=ibtam&dil=tr</u>).

3.4.3 Elektriksel Direnç Ölçümleri (R- T)

Elektriksel direnç ölçümleri hazırladığımız malzemelerin süperiletken geçiş sıcaklığını belirlemek için yapıldı. Bu ölçümlerde standart dört nokta yöntemi kullanılmıştır. Dış iki telden akım uygulanıp içteki teller de voltmetreye bağlıdır. Bakırdan oluşan bu ince teller gümüş boyayla örnek üzerine kontak yapılmıştır. R-T ölçümleri her örnek için 1, 3, 5, 7 ve 9 T manyetik alanlar altında alınmıştır. Ölçümlerimizde İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi bünyesindeki 9 T manyetik alan uygulayabilen Quantum Design PPMS (Physical Property of Measurement System) kullanılmıştır.



Şekil 3.5. a) PPMS' de R-T ölçümlerinde kullanlan numune tutucunun şekli b) Bir fibere yapılan bağlantıların örnek gösterimi (Resistivity Option User' s Manual, PPMS, Quantum Design, 1999).

3.4.5 Manyetik Ölçümler

Hazırladığımız malzemelerin süperiletken özelliklerinin karakterize etmek için yaptığımız diğer ölçümler manyetik alanın sıcaklıkla değişimi (M-T), ve manyetizasyonun uygulanan alana bağlı değişimidir (MH). M-T ölçümleri için malzemelerin 120K ile 5K sıcaklıkları arasında ve 50 Oe şiddetindeki manyetik alan uygulanarak gerçekleştirilmiştir. M-H ölçümlerinde 10 K, 20K ve 30 K' daki üç farkl sıcaklıklarda, uygulanan manyetik alan şiddetinin 0' dan balayarak 50 Oe/sn hızla 9T' ye kadar okmış daha sonra sıfıra düşerek zıt yönde 9T' ya okmış ve ilk yönüne doğru sıfırdan geçip 9 T' ye okarak histeris döngüsü tamamlanmıştır. Ölçümlerimizde Quantum Design PPMS' in VSM (Vibrating Sample Magnetometer) opsiyonu kullanılmıştır.



Şekil 3.6. Quantum Design PPMS sisteminin VSM ataçmanın genel görünümü (VSM Option User's Manual, PPMS, Quantum Design, 1999).

Burada; 1: Dewar, 2: Örneğin içerisinde hareket ettiği tüp ve hareketle birlikte manyetik alandaki değişimi algılayan sarım seti, 3: Lineer salınımı gerçekleştiren motor, 4: Örneğin bağlı bulunduğu çubuk, 5: Magnet seti, 6: Akı geri dönüşümünü sağlayan 8,8 kg ağırlığa sahip demir tabakalar ve yaylar, 7: Lorentz kuvvetiyle hareket eden bobin, 8: Numune pozisyonunu belirleyen optik kodlayıcı, 9: Magnet 10: Termometre, 11: Örnek boşluğu, 12: Soğutma halkası, 13: Algılayıcı sarım seti, 14: Isıtıcı ve Termometreler (Özabacı, 2013).



Şekil 3.7. PPMS (<u>www.cpfs.mpg.de</u>).

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 GİRİŞ

Bu bölümde, Bi₂Sr₂Ca_{0.9}Na_{0.1}Cu₂O_y sistemi için, 850 °C, 860 °C ve 870 °C olmak üzere üç farklı sinterleme sıcaklığında hazırlanan süperiletken malzemelerin yapısal ve fiziksel özellikleri XRD difraktogramları, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) fotoğrafları ve EDX analizleri, farklı sıcaklıklardaki M-H eğrileri, M-T eğrileri, değişen manyetik alan altında elektriksel direnç R-T ve bu verilerin kullanılmasıyla hole katsayısı, tanecikler arası çivileme enerjileri, manyetodirençlerinin analizleri doğrultusunda değerlendirilecektir. 850 °C' de sinterlenen örnek A, 860 °C' deki B ve 870°C' deki örnek C olarak isimlendirilmşitir.

4.2. Bi₂Sr₂Ca_{0.9}Na_{0.1}Cu₂O_y örneklerinin X- Işınları Difraksiyonu Sonuçları

X-ışını analizleriyle düzlemler arası mesafe, kristal yapı ya da taneciklerin yönelimleri, bilinmeyen bir malzemenin kristal yapısı ve küçük kristalleşmiş bölgelerin boyutu, şekli gibi birçok özelliği belirleyebiliriz. Bu açıdan bakıldığında hazırladığımız malzemelerin kristal yapılarının incelenmesinde X-ışını analizleri büyük bir öneme sahiptir. Şekil 4.1.' de A, B ve C numunelerinin XRD sonuçlar verilmiştir.

XRD sonuçlarına bakılırsa her üç numune için de Bi-2212 fazı baskın fazdır. Bi-2212 fazının karakteristik 2θ =5.7°, 24.8°, 27.5°, 31.1° ve 35°, de piklerine rastlanılmıştır. Ancak 850°C sinterleme sıcaklığına sahip A numunesinde Bi-2201 ve Na-içerikli safsızlık piklerine rastlanılmıştır. Örneklerin birim hücre parametreleri Çizelge 4.1.' de verilmektedir.



Şekil 4.1. A,B ve C örneklerinin XRD sonuçları, 2 n=2 fazını, 1 n=1 fazını ve * Bi₃Sr₄Cu₂O, + Na₂O₂ ve o NaO₂ safsızlık fazlarını göstermektedir.

Örnek	a (Å)	b (Å)	c (Å)
Α	5.3893	5.3893	30.3893
В	5.3577	5.3576	30.7004
С	5.4017	5.4017	30.7863

Çizelge 4.1. A,B ve C örneklerinin birim hücre parametreleri

4.2 Bi₂Sr₂Ca_{0.9}Na_{0.1}Cu₂O_y örneklerinin Elektron Mikroskobu Ölçüm Sonuçları (SEM Analizi) ve EDX Analizi Sonuçları

SEM ölçümleri sonucu malzemelerde ısıl işlemler boyunca meydana gelen çekirdeklenme, atomik yüzdeler, tanecik yapıları ve tanecik yapılar arasındaki sınırlar hakkında bilgiler edinmemizi sağlar. SEM fotoğrafları 10000, 5000, 2500 ve 1000 kez büyütülerek elde edilmiştir.



Şekil 4.2. A numunesinin SEM fotoğrafı 1



Şekil 4.3. A numunesinin SEM fotoğrafı 2



Şekil 4.4. A numunesinin SEM fotoğrafı 3



Şekil 4.5. A numunesinin SEM fotoğrafı 4



Şekil 4.6. A örneği için EDX analizinde kullanılacak noktalar

A örneğinin SEM fotoğrafına bakıldığında bazı bölgelerde tabakalı yapıların yer aldığı bazı bölgelerde de iğnemsi yapıların yer aldığı gözlenmiştir. EDX analizleri için altı nokta seçilmiştir. EDX analizlerine göre Bi-2212 fazının oluştuğu gözlenmektedir. Bi₂Sr₂Ca_{0.9}Na_{0.1}Cu₂O_y sisteminde başlangıç oranlarına bakılırsa, sodyumun Bi, Sr, Ca ve Cu içerisindeki oranı:

Na yüzde miktarı=(0.1/2+2+0.9+0.1+2)*100

=1.43

olarak bulunur. EDX analizi için seçilen noktalardaki Na oranları sırasıyla, 2.13, 1.90, 2.06, 1.94, 1.02 ve 2.38' dir. Bu alt noktadaki Na oranlarının ortalaması 1.58 olup tüm örneğe katkılanan 1.43 oranındaki Na miktarından fazladır. Ayrıca Na katkılamasın malzeme içerisinde homojen dağılım göstermediğini söyleyebiliriz.



Şekil 4.7. A örneği için seçilen 1. noktadaki EDX analizi



Şekil 4.8. A örneği için seçilen 2. noktadaki EDX analizi



Şekil 4.9. A örneği için seçilen 3. noktadaki EDX analizi



Şekil 4.10. A örneği i için seçilen 4. noktadaki EDX analizi



Şekil 4.11. A örneği için seçilen 5. noktadaki EDX analizi



Şekil 4.12. A örneği için seçilen 6. noktadaki EDX analizi



Şekil 4.13. B örneğinin SEM fotoğrafı 1



Şekil 4.14. B örneğinin SEM fotoğrafı 2



Şekil 4.15. B örneğinin SEM fotoğrafı 3



Şekil 4.16. B örneğinin SEM fotoğrafı 4

B örneğine ait SEM fotoğrafları Şekil 4.13-16.' da verilmitir. B örneğinin yer yer tabakalı yapıda olduğu gözlenmiştir. A örneğine göre B örneğin yüzey bölgerinde tabakalı yapı azalmış iğnemsi yapılar artmıştır. EDX analizleri için 5 nokta seçilmiştir. Seçilen noktalar 20,21,22,23 ve 24. nokta olarak isimlendirilmiştir.



Şekil 4.17. B örneği için EDX analizinde kullanılacak noktalar

EDX analizlerine bakıldığında Bi-2212 fazının oluştuğu gözlenmektedir. Bu durum XRD sonuçlarıyla da uyumludur. Seçilen noktalardaki Na atomik oranlarına bakıldığında sırasıyla 1.86, 2.19, 1.16, 0.87, 1.14' tür. Bu bş noktanın ortalama Na miktarı 1.444 olup tüm örneğe katılan 1.42 oranındaki Na miktarıyla uyumludur. EDX analizine göre B örneğindeki Na dağılımı, A örneğindeki gibi homojen özellik göstermediği söylenebilir.



Şekil 4.18. B örneği için seçilen 20. noktadaki EDX analizi



Şekil 4.19. B örneği için seçilen 21. noktadaki EDX analizi

Şekil 4.19.' da 21. noktam EDX analizi verilmiştir. Yüzde atomik konsantrasyonlara baktığımızda Bi,Sr ve Cu oranları birbirine yakın olup Bi-2212 fazının atomik konsantrasyonuyla uyumludur. Ca atomunun atomik konsantrasyonu da Bi, Sr ve Cu oranlarının yarısı civarındadır. Na atomunun yüzde atomik konsantrasyonu 2,19 olup Ca atomunu göre yüzde konsantrasyonu 0,119 olup 0,10 katkılama miktarından biraz fazladır.



Şekil 4.20. B örneği için seçilen 22. noktadaki EDX analizi



Şekil 4.21. B örneği için seçilen 23. noktadaki EDX analizi



Şekil 4.22. B örneği için seçilen 24. noktadaki EDX analizi



Şekil 4.23. C örneğinin SEM fotoğrafı 1



Şekil 4.24. C örneğinin SEM fotoğrafı 2



Şekil 4.25. C örneğinin SEM fotoğrafı 3



Şekil 4.26. C örneğinin SEM fotoğrafı 4



Şekil 4.27. C örneği için EDX analizinde kullanılacak noktalar



Şekil 4.28. C örneği için 7. Noktanın EDX analizi



Şekil 4.29. C örneği için 8.noktanın EDX analizi



Şekil 4.30. C örneği için 9.noktanın EDX analizi



Şekil 4.31. C örneği için 10.noktanın EDX analizi



Şekil 4.32. C örneği için EDX analizinde kullanılacak 11. ve 12. Noktalar.



Şekil 4.33. C örneği için 11.noktanın EDX analizi.



Şekil 4.34. C örneği için 12.noktanın EDX analizi.

C örneğinin SEM fotoğrafları Şekil 4.23-26.' da verilmitir. C örneğinde B örneğine göre tabakalı yapıların azaldığı gözlenmiştir. EDX analizi için 7, 8, 9, 10, 11, ve 12 noktaları seçilmiş ve bunların EDX analizleri Şekil 4.27-34.' de verilmitir. Seçilen noktalardaki Na atomunun yüzde atomik konsantrasyonlarında A ve B örneklerine göre artma gözlenmiştir. Na atomunun yüzde konsantrasyonu, 2.35, 1.92, 2.71, 3.24, 4.99 ve 1.88' dir. C örnğinin sinterleme sıcaklığının 870°C olması ve Na atomunun kaynama sıcaklığına (883 °C) yaklaşmasıyla Na atomu malzemenin yüzeyine olan difüzyonu artmış ve yüzeydeki Na konsantrasyonu artmıştır.

Sonuç olarak A,B ve C örnekleri için artan sinterleme sıcaklığıyla birlikte yapı içerisinde Na atomunun homojen dağılımı azalmış ve yüzeye doğru Na difüzyonu artmıştır. Buna bağlı olarak SEM fotoğraflarında görüldüğü üzere B ve C örneklerinin yüzeyindeki poroziteler ve iğnemsi yapılar artmıştır.

4.4 Bi₂Sr₂Ca_{0.9}Na_{0.1}Cu₂O_y örneklerinin Elektriksel Direnç Ölçümleri

Polimerizasyon tekniğiyle hazırlanan örneklerin magnetodirençlerinin sonuçları deneysel olarak elde edildi. A, B ve C örnekleri için sıfır alanda dirençsıcaklık grafikleri aşağıda sırasıyla verilmiştir. A örneği için süperiletkenliğe geçiş sıcaklığı $T_{c.onset}$ değeri yaklaşık olarak 92,40 K iken, $T_{c.offset}$ sıcaklığı 78,90 K' dir . Süperiletken hale geçiş aralığı ise $\Delta T(T_{c.onset} - T_{c.offset}) = 13,50$ K' dir. B örnği için $T_{c.onset}$ değeri yaklaşık olarak 91,44K iken, $T_{c.offset}$ sıcaklığı 78,24 K' dir. Süperiletken hale geçiş aralığı ise $\Delta T(T_{c.onset} - T_{c.offset}) = 13,20'$ dir. C örnği için $T_{c.onset}$ değeri yaklaşık olarak 91,17 K iken, $T_{c.offset}$ sıcaklığı 77,81 K' dir. Süperiletken hale geçiş aralığı ise $\Delta T(T_{c.onset} - T_{c.offset}) = 13,36'$ dir.



Şekil 4.35. A örneğine ait sıfır alanda direnç-sıcaklık eğrisi



Şekil 4.36. B örneğine ait sıfır alanda direnç-sıcaklık eğrisi



Şekil 4.37. C örneğine ait sıfır alanda direnç sıcaklık eğrisi



Şekil 4.38. A,B ve C örneğine ait sıfır alanda direnç-sıcaklık eğrileri

Şekil 4.38.' de tüm örneklerdeki elektriksel direnç-tcaklık eğrileri verilmiştir. A,B ve C örnekleri için tek bir faz geçişi gözlenmektedir. Ayrıca geçiş sıcaklıkları üzerinde bütün örnekler metalik davranış gösterir. A,B ve C örneklerinin geçiş sıcaklıkları T_c sırasıyla 83,60, 82,64 ve 81,93 K' **d**r. Tüm örnekler için süperiletken hale geçiş aralığı $\Delta T(T_{c.onset}-T_{c.offset})$ değeri birbirine yakın olup 13 K civarındadır.

Yüksek sıcaklık süperiletkenlerinde kritik geçiş sıcaklığı T_c ' yi kontrol eden anahtar parametrelerden birinin CuO₂ tabakalarındaki *p* hole konsantrasyonunun olduğu düşünülmektedir. Hole sayısını hesaplamak için aşağıda verilen formülü kullanabiliriz (Presland, 1991).

$$T_c/T_{cmax} = 1-82.6 (p-0.16)^2$$
 (4.1.)

Burada T_{cmax} değeri en yüksek T_c değeridir ve Bi-2212 fazı için 85 K' dir. *p* ise CuO₂ tabakalarında birim bakır atomu başına düşen hole sayısını göstermektedir. Bi₂Sr₂Ca_{0.9}Na_{0.1}Cu₂O_y örnekleri için hesaplanan *p* değerleri, süperiletkenliğe geçiş sıcaklığı $T_{c.onset}$ ve $T_{c.offset}$ değerleri çizelge 4.2' de verilmektedir. Dikkat edilirse taşıyıcı hol sayıları artan sinterleme sıcaklığıyla birlikte artmaktadır.

Örnek Adı	$T_{c}(K)$	$\Delta T(K)$	Hole sayısı, p
A	T _{c.onset} =92,40 K T _{c.offset} =78,90 K	13,50	0,1741
В	T _{c.onset} =91,44 K T _{c.offset} =78,24 K	13,20	0,1783
С	T _{c.onset} =91,17 K T _{c.offset} =77,81 K	13,36	0,1809

Çizelge 4.2. A, B ve C örneklerine ait $T_{c.onset}$ ve $T_{c.offset}$ değerleri ve hol sayıları.

II. Tip süperiletkenlerde H_{c1} kritik alanın üzerinde malzeme sıfır direnç özelliği göstermeye devam eder ancak malzeme içerisinde manyetik vorteks çizgileri (akı-çizgisi örgüleri) mevcuttur. Eğer malzeme içerisinde bir I akımı geçerse vortekslere Lorentz kuvveti (F_L =JxB) etki eder. Bu kuvvetten dolayı vortekslerin hareket etmesi (akı hareketi) malzeme içerisinde elektrik alan üretilmesine sebep olur. Bu durum da enerji kaybına ve dirence yol açar. Vorteks hareketini engellemek için Lorentz kuvvetini yenecek malzeme içerisinde çivileme merkezleri oluşturmak gerekir. Çivileme merkezleri malzeme içerisindeki homojen olmayan mikro yapılar, dislokasyon bölgeleri, tanecikler arası sınır bölgeleri tarafından oluşturulur. \mathbf{F}_p çivileme kuvvetini ve \mathbf{F}_L Lorentz kuvvetini göstermek üzere, $F_L < F_p$ ise akı-çizgisi örgüsü hareketsiz, $F_L > F_p$ olduğunda ise akı-çizgisi örgüsü hareket edecektir. $F_L = F_p$ anında malzeme içerisinde geçen akım yoğunluğu kritik akım yoğunluğu J_c' ye **ş**ittir.

Eğer malzeme içerisinde oluşturulan çivilemeler yeterince kuvvetliyse vorteks hareketi çok az olur ve malzeme iyi derecede süperiletkenlik özelliği gösterir. Ancak malzeme içerisinde güçlü akım geçerse her zaman için termal aktiviteli akı sürüklenmesi olur ve vorteksler çivileme merkezlerinden birinden diğerine atlayabilir. Özellikle sıcaklığın artırılıp kritik geçiş sıcaklıklarında, J<<J_c değerlerinde bile akı hareketi olur. Malzemelerin değişik manyetik alanlar altındaki direnç ölçümleri akı hareketleri hakkında önemli bilgiler sağlar. Bu çerçevede 0T, 1T, 3T, 5T, 7T ve 9T manyetik alan altında A,B ve C numunelerin direnç sıcaklıklı ölçümleri yapılmıştır.



Şekil 4.39. A örneğine ait farklı alanlardaki direnç-sıcaklık eğrileri



Şekil 4.40. B örneğine ait farklı alanlardaki direnç-sıcaklık eğrileri



Şekil 4.41. C örneğine ait farklı alanlardaki direnç-sıcaklık eğrileri

Şekil 4.39-41.' de A,B ve C örnekleri için alan altındaki direnç-sıcaklık eğrileri verilmektedir. Bütün örneklerin manyetik alan altında direnç sıcaklık eğrilerinin davranışını birbirine benzemektedir. Örneklerin dirençleri normal durumda sıcaklığın azalmasıyla lineer olarak azalması, metallik özellik gösterdiklerini belirtir. Her örnek için manyetik alanın artışıyla birlikte T_{c.onset} ve T_{c.offset} değerlerinde azalma meydana gelmiştir. Artan manyetik alanla birlikte itici Lorentz kuvveti artığı için daha fazla direnç oluşup enerji harcanması artmaktadır. Çivileme kuvveti düşük sıcaklıklarda daha güçlü olduğundan, yüksek manyetik alan değerlerinde artan itici Lorentz kuvvetini yenmek için daha düşük sıcaklıklara ihtiyaç duyulur. Bunun sonucu olarak da manyetik alanın artmasıyla sıfır direnç sıcaklığı düşük sıcaklıklara doğru kayar.



Şekil 4.42. 1T alan altında A,B ve C örneklerinin direnç-sıcaklık eğrileri



Şekil 4.43. 3T alan altında A,B ve C örneklerinin direnç-sıcaklık eğrileri


Şekil 4.44. 5T alan altında A,B ve C örneklerinin direnç-sıcaklık eğrileri



Şekil 4.45. 7T alan altında A,B ve C örneklerinin direnç-sıcaklık eğrileri



Şekil 4.46. 9T alan altında A,B ve C örneklerinin direnç-sıcaklık eğrileri

A,B ve C örneklerinin farklı manyetik alan altındaki direnç-sıcaklık grafikleri incelendiğinde, A örneğinin manyetik alan altındaki $T_{c.onset}$ ve $T_{c.offset}$ sıcaklıklarındaki kaymanın diğer örneklere göre daha az olduğu gözlenmiştir. Özel olarak 9T' da A örnği için $T_{c.onset}$ =89,80K ve $T_{c.offset}$ =43,93K, B örneği için $T_{c.onset}$ =87,85K ve $T_{c.offset}$ =42,40K, C örneği için $T_{c.onset}$ =87,77K ve $T_{c.offset}$ =41,54K ' **d**r. A,B ve C örnekleri için her manyetik alan değerindeki direnç-sıcaklık eğrilerinin karşılaştırılması Şekil 4.42-46.' da verilmştir.

Çizelge 4.3.' de A,B ve C örnekleri için farkl alanlardaki $T_{c.onset}$ ve $T_{c.offset}$ değerleri verilmektedir. Her örnek için manyetik alanın artmasıyla $T_{c.onset}$ ve $T_{c.offset}$ değerleri azalmaktadır. Bu azalmalar örneklerde süperiletken olmayan fazların ve tanecikler arasındaki porozitelerin varlığından kaynaklanan zayıf bağlar sebebiyledir. Alan örneklerin içerisine zayıf bağların olduğu sınırlardan girip süperiletkenliği olumsuz etkileyerek sıfır direnç sıcaklıklarında kayma oluşturur. Örneklerin $T_{c.onset}$

değerleri Bi-2212 fazının yapıya hakim olduğunu göstermektedir. Bu durum XRD sonuçlarıyla da uyumludur.

Örnek		0 Tesla	1 Tesla	3 Tesla	5 Tesla	7 Tesla	9 Tesla
Α	T _{c.onset}	92,06K	91,98K	91,56K	91,01K	90,32K	89,80K
	$T_{c.offset}$	78,90K	64,37K	55,31K	49,98K	46,88K	43,93K
В	T _{c.onset}	91,44K	90,89K	90,26K	89,36K	88,62K	87,85K
	T _{c.offset}	78,24K	62,80K	53,03K	48,50K	44,68K	42,40K
С	$T_{c.onset}$	91,17K	90,82K	90,03K	89,32K	88,54K	87,77K
	$T_{c.offset}$	77,81K	62,00K	52,96K	47,62K	44,59K	41,54K

Çizelge 4.3. A,B ve C örnekleri için farklı alanlardaki T_{c.onset} ve T_{c.offset} değerleri

Farklı alanlardaki magneto-direnç eğrilerinden yola çıkarak tersinmezlik alanlarının sıcaklığa bağlılığını belirleyebiliriz. Bunun için $T_{c.onset}$ ve $T_{c.offset}$ değerlerini farklı alanlar altında belirleyerek tersinmezlik grafiği elde edilir. Şekil 4.47. ve 4.48.' de A, B ve C örneklerinin T_{onset} ve $T_{c.offset}$ değerleri için tersinmezlik grafikleri verilmiştir. Bu grafiklere bakıldığında A örneğinin tersinmezlik alan çizgisi diğerlerinden daha yüksektir. Bu da A örneğindeki çivilemenin diğer örneklere göre daha iyi olduğunu gösterir.

Şekil 4.49.' da A, B ve C $T_{c.onset}$ ile $T_{c.offset}$ değerlerinin karşılaştırılması verilmiştir. Buna göre alanla birlikte $T_{c.onset}$ değerleri fazla değişmemekle birlikte $T_{c.offset}$ değerleri artan manyetik alanla birlikte düşük sıcaklıklara doğru genişlemeye başlamıştır. Bu durum uygulan manyetik alanın daha çok tanecikler arası bağlantıları etkilediğini gösterir.



Şekil 4.47. A,B ve C örneklerine ait $T_{c.onset}$ değerleri için tersinmezlik grafiği



Şekil 4.48. A,B ve C örneklerine ait T_{c.offset} değerleri için tersinmezlik grafiği



Şekil 4.49. A,B ve C örneklerine ait T_{c.onset} ile T_{c.offset} karşılaştırılması

Alan artışıyla birlikte süperiletkenlik geçiş sıcaklıklarındaki genişlemeyi Termal Aktiviteli Akı Akışı ya da kısaca TAFF modeli (Thermally Activated (Assisted) Flux Flow) ile açıklayabiliriz. Yüksek sıcaklık süperiletkenlerinde yeterli manyetik alan olduğu takdirde malzeme içerisinde geçen düşük akım durumlarında, T_{c.onset} sıcaklıklarının altında sıcaklığın düşmesiyle birlikte direnç değerlerinde eksponansiyel bir düşüş meydana gelir ve sıfır direnç sıcaklığına doğru bir genişleme meydana gelir. Bu genişleme vorteks hareketinden dolayı meydana gelen enerji harcanmasından kaynaklanmaktadır. TAFF bölgesinde direnç sıcaklık grafiği Arrhenius tipi bir denklemle verilir.

$$\rho(H,T) = \rho_0 \exp[-U(H) / k_B T]$$
 (4.3.)

Burada ρ_0 eksponansiyel faktör, k_B Boltzman sabiti ve U ise akı çivileme aktivasyon enerjisidir. U değerini, ln(ρ/ρ_0)-1/T grafiklerinin eğim değerlerini

Boltzman sabitiyle çarparak bulabiliriz. Şekil 4.50-52' de $\ln(\rho/\rho_0)$ 'ın 1/T' ye grafikleri verilmiştir.



Şekil 4.50. A örneğinin $\ln(\rho/\rho_0)$ 'ın 1/T' ye kaşılık grafiği



Şekil 4.51. B örneğinin $ln(\rho/\rho_0)$ 'ın 1/T' ye kaşılık grafiği



Şekil 4.52. C örneğinin $ln(\rho/\rho_0)$ 'ın 1/T' ye kaşılık grafiği

LnR' nin 1/T' ye kşutlık grafiklerinin eğimi Boltzman sabitiyle çarpılarak elde edilen çivileme aktivasyon enerjilerinin manyetik alana göre grafikleri A,B ve C örnekleri için Şekil 4.53-55' de verilmştir. Çivileme aktivasyon enerjileri artan manyetik alanla birlikte azaldığı görülmektedir.



Şekil 4.53. A örneği için çivileme aktivasyon enerjisi



Şekil 4.54. B örneği için çivileme aktivasyon enerjisi



Şekil 4.55. C örneği için çivileme aktivasyon enerjisi

Şekil 4.56.' da A,B ve C örnekleri için çivileme aktivasyon enerjileri verilmektedir. U değerleri 0,02 ve 0,17 eV değerleri arasında bulunmuştur. Her üç örneğin çivileme aktivasyon enerjileri birbirine yakın olmakla birlikte A örneğinin çivileme aktivasyon enerjisi diğerlerine göre biraz daha yüksek bulunmuştur. A örneğinin çivileme aktivasyon enerjisinin kısmen yüksek bulunması XRD sonuçlarında görülen Bi-2201 ve sodyum içerikli safsızlık piklerinin bulunmasına bağlanabilir. Artan sinterleme sıcaklığıyla birlikte yüzeye doğru Na difüzyonunun artması çivileme aktivasyon enerjisinin düşüren başka bir sebep olabilir.



Şekil 4.56. A, B ve C örnekleri için çivileme aktivasyon enerjileri

4.5. Bi₂Sr₂Ca_{0.9}Na_{0.1}Cu₂O_y Örneklerinin M-H ve M-T Ölçümleri

Polimer yöntemiyle üretilen $Bi_2Sr_2Ca_{0.9}Na_{0.1}Cu_2O_y$ sistemi için optimum sinterleme sıcaklığında 860°C' de ha**r**lanan B örneğinin 10 K' deki M-H ğrisi Şekil 4.57.' de verilm**ş**tir. M-H eğrilerinin davranışı histeresiz olarak adlandırılır. M-H eğrilerindeki histeresis durumu akı çivilemesi sebebiyledir. Eğer akı çivilemesi olmasa manyetik alanın ters tarafa uygulandığı zaman tersinmezlik durumu ortaya çıkmayacaktı. Ancak malzemelerdeki yapısal kusurlar ve safsızlıklar sebebiyle akı çizgilerinin özgürce hareketi kısıtlanacak ve çivilemeler oluşacaktır. Manyetik alan H_{c1} değerine doğru artarken manyetizasyon değeri negatif yönde doğrusal olarak artacaktır. Yani yüksek sıcaklık süperiletkenleri H_{c1} manyetik alan değerine kadar mükemmel diyamanyetik özellik gösteriler. H_{c1} değerinden itibaren uygulanan alan örnek içine sızmaya başladığı için manyetizasyon değeri eğrisel olarak azalmaya başlayacaktır. Manyetik alan değeri H_{c2} değerine ulaştığı anda manyetizasyon değeri sıfır olacaktır. H_{c2}' den büyük manyetik alan dğerlerinde malzemenin süperiletkenlik durumu bozulacaktır. H_{c2} değerinden itibaren uygulanan manyetik alan azaltılmaya başladığı zaman manyetizasyon pozitif yönde değişir. Alan çizgisinin geldiği yönü takip etmeyip pozitif yönde değişmesi tersinmezlik durumu olarak bilinir. Şekil 4.57.' de görüld**ğ**ü gibi manyetik alan değerinin sıfır olduğu noktada akı tuzaklanmasından dolayı kalıcı bir manyetizasyon oluşur. Akı tuzaklanmasının olması malzeme içerisinde çivileme kuvvetlerinin olduğunun bir göstergesidir. Artan sıcaklıkla birlikte çivileme kuvvetleri termal aktiviteli olduğundan azalacak, sıfır alanda akı tuzaklanması düşecektir. Şekil 4.59.' da görüldüğü gibi 20 ve 30 K' deki histeresiz **ğ**rileri 10 K' deki histeresis **ğ**risine göre daha dar olmakta ve sıfır alandaki akı tuzaklanma miktarları düşmektedir.



Şekil 4.57. 10 K' de B örnğine ait M-H eğrisi



Şekil 4.58. A örneğine ait M-H eğrisi



Şekil 4.59. B örneğine ait M-H eğrisi



Şekil 4.60. C örneğine ait M-H eğrisi



Şekil 4.61. A, B ve C örneklerine ait 10 K' deki M-H ğrileri



Şekil 4.62. A, B ve C örneklerine ait 20 K' deki M-H ğrileri



Şekil 4.63. A, B ve C örneklerine ait 30 K' deki M-H ğrileri

Şekil 4.58.-60' da A, B ve C örneklerinin M-H grafikleri verilmştir. Sıfır alandaki manyetizasyon değerleri incelendiğinde, B ve C örneğinin manyetizasyon değeri hemen hemen eşit, A örneğinin manyetizasyon değeri B ve C' ye göre biraz daha yüksek olduğu görülmektedir. Sıfır alandaki manyetizasyon değerleri örneklerin akı tuzaklama miktarlarının bir ölçüsüdür. Akı tuzaklama malzemelerdeki çivileme kuvvetlerinin büyüklüğüne bağlıdır. Buna göre A örneğinin çivileme kuvvetlerinin B ve C' ye göre biraz daha yüksek oldğunu söyleyebiliriz. Bu sonuç, alan altındaki R-T ölçümlerinden elde edilen çivileme aktivasyon enerjisiyle uyumludur. 10, 20 ve 30 K sıcaklıklarında her üç örneğin M-H grafiklerinin karşılaştırılması Şekil 4.61.-63.' de verilmştir. Grafikler incelendiğinde A örneğinin çivileme aktivasyon enerjisinin yüksek olmasına bağlı olarak A örneğinin tersinmezlik çizgisi diğer örneklere göre daha yüksek bulunmuştur.



Şekil 4.64. A, B ve C örneklerine M-T eğrileri

A,B ve C örneğine ait M-T eğrileri Şekil 4.64.' da gösterilmitir. Manyetizasyonun sıcaklık bağımlılığı 50 Oe dış alan altında sıfır alan soğutmalı olarak 0-100 K sıcaklık aralığında ölçülmüştür. Şekil incelendiğinde A örneğinin manyetizasyon değerleri B ve C' ye göre daha yüksek bulunmıştur.

Direnç-Sıcaklık (R-T) ölçümleri sonucu elde edilen süperiletkenliğe geçiş sıcaklığı, malzemenin bütününden ziyade yüzey özelliklerine bağlı olarak değiştiği için, (M-T) ölçümlerinden elde edilen geçiş sıcaklığına göre daha yüksek olabilir. Ancak M-T ölçümlerinden elde edilen süperiletkenliğe geçiş sıcaklığı malzemenin bütününe bağlı bir sıcaklık değeri olup daha güvenilirdir. A, B ve C örneklerinin süperiletkenliğe geçiş sıcaklıkları sırasıyla 87.26, 85.89 ve 85.78 K' dir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1 SONUÇLAR

BSCCO sisteminde polimerizasyon yöntemiyle $Bi_2Sr_2Ca_{1-x}Na_xCu_2O_y$ örneklerine x=0,1 oranında Na katkılaması yapılarak oda sıcaklığından 5°C/dak. hızla 800 °C ' ye kadarısıtıldıktan sonra hiç beklemeden 1°C/dak. hızla 860 °C' ye kadar ısıtılıp 60 saat boyunca bu sıcaklıkta tutuldu. Daha sonra 1°C/dak. hızla 800 °C' ye kadar sğutuldu. Bu sıcaklıkta 12 saat boyunca tutulduktan sonra örnekler aniden fırından çıkartıldı. Aynı yöntem 850 °C ve 870 °C sinterleme sıcaklığında 60 saat bekletilerek malzemeler hazırlandı. Daha sonra hazırlanan süperiletken örneklerin analizi için 0T, 1T, 3T, 5T, 7T ve 9T alan altında direnç sıcaklık ölçümleri, XRD desenleri, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ölçümleri ve çivileme aktivasyon enerjileri hesapları yapıldı.

XRD sonuçlarına göre her üç numune için de Bi-2212 fazı baskın fazdır. Bi-2212 fazının karakteristik 2θ =5.7°, 24.8°, 27.5°, 31.1° ve 35° de piklerine rastlanılmıştır. Ancak 850°C sinterleme sıcaklığına sahip A numunesinde Bi-2201 ve Bi₃Sr₄Cu₂O, Na₂O₂ ve NaO₂ safsızlık piklerine rastlanılmıştır.

SEM analizi, meydana gelen çekirdeklenme, atomik yüzdeler, tanecik yapıları ve tanecik yapılar arasındaki sınırlar hakkında bazı bilgiler elde etmek için yapıldı. EDX analizlerine bakıldığında her üç örnek için de Bi-2212 fazının oluştuğu gözlenmektedir. EDX analizine göre A,B ve C örnekleri için artan sinterleme sıcaklığıyla birlikte yapı içerisinde Na atomunun homojen dağılımı azalmış ve yüzeye doğru Na difüzyonu artmıştır.

 $Bi_2Sr_2Ca_{0,9}Na_{0,1}Cu_2O_y$ kompozisyonuna ait örneklerde dört-nokta yöntemi kullanılarak direnç ölçümleri yapıldı. OT alan altındaki direnç sıcaklık ölçümlerine bakıldığında 850 °C sinterleme sıcaklığına sahip A örneğinin 860 °C sinterleme sıcaklığına sahip B ve 870 °C sinterleme sıcaklığına sahip C örneklerine göre daha yüksek T_{c.onset} ve T_{c.offset} değerlerine sahip olduğu bulunmuştur.

Her örnek için 0T, 1T, 3T, 5T, 7T ve 9T manyetik alanlarda özdirenç-sıcaklık ölçümleri yapılmıştır. Tüm örneklerde artan manyetik alan değerleri ile birlikte

 $T_{c.onset}$ ve $T_{c.offset}$ değerlerinde azalma meydana gelmiştir. Alan değeri artıkça magnetik momentler alan yönünde yönelmeye çalışacak ve maddenin iç alanın artışıyla birlikte malzemelerin süperiletkenlik davranışı olumsuz etkilenecektir. Manyetik alanın artması Lorentz kuvvetinin artmasına sebep olacak ve vorteks hareketlerinin artması malzeme içerisinde enerji kaybına ve direnç artışına sebep olacaktır. Bu durum her örnek için $T_{c.onset}$ değerlerinin artışıyla gözlenmiştir.

Farklı alanlardaki magneto-direnç eğrilerinden yola çıkarak tersinmezlik alanlarının sıcaklığa bağlılığını belirleyebiliriz. Bunun için $T_{c.onset}$ ve $T_{c.offset}$ değerlerini farklı alanlar altında belirleyerek tersinmezlik grafiği elde edilir. Tüm örneklerin $T_{c.onset}$ ve $T_{c.offset}$ değerleri için elde tersinmezlik grafikleri birbirine yakın olmakla birlikte A örneğinin tersinmezlik alan çizgileri diğer örneklerden yüksektir.

Alan artışıyla birlikte süperiletkenlik geçiş sıcaklıklarındaki genişleme TAFF modeli ile açıklandı. Buna göre Yüksek sıcaklık süperiletkenlerinde yeterli manyetik alan olduğu takdirde malzeme içerisinde geçen düşük akım durumlarında, T_{c.onset} sıcaklıklarının altında sıcaklığın düşmesiyle birlikte direnç değerlerinde eksponansiyel bir düşüş meydana gelir ve sıfır direnç sıcaklığına doğru bir genişleme meydana gelir. TAFF bölgesinde direnç sıcaklık grafiği Arrhenius tipi bir denklemle verilir. Çivileme aktivasyon enerjisi, Arrhenius eşitliğini kullanarak ln(p/ p0)-1/T grafiklerinin eğim değerlerini Boltzman sabitiyle çarpmak suretiyle bulundu. 0,02 ve 0,17 eV değerleri arasında bulunan her üç örneğin çivileme aktivasyon enerjileri birbirine yakın olmakla birlikte A örneğinin çivileme aktivasyon enerjisi diğerlerine göre biraz daha yüksek bulunmuştur.

5.2. Öneriler

Polimer yöntemiyle üretilen Bi₂Sr₂Ca_{0,9}Na_{0,1}Cu₂O_y XRD, SEM, EDX analizleri yapıldı. Bu örneklerin daha yüksek çözme gücüne sahip olmasıyla kristal yapı hakkında daha ayrıntılı bilgi alınması sebebiyle Geçirmeli Elektron Analizi (TEM) yapılabilir.

Bu çalışmada farklı sinterleme sıcaklıklarında hazırlanan örneklerin çivileme aktivasyon enerjileri hesaplandı. Aynı sinterleme sıcaklığında ancak farklı Na konsantrasyonlarında aktivasyon enerjileri hesaplanabilir. Çalışılan sıcaklık 850 °C' nin üzerinde oldğu ve sodyumun kaynama sıcaklığına yakın olduğu için üretilen malzemelerin DTA ve TGA ölçümleri yapılabilir.

KAYNAKLAR

ABRIKOSOV, A. A., 1957, Zh. Eksp. i Teor. Fiz., 32.

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

- 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.
- BARDEEN, J., COOPER, L. N., ve SCHRIEFFER, J. R., 1957. Phys. Rev. 108 1175.
- BEAN, C.P. 1962. R. Mod. Phys. 36, 31 (1964).
- 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., TAKASHIGE M., MULLER, K.A., 1987 Europhysc. Lett. 3.,379
- BRANDT, H.E., High-Temperature Superconductivity, 1991. pp 437-435.
- BUCKEL, W., KLEINER, R.,2004. Superconductivity. 2nd Edition. Wiley-VchVerlag. Weinheim, Germany.
- BUZEA, C., YAMASHITA, T., 2001.Supercond. Sci. Technol. 14: R115-R146
- CHEN, G. F., LI, Z., WU, D., LI, G., HU, W. Z., DONG, Z., ZHENG, P., LUO, J. L., WANG, N. L., 2008, Phys. Rev. Lett. 100 247002.
- CHEVREL, R., ROSSEL C., SERGENT, M., 1980, J.Less-Common Met. 72 31.
- CHU, C. W., GAO, L., CHEN, F., HUANG, Z. J., MENG, R. L., XUE, Y.Y., 1994, Nature 355, 323-325.
- FOSSEIM, K., SUDBO, A.,2004. Superconductivity Physics and Applications. John Wiley & Sons Ltd. England.
- FRÖHLICH, H., 1950. Phys. Rev. 79, 845.

- GARNIER, V., CAILLARD, R., SOTELO, A., DESGARDIN, G., 1999. Physica C 319, 197-208.
- GARNIER, V., CAILLARD, R., DESGARDIN, G., 2000. Journal of EuropeanCeramic Society 21, 1139-1142
- GAU, L., XUE, Y. Y., CHEN, F., XIONG, Q., MENG, R. L., RAMIREZ, D., CHU,C. V., EGGERT, J. H., and MAO, H.K., 1994. Physical Review B. Volume 50, Issue 6, Page(s) 4260-4263.

GENCER, A., 2009. Süperiletkenlik Kış Okulu Ders Notları.

GINZBURG V.L., LANDAU L. Zh. Eksp. Teor. Fiz.20, 1064 (1950).

GÜNDOĞMUŞ, H., 2013. Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi.

http://www.superconductors.org/ (Erişim tarihi: 11 Mart 2013)

http://tr.wikipedia.org/wiki/Sodyum (Erişim tarihi: 6 Mart 2013)

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

JOSEPHSON, B.D., 1962. Phys. Letters, 1251

- KAMIHARA, Y., HIRAMATSU, H., HIRANO, M., KAWAMURA, R., YANAGI, H., KAMIYA, T., HOSONO, H. 2006. J., Am.Chem.Soc. 128 10012.
- KAMIHARA, Y., WATANABE, HIRANO, M.,HOSONO, H., 2008. J., Am.Chem.Soc. 130 3296.
- KAYA, C., 2012. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi.
- LONDON, F., LONDON H. "The Electromagnetic Equations of the Supraconductor" Proc. Roy. Soc. A149,1935.
- MAEDA, A., HASE, M., TSUKADA, I., NODA, K., TAKEBAYASHİ, S., UCHİNOKURA, K., 1989, Phsical Review B Volume 41, Number 10.

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

MAJEWSKI, P., SOTELO, A., SZILLAT, H., KAESCHE, S., ALDINGER, F. 1996. Physica C 275 (1997) 47-51.

MAXWELL, E., 1950 Phys. Rev. 79, 845.

MAROUCHKINE, A., 2004. Room-Temperature Superconductivity, First Edition, Cambridge International Science Publishing, Cambridge, UK.

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

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

MITCHEL, C W., et al phys. B68.421(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.
- NANE, O., 2013. Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi.
- OMAR, M. A., 1993. Elementary Solid State Physics, Revised Printing, Addison-Wesley Publishing Company.
- ONNES, H. K., 1911. LeIden Comm. 120b, 122b, 124c.
- ÖZABACI, M., 2013. Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi.
- ÖZKURT, B., ÖZÇELİK, B., 2009. Journal of Low Temperature Physics, Vol. 156:22-29
- ÖZKURT, B., 2013. J Mater Sci: Mater Electron (2013) 24:2426–2431.
- PALTSRA, T. T. M., 1988. Physical Review Letters, Volume 61, Number 14.
- PARKİN, S.P., LEE, V. Y., ENGLER, E. M., NAZZAL, A. I., HUANG, T. C., GORMAN, G., SAVOY, R., BEYERS, R., 1988. Phys. Rev. Lett. 60, 1657.
- PRESLAND, M.R., TALLON, J. L., BUCKLEY, R. G., LIU, R. S., FLOEER, N. E., 1991. Physica C 176 (1991) 95.
- PUTILIN, S. N., ANTIPOV, E. V., CHMAISSEM, O. & MAREZIO, M., 1993. Nature 362, 226-228
- REN, Z. A., LU, W., YANG, J., YI, W., SHEN, X. L., LI, Z.C., CHE, C., DONG, X.L., SUN, L.L., ZHOU, F., ZHAO, Z.X., 2008. Chin. Phys. Lett. 25,6 2215.
- REN, Z. A., YANG, J.,LU, W.,YI, W., CHE, C., DONG, X. L., SUN, L.L.,ZHAO, Z.X., 2008. Mater. Res. Innovat. 12 1
- RUIZ, M.T., DE LA FUENTE, G.F., BADIA, A., BLASCO, J., CASTRO,M.,SOTELO, A,LARREA, A., LERA, F., RILLO, C., NAVARRO, R., 1993. J. Mater. Res., Vol. 8, No. 6, Jun 1993.
- SAXENA, A. K., 2010. High-Temperature Superconductors, First Edition, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- SCHILLING, A., CANTONI, M., GUO, J. D. & OTT, H. R., 1993. Nature**363**, 56 58 (06 May 1993).
- SHARMA, D., KUMAR, R., AWANA, V.P.S., 2012 Solid State Communications, 152, 941-946.

SHEAHEN, T.P.,2002. Introduction to High-Temperature Superconductivity. KluwerAcademic Publishers.

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

SLEIGHT, A. W., 1975. et al, Solid State Commun. 17 (1975) 27

SOTELO, A., LARREA, A., LERA, F., RILLO, C., NAVARRO, R., 1993. J. Mater. Res., Vol. 8, No. 6.

- SOTELO, A., DE LA FUENTE, G.F., LERA, F., BELTRÁN, D., SAPIÑA, 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., DÍEZ, J.C., ANGUREL, L.A., DE LA FUENTE, G.F. 2005. Journal of the European Ceramic Society 25 (2005) 2947-2950.
- SOTELO, A., SZILLAT, H., MAJEWSKI, P., ALDINGER, F. 1997. Supercond. Sci. Technol. 10 (1997) 717-720.
- STEWART, G. R., 1984 Rev. Mod. Phys. 58, 755

SUVARNA, A. M., SUNANDANA, C.S. 1995. Phsica C 254, 355-358

- TAKAHASHI, H., IGAWA, K., ARII, K., KAMIHARA, Y., HIRANO, M., HOSONO, H. 2008. Nature, Volume 453, Issue 7193, pp. 376-378 (2008).
- TANAKA, Y., HASEBE, T., YANAGİYA, T. and MAEDA, H., 1991. Japan. J. Appl. Phys. 31.
- TARASCON, M. J., ve LE PAGE, Y., 1988. Phys. Rev. B 37, 1988. Phys. Rev. B 38.
- TINKHAM, M., 1993. Introduction to Superconductivity, Second Edition. McGraw-Hill, New York.

- WATANABE, T., YANAGI, T., KAMIYA, T., KAMIHARA, Y., HIRAMATSU, H., HIRANO, M., HOSONO, H., 2007. Inorg.Chem. 46: 7719.
- WU, M. K., 1987. "Superconductivity at 93 K in a New Mixed-Phase Y-Ba-Cu-OCompound System at Ambient Pressure." Physical Review Letters58, 908.

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

- YAZICI, D., ERDEM, M., OZCELIK, B., 2011. J. Supercond. Nov. Magn. DOI 10.1007/s10948-011-1331-1.
- YAZICI, D., 2010. Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi.

ZENITANI, Y., AKIMITSU, J. 2002. JSAP International.

ÖZGEÇMİŞ

5 Mart 1984 Malatya' da dğdu. 2010 yılında Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü' nden mezun olduktan sonraİnonü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde Fizik Ana Bilim Dalı' nda yüksek lisans ğitimine başladı. 2011 yılında Çukurova Üniversitesi' nde arştırma görevlisi olarak çalışmaya başladı. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde Fizik Ana Bilim Dalı' nda yüksek lisans eğitimini sürdürmektedir.