ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

Ahmet EKİCİBİL

BSCCO SÜPERİLETKENLERİNE YAPILAN KATKILARIN YAPISAL VE FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNE ETKİLERİ

FİZİK ANABİLİM DALI

ADANA, 2005

ÖZ

DOKTORA TEZİ

BSCCO SÜPERİLETKENLERİNE YAPILAN KATKILARIN YAPISAL VE FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNE ETKİLERİ

Ahmet EKİCİBİL

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANABİLİM DALI

Danışman : Prof.Dr. Bekir ÖZÇELİK

Yıl: 2005, Sayfa 147

Jüri Prof.Dr .Bekir ÖZÇELİK
Prof.Dr. Kerim KIYMAÇ
Prof.Dr. Emirullah MEHMETOV
Prof.Dr. Osman SERİNDAĞ
Doç.Dr. H.İbrahim ADIGÜZEL

Bu çalışmanın amacı, geleneksel cam-seramik yöntemiyle üretilen BSCCO süperiletken sistemine yapılan Sm ve Gd katkısının yapısal, elektriksel ve magnetik özelliklerini incelemektir. Bunun için, çalışmanın ilk kısmında BSCCO yüksek sıcaklık süperiletkenlerinin mikro yapısı ve fiziksel özellikleri incelendi. Magnetik özelliklerin sonuçlarını açıklamak için bazı teoriler ele alındı. Tezin diğer kısmında BSCCO süperiletkenlerin SEM, R-T, M-H, dM/dH, histeresis, H_c, T_c ve M_r sonuçlarından faydalanılarak ısıl işlemler sırasında oluşan mikro yapısal, fiziksel ve süperiletkenlik özelliklerdeki değişiklikler analiz edildi. Sonuçlar BSCCO sistemine Sm ve Gd katkılanmasının süperiletkenlik özellikleri olumsuz etkilediğini gösterdi. Ayrıca, Sm ve Gd katkılı örneklerin sonuçları birbiriyle karşılaştırıldı.

Anahtar Kelimeler: BSCCO, XRD, SEM, Dinamik Duygunluk, Kritik Akım Yoğunluğu

ABSTRACT
PhD THESIS

THE EFFECTS OF DOPING ON THE STRUCTURAL AND PHYSICAL PROPERTIES IN THE BSCCO SUPERCONDUCTORS

Ahmet EKİCİBİL

DEPARTMENT OF PHYSICS
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
UNIVERSITY OF CUKUROVA
Supervisor : Prof.Dr.Bekir ÖZÇELİK
Year: 2005, Pages: 147
Jury: Prof.Dr.Bekir ÖZÇELİK
Prof.Dr.Kerim KIYMAÇ
Prof.Dr. Emirullah MEHMETOV
Prof.Dr. Osman SERİNDAĞ
Assoc.Prof.H.İbrahim ADIGÜZEL

The purpose of this work is to investigate the structural, electrical and magnetic properties of Sm and Gd doped of BSCCO superconductor system fabricated by using the conventional glass-ceramic method. For this reason, in first part of this work; the microstructural and physical properties of high temperature superconductos, BSSCCO have been summarized. In order to explain the origin of the magnetic properties some theories proposed are reviewed. In other part of this thesis, the magnetic, physical, structural properties and phase transition of the BSCCO superconductors have been surveyed. Microstructural, physical and superconducting changes occured during the heat treatments have been analysed by using Differantial Scanning Calorimetry (DSC), X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), and Resistivity Measurements (R-T). The Closed Cycle VSM (Vibrating Sample Magnetometer) has been used for the magnetic measurements, like M-H, dM/dH, hysteresis loops, H_c, J_c and M_r. The results indicated that the superconducting properties of samples were slightly degraded when Sm and Gd were added into BSCCO system. Finally, the results of the Sm and Gd doped samples compared

Key Words: BSCCO, XRD, SEM, Dynamics Susceptibilities, Critical Current Density

TEŞEKKÜR

Bilimde uzmanlık, yani; doktora çalışması oldukça uzun zaman alan ve emek isteyen bir süreçtir. Bu sürecin esas aktörü çalışmayı yapan kişi olmakla birlikte, bu zaman zarfında diğer kişilerde oldukça önemli bir rol alabilmektedir. Doktora çalışmalarım süresince tez konumla ilgili olarak özellikle deneysel imkanlar yaratma çabası ve tüm bilimsel ve diğer katkılarından dolayı danışmanım Prof. Dr. Bekir ÖZÇELİK'e teşekkürlerimi sunarım. Yine, Doktora eğitimim boyunca bizleri yönlendiren ve deneysel çalışmalarımın bir kısmını yaptığım VSM laboratuvarının kurulması aşamasındaki özverili gayretlerinden dolayı grubumuzun lideri Prof. Dr. Kerim KIYMAÇ'a teşekkür ederim. Doktora eğitimim süresince temel bilgilerdeki katkılarından dolayı Prof.Dr.Emirullah MEHMETOV'a teşekkür ederim. Doktora çalışmalarımızı birlikte yürüttüğümüz, acı-tatlı anılarla dolu olarak yaşadığımız bu dönemdeki kader arkadaşım Yrd. Doç. Dr. Atilla COŞKUN'a sonsuz teşekkürler. Yine çalışmalarım sırasında uzakta olmalarına rağmen çalışmalarımla ilgili olarak danıştığım her konu da yardımcı olan ve Amerika'da bulunduğum zaman içerisinde çalışma konum hakkında dersler aldığım ve deneysel sonuçların yorumlanması konusunda bilgi sahibi olmamı sağlayan Pittsburgh Üniversitesi öğretim üyesi ve aynı zamanda Amerika Kristaloğrafi Birliği (ACA) Başkanı Prof.Dr.Brian CRAVEN ile yine aynı üniversiteden Prof. Dr.Charles LAKE'e teşekkür ederim. Doktora çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen Malatya Üniversitesi Fizik Bölümü öğretim üyeleri Prof. Dr. Eyüphan YAKINCI ve Doç. Dr. İbrahim ADIGÜZEL ile Dr. M. Ali AKSAN'a, Ankara Nükleer Araştırma Merkez'inde görevli başkan Dr. Erdal TAN ve araştırmacılar Dr. Erhan AKSU, Haluk KORALAY, Şükrü ÇAVDAR ve Dr. Nurcan ÇALINLI'ya, Kırıkkale Üniversitesi Fizik Bölümünden Dr.Mustafa YILMAZLAR'a teşekkür ederim. Ayrıca Ç.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü personeline teşekkür ederim.

Dostlarım; Arş. Gör. Deniz SUNAR ve Arş. Gör. Salim ÇERÇİ hep yanımda olduğunuz ve beni hiç yalnız bırakmadığınız için teşekkürler. Her zaman desteğini gördüğüm Arş.Gör.Eda ÇETİNÖRGÜ ve Arş.Gör.Berdan ÖZKURT'a teşekkür ederim. Sevgili Didar DOBUR teşekkürler. Annem Melahat EKİCİBİL, ablam ve eşi Taciser-Mahir İZBAL ve ablam Nazan EKİCİBİL sizlere de sonsuz teşekkürler.

Ve melek yüzlüm İlker KEFE iyiki varsın.

İÇİNDEKİLER **Sayfa No:**

ÖZ.....I
ABSTRACT.....II
TEŞEKKÜR.....III
İÇİNDEKİLER.....IV
ÇİZELGELER DİZİNİ.....VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....IX
1. GİRİŞ.....1
1.1 Yüksek Sıcaklık Süperiletkenleri.....9
1.2 Yüksek T_c Süperiletkenliğin Mekanizması.....12
1.3 Özdirenç ve Magnetik Duygunluk.....13
1.4 Yüksek Sıcaklık Süperiletkenlerin Magnetik Özellikleri.....14
1.4.1. Tanecik Yapılı Yüksek Sıcaklık Süperiletkenleri……..……..15
1.4.2. Zayıf Bağlar…….....16
1.4.3. Kritik Durum Modelleri……17
1.4.4. Bean Modeli……..18
1.4.5. Akı Dinamikleri……19
1.4.6. AC Duygunluk……..20
1.4.7.Faz Dışı Bileşen χ''_1 de Tepenin Yorumlanması……...22
1.4.8.Yüksek Mertebeden Harmoniklerin Yorumlanması……..23
1.5 Süperiletkenlerde Kritik Akım Yoğunluğu.....25
1.6 Camların Oluşumu ve Yapısı …….....26
1.7 Camların Kristalleşmesi….....28
1.7.1 Homojen Çekirdeklenme…….....29
1.7.2. Heterojen Çekirdeklenme……..……..……..29
1.8 Kristal Büyütme 30
1.9 Cam-Seramik Yüksek Sıcaklık Süperiletkenleri….....31
1.10. Yüksek Sıcaklık Süperiletkenlerin Kristal Yapıları 31
1.10.1 $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+y}$ Sisteminin Kristal Yapısı…….31
1.11 Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O Camlarda Süperiletkenlik Faz Oluşumu …….....34

1.11.1 Cam Oluşumu……34
1.12 Yüksek T_c Fazlarının Oluşumu……35
1.12.1 İlk Kristalleşme (2201 Fazının Oluşumu)……..35
1.12.2 (2212) Fazının Oluşumu…… 36
1.12.3 (2223) Fazının Oluşumu…… 37
1.13 Kristalleşmenin ve Faz Oluşumunun Kinetiği.....39
1.14 Bi – Tabanlı Camların Termal Kararlılığı…….....43
1.14.1 Termal (Isısal) Kararlılık ve Faz Ayrımı……43
1.15 Bi-Tabanlı Camların Bazı Fiziksel Özellikleri….....45
1.16 Bakır İyonlarının (Cu(I), Cu(II)) Bi-Sr-Ca-Cu-O Camların ve Süperiletken Cam Seramiklerin Özelliklerine Etkileri …….....50
1.16.1 Cu(II)/ΣCu Oranının Erime Sıcaklığına Bağlılığı.....50
1.16.2 Cu(II)/ΣCu Oranının Cam Oluşumu ve Cam Özelliklerine Etkisi….52
1.16.2.1 Termal Analiz……..……53
1.17. Cu(II)/ΣCu Oranının Kristalleşme Davranışlarına ve Cam-Seramiklerin Süperiletkenlik Özelliklerine Etkileri.....56
1.17.1. Cu(II)/ΣCu Oranının Süperiletkenlik Özelliklerine Etkisi……58
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....66
3. MATERYAL VE METOD.....79
3.1 Giriş…….....80
3.2 Katıhal Tepkime Yöntemi.....80
3.3 Örneklerin Hazırlaması.....80
3.3.1a.$Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{1.97}Sm_{0.03}Cu_3O_{12}$Bileşiğinin Hazırlanması……..80
3.3.1b. $Bi_{1.7}Pb_{0.3-x}Gd_xSr_2Ca_2Cu_3O_{12}$ (x=0.0; 0.010; 0.050; 0.075; 0.1) Bileşiğinin Hazırlanması……...81
3.3.2. Toz Karışımın Kalsinasyonu……..….81
3.3.3. Tabletlerin Sinterlenmesi……82
3.4 Deneysel Ölçümler…….....83
3.4.1 X-Işını Difraksiyon Analizi…….....83
3.4.2 Diferansiyel Termal Analiz.……83
3.4.3. Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC)…….85

3.4.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)……..…86
3.4.5. Elektriksel Direnç Ölçümleri…….....86
3.4.6. Titreşen Örnek Magnetometresi (VSM)…….87
4. BULGULAR VE TARTIŞMA...:.....88
4.1. Giriş…….....88
4.2 Elektriksel Direnç Ölçüm Sonuçları.....88
4.3 Elektron Mikroskobu Ölçüm Sonuçları (SEM Analizi).....92
4.4 X ışınları Difraksiyonu Sonuçları……..……95
4.5 DC Manyetik Ölçümleri…..……..……..101
4.6. $Bi_{1.7}Pb_{0.3-x}Gd_xSr_2Ca_3Cu_4O_{12}$ Örneğinin Elektriksel Direnç Ölçüm Sonuçları…….114
4.7. $Bi_{1.7}Pb_{0.3-x}Gd_xSr_2Ca_3Cu_4O_{12}$ X-Işınları Difraksiyon Ölçüm Sonuçları…..116
4.8. $Bi_{1.7}Pb_{0.3-x}Gd_xSr_2Ca_3Cu_4O_{12}$ Elektron Mikroskobu Ölçüm Sonuçları (SEM Analizi)……117
4.9. $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{2-x}RE_xCu_3O_{10+y}$ Bileşiğine Yapılan Sm ve Gd Katkılarının Magnetik Özelliklere Etkilerinin Karşılaştırılması……120
4.9.1 M-H Eğrilerinin Karşılaştırılması ……120
4.9.2. dM/dH Eğrilerinin Karşılaştırılması……122
4.9.3. Histeresis Eğrilerinin Karşılaştırılması …….. 124
4.9.4. Kritik Alan H_c'nin Karşılaştırılması…….128
4.9.5. Kritik Akım Yoğunluğu J_c'nin Karşılaştırılması……..130
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....116
5.1 Sonuçlar……...…116
5.1.1. R-T Ölçüm Sonuçları…..…….116
5.1.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi Sonuçları……..117
5.1.3. . X-ışınları Difraksiyonu Analizi Sonuçları……118
5.1.4. D.C. Magnetik Ölçüm Sonuçları…….122
5.1.5. $Bi_{1.7}Pb_{0.3-x}Gd_xSr_2Ca_3Cu_4O_{12}$ Örneğine Yapılan Gd Katkısının Sonuçları ve Sm Katkısıyla Karşılaştırılması ……..140

5.2 Öneriler……..……..…….140
KAYNAKLAR.....143
ÖZGEÇMİŞ.....147

ÇİZELGELER DİZİNİ **SAYFA**

Çizelge 1.1 Değişik erime şartlarında hazırlanmış $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ camındaki bakır iyonlarının değerlikleri sonuçları……..51

Çizelge 4.1 120, 170 ve 220 saat sinterlenmiş $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{1.97}Sm_{0.03}Cu_3O_{12}$ örneklerin $T_{c.onset}$ ve $T_{c.offset}$ geçiş sıcaklıkları…….……..…89

Çizelge 4.2 120, 170 ve 220 saat sinterlenmiş $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{1.97}Sm_{0.03}Cu_3O_{12}$ örneklerin $T_{c.onset}$ ve $T_{c.offset}$ geçiş sıcaklıkları…….91

Çizelge 4.3 Farklı sıcaklık değerlerinde Sm ve Gd katkılı örnekler için dM/dH değerleri ……..…….……..123

ŞEKİLLER DİZİNİ **SAYFA**

Şekil 1.1. Normal bir metalin mutlak sıcaklıkta sonlu özdirenç eğrisi ve bir süperiletken için kritik T_c sıcaklıkta sıfıra düşüşü gösteren, T sıcaklığına göre ρ özdirencinin grafiği…….....2

Şekil 1.2. Şematik bir dışarı atılma gösterimi. Üst tarafta Meissner olayı gösterilmektedir.....3

Şekil 1.3. Kritik B_c alanının sıcaklıkla değişimi…….....4

Şekil 1.4 $HoBa_2Cu_3O_7$ için magnetizasyon ve özdirenç eğrisi.....13

Şekil 1.5 Kristalli malzemelerle camsı malzemelerin özgül hacimde değişme göstererek katılaşması. T_e kristalli malzemenin erime sıcaklığıdır…….....27

Şekil 1.6 BSCCO sisteminin kristal yapıları a) n=1 fazını b) n=2 fazını c) n=3 fazını göstermektedir….....32

Şekil 1.7 $Bi_{1.84}Pb_{0.34}Sr_{1.91}Ca_{2.03}Cu_{3.06}O_y$ sistemi için DSC (Differential Scanning Calorimetry) grafiği (Wong-Ng ve ark., 1992)……...36

Şekil 1.8 400, 550, 770, 820, 860 ve 870 ° C sinterleme sıcaklıklarında $Bi_{1.84}Pb_{0.34}Sr_{1.91}Ca_{2.03}Cu_{3.06}O_y$ sistemi için XRD grafiği…….……38

Şekil 1.9 $Bi_{1.84}Pb_{0.34}Sr_{1.91}Ca_{2.03}Cu_{3.06}O_y$ örneğine ait özdirenç eğrileri a) 0.5, 2, 6.5 saat için ve b) 24, 48, 76 saat için……...……..41

Şekil 1.10 $Bi_{1.84}Pb_{0.34}Sr_{1.91}Ca_{2.03}Cu_{3.06}O_y$ örneğine ait SEM fotoğrafları. a) 0.5 saat için (2201 fazı baskın), b) 6.5 saat için (2212 fazı baskın), c) 24 saat için (2212 ve 2223 fazı baskın), d) 88 saat için (2223 fazı baskın), e) 192 saat için (2223 ve 2212 fazı baskın)……..….42

Şekil 1.11 $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ camın DTA eğrisi (ısıtma oranı 10 ° K/dk)……..…43

Şekil 1.12 $R(Cu^+)=Cu^+/Cu^{2+}$'nin bir fonksiyonu olarak $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ camlarda T_g ve kristalleşme pik sıcaklıklarının, T_p değerleri.……..…44

Şekil 1.13 $R(Cu^+)$=0.70-0.75 olan $Bi_4Sr_3Ca_3Cu_xO_y$ cam gruplarına ait DTA eğrisi……45

Şekil 1.14 $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ camının bakır valans durumunun, yoğunluk üzerine etkisi……46

Şekil 1.15 Aktivasyon enerjisi E_a'nın, $R(Cu^+)$'e bağımlılığı……..…..47

Şekil 1.16 $Bi_4Sr_3Ca_3Cu_xO_y$ camların (x=4-9) elektriksel iletkenliğinin sıcaklık bağımlılığının $R(Cu^+)$=0.7 civarında gösterimi……..48
Şekil 1.17 $Bi_4Sr_3Ca_3Cu_xO_y$ camı için Cu içeriğinin bir fonksiyonu olarak W'nin değişimi……...……...…49
Şekil 1.18 $Bi_4Sr_3Ca_3Cu_6O_y$ camlarının aktivasyon enerjilerinin farklı $R(Cu^+)$ değerleriyle değişimi…….....….50
Şekil 1.19 1000 ° C'den 1250 ° C'ye kadar olan sıcaklıklarda eritilmiş $Bi_{2.2}Sr_2CaCu_2O_x$ örneklerin, toz yöntemiyle elde edilmiş X-ışını kırınım desenleri…….…….52
Şekil 1.20 1200 ° C'de eritilerek üretilmiş $Bi_{2.2}Sr_2CaCu_2O_x$ camının tipik TGA ve DTA eğrileri ……..…….……54
Şekil 1.21 Değişik sıcaklıklarda eritilmiş örneğin DTA eğrisi……..55
Şekil 1.22 Örneklerin değişik T_m değerlerinde (a) ve beş saat boyunca 500 ° C' de sinterlenmesinden sonra (b), elde edilmiş XRD desenleri……..……..……56
Şekil 1.23 1100 ° C (örnek A) ve 1200 ° C'de (örnek B) eritilmiş örneklerin sinterlendikten sonra yüzeylerinin X-ışınları kırınım desenleri……57
Şekil 1.24 1100 ° C'den 1400 ° C'ye kadar olan sıcaklıklarda eriyiklerin soğutulmasından, $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ camlarının aynı ısısal işlemlerden (800 ° C'de 50 saat) geçirilmesiyle elde edilmiş örneklerin elektriksel özdirenç-sıcaklık eğrileri…….59
Şekil 1.25 Frekansın 1000 Hz olduğu ve manyetik alanın 0.25 Oe'den 1 Oe'ye kadar değiştiği ortamda 800 ° C'de 50 saat sinterlenme sonucu elde edilen örnek A'nın ac kompleks (χ'; gerçel kısım, χ''; sanal kısım) duygunluğun sıcaklığa bağlılığı……..……..60
Şekil 1.26 Manyetik alanın 1 Oe değeri için 800 ° C'de 50 saat sinterlenme sonucu elde edilen örneklerin ac-duygunluklarının sıcaklığa bağlılığı....61
Şekil 1.27 T_c'nin ve süperiletken $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+y}$ cam-seramiklerdeki oksijen içeriğinin (y) erime sıcaklıklarına bağlılıkları…….63

Şekil 1.28 820 ° C'de ısıl işlemlere tabi tutulmuş örneklerin erime sıcaklıklarının, (a) T_c'nin ve (b) oksijen içeriğinin (y) değişimine bağlılıklarının eritme sıcaklıkları T_m ile birlikte gösterimi…….64

Şekil 3.1 Bir camın diferansiyel termal analiz eğrisi……...…...84

Şekil 3.2 Model 7304 elektromagnet LakeShore VSM sistemi……...…...86

Şekil 4.1 Katkısız $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_2Cu_3O_{12}$ örneğine ait R-T eğrisi……...…..88

Şekil 4.2a. 120 saat sinterlenmiş $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{1.97}Sm_{0.03}Cu_3O_{12}$ süperiletken örneğine ait direnç-sıcaklık eğrisi…….……...90

Şekil 4.2b. 170 saat sinterlenmiş $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{1.97}Sm_{0.03}Cu_3O_{12}$ süperiletken örneğine ait direnç-sıcaklık eğrisi…….……...90

Şekil 4.2c. 220 saat sinterlenmiş $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{1.97}Sm_{0.03}Cu_3O_{12}$ süperiletken örneğine ait direnç-sıcaklık eğrisi…….…….……..91

Şekil 4.3a. Katkısız $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_2Cu_3O_{12}$ örneğine ait SEM fotoğrafı……94

Şekil 4.3b Katkılı $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{1.97}Sm_{0.03}Cu_3O_{12}$ örneğine ait SEM fotoğrafı….94

Şekil 4.4a. 120 saat ısıl işlem görmüş katkısız $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_2Cu_3O_{12}$ süperiletken örneğine ait XRD……95

Şekil 4.4b. 170 saat ısıl işlem görmüş katkısız $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_2Cu_3O_{12}$ süperiletken örneğine ait XRD……..……..96

Şekil 4.4c. 220 saat ısıl işlem görmüş katkısız $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_2Cu_3O_{12}$ süperiletken örneğine ait XRD……...….96

Şekil 4.5 860 ° C'de $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_2Cu_3O_{12}$ kompozisyonun, sinterleme süresinin fonksiyonu olarak, yüksek sıcaklık (2223) ve düşük sıcaklık (2212) fazlarınındeğişimi……..…….…..98

Şekil 4.6a. 860 ° C'de 120 saat ısıl işlem gören katkılı $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{1.97}Sm_{0.03}Cu_3O_{12}$ örneğine ait, $5^\circ \le 2\theta \le 60^\circ$ aralığında elde edilen X-ışınları kırınım deseni……100

Şekil 4.6b. 860 ° C'de 170 saat ısıl işlem gören katkılı $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{1.97}Sm_{0.03}Cu_3O_{12}$ örneğine ait, $5^\circ \le 2\theta \le 60^\circ$ aralığında eldeedilen X-ışınları kırınım deseni. *, $Ca_7Sr_7Cu_{24}O_{41}$ safsızlık fazı……..100

Şekil 4.6c. 860 ° C'de 220 saat ısıl işlem gören katkılı $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{1.97}Sm_{0.03}Cu_3O_{12}$ örneğine ait, $5^\circ \le 2\theta \le 60^\circ$ aralığında elde edilen X-ışınları kırınım deseni. *, $Sr_8Cu_{13}O_{22}$ ve #, $CaSrCu_3O_x$ safsızlık fazları, +, Cu iyonu……...101

Şekil 4.7 8, 15 ve 30 ° K sıcaklıklarda C örneğine ait uygulanan magnetik alana karşı mıknatıslanma eğrileri……102

Şekil 4.8 45, 60 ve 75 ° K sıcaklıklarda C örneğine ait uygulanan magnetik alana karşı mıknatıslanma eğrileri……..…103

Şekil 4.9a. $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{1.97}Sm_{0.03}Cu_3O_{12}$ süperiletken örneğine ait 8 ° K sıcaklıkta dinamik duygunluk, dM/dH eğrisi……104

Şekil 4.9b. $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{1.97}Sm_{0.03}Cu_3O_{12}$ süperiletken örneğine ait 15 ° K sıcaklıkta dinamik duygunluk, dM/dH eğrisi……..…104

Şekil 4.9c. $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{1.97}Sm_{0.03}Cu_3O_{12}$ süperiletken örneğine ait 30 ° K sıcaklıkta dinamik duygunluk, dM/dH eğrisi…..……..….105

Şekil 4.9d. $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{1.97}Sm_{0.03}Cu_3O_{12}$ süperiletken örneğine ait 45 ° K sıcaklıkta dinamik duygunluk, dM/dH eğrisi……..105

Şekil 4.9e. $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{1.97}Sm_{0.03}Cu_3O_{12}$ süperiletken örneğine ait 60 ° K sıcaklıkta dinamik duygunluk, dM/dH eğrisi……106

Şekil 4.9f. $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{1.97}Sm_{0.03}Cu_3O_{12}$ süperiletken örneğine ait 75 ° K sıcaklıkta dinamik duygunluk, dM/dH eğrisi…….……106

Şekil 4.10a. $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{1.97}Sm_{0.03}Cu_3O_{12}$ süperiletken örneğine ait 8 ° K sıcaklıkta elde edilen histeresiz eğrisi……..107

Şekil 4.10b. $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{1.97}Sm_{0.03}Cu_3O_{12}$ süperiletken örneğine ait 15 ° K sıcaklıkta elde edilen histeresiz eğrisi……...108

Şekil 4.10c. $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{1.97}Sm_{0.03}Cu_3O_{12}$ süperiletken örneğine ait 30 ° K sıcaklıkta elde edilen histeresiz eğrisi……...108

Şekil 4.10d. $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{1.97}Sm_{0.03}Cu_3O_{12}$ süperiletken örneğine ait 45 ° K sıcaklıkta elde edilen histeresiz eğrisi……109

Şekil 4.10e. $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{1.97}Sm_{0.03}Cu_3O_{12}$ süperiletken örneğine ait 60 ° K sıcaklıkta elde edilen histeresiz eğrisi……109

Şekil 4.10f. $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{1.97}Sm_{0.03}Cu_3O_{12}$ süperiletken örneğine ait 75 ° K sıcaklıkta elde edilen histeresiz eğrisi……...……110
Şekil 4.11 $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{1.97}Sm_{0.03}Cu_3O_{12}$ sistemi için kritik akım yoğunluğunun sıcaklıkla değişim eğrisi……111
Şekil 4.12 $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{1.97}Sm_{0.03}Cu_3O_{12}$ sistemi için kritik akım yoğunluğunun farklı sabit sıcaklıklardaki alanla değişim eğrileri değişim eğrisi…….112
Şekil 4.13 $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{1.97}Sm_{0.03}Cu_3O_{12}$ sistemi için kalıcı mıknatıslanma M_r'nin farklı sabit sıcaklıklarla değişim eğrisi……..113
Şekil 4.14 120 saat sinterlenmiş $Bi_{1.7}Pb_{0.3-x}Gd_xSr_2Ca_3Cu_4O_{12}$ süperiletken Örneğine aitdirenç-sıcaklık eğrisi……...115
Şekil 4.15 120 saat ısıl işlem görmüş $Bi_{1.7}Pb_{0.3-x}Gd_xSr_2Ca_3Cu_4O_{12}$ süperiletken örneğine ait XRD (x=0.01, 0.05, 0.075, 0.10)□, (2223); *, (2212); o, (SrCaCuO)…… ……..……...……116
Şekil 4.16a. Katkılı $Bi_{1.7}Pb_{0.3-x}Gd_xSr_2Ca_3Cu_4O_{12}$ örneğine ait SEM fotoğrafı (x=0.01)……118
Şekil 4.16b. Katkılı $Bi_{1.7}Pb_{0.3-x}Gd_xSr_2Ca_3Cu_4O_{12}$ örneğine ait SEM fotoğrafı (x=0.05)…… ……. ……...……118
Şekil 4.16c. Katkılı $Bi_{1.7}Pb_{0.3-x}Gd_xSr_2Ca_3Cu_4O_{12}$ örneğine ait SEM fotoğrafı x=0.75)……. ……119
Şekil 4.16d. Katkılı $Bi_{1.7}Pb_{0.3-x}Gd_xSr_2Ca_3Cu_4O_{12}$ örneğine ait SEM fotoğrafı (x=0.10)…… ……...……119
Şekil 4.17.a. 15, 30 ve 45 ° K sıcaklıklarda Sm ve Gd katkılı örneklere ait uygulanan magnetik alana karşı mıknatıslanma eğrileri…...……..121
Şekil 4.17b. 60 ve 75 ° K sıcaklıklarda Sm ve Gd katkılı örneklere ait uygulanan magnetik alana karşı mıknatıslanma eğrileri……...……122
Şekil 4.18a. 15 ve 30 ° K sıcaklıklarda Sm ve Gd katkılı örneklere ait uygulanan magnetik alana karşı dM/dH eğrileri…….....……123
Şekil 4.18b 45 ve 60 ° K sıcaklıklarda Sm ve Gd katkılı örneklere ait uygulanan magnetik alana karşı dM/dH eğrileri……...……124
Şekil 4.19a. Sm ve Gd katkılı süperiletken örneklerine ait 15 ve 30

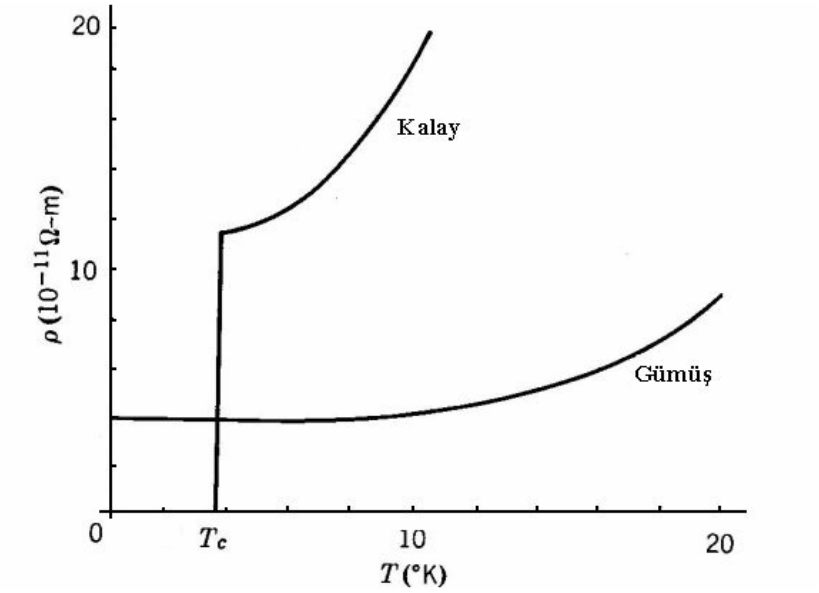
° K sıcaklıklardaki elde edilen histeresis eğrileri…….....…....125
Şekil 4.19b. Sm ve Gd katkılı süperiletken örneklerine ait 45 ° K sıcaklıklardaki elde edilen histeresis eğrileri……..…….. 126
Şekil 4.19c. Sm ve Gd katkılı süperiletken örneklerine ait 60 ° K sıcaklıklardaki elde edilen histeresis eğrileri…….……...127
Şekil 4.19d. Sm ve Gd katkılı süperiletken örneklerine ait 75 ° K sıcaklıklardaki elde edilen histeresis eğrileri……..……..128
Şekil 4.20. Sm ve Gd katkılı örnekler için H_c değerlerinin sıcaklıkla değişimleri……..…….….129
Şekil 4.21 Sm ve Gd katkılı örnekler için kritik akım yoğunluğunun sıcaklıkla değişimi……..…..….130
Şekil 5.1 $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{1.97}Sm_{0.03}Cu_3O_{12}$ kompozisyonuna ait farklı sinterleme sıcaklıkları için R-T eğrileri……....117
Şekil 5.2 Katkısız $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_2Cu_3O_{12}$ kompozisyonuna ait 120, 170 ve 220 sinterleme sürelerine sahip malzemelerin XRD grafikleri…….120
Şekil 5.3 Katkılı $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{1.97}Sm_{0.03}Cu_3O_{12}$ kompozisyonuna ait 120, 170 ve 220 sinterleme sürelerine sahip malzemelerin XRD grafikleri…..…121
Şekil 5.4a. $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{1.97}Sm_{0.03}Cu_3O_{12}$ süperiletken örneğine ait 8,15 ve 30 ° K sıcaklıkta elde edilen histeresiz eğrisi…….124
Şekil 5.4b. $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{1.97}Sm_{0.03}Cu_3O_{12}$ süperiletken örneğine ait 45, 60 ve 75 ° K sıcaklıkta elde edilen histeresiz eğrisi……124

1. GİRİŞ

Metallerin yüksek ısısal ve elektriksel iletkenliklerinin metal içindeki elektronların hareketine bağlı olduğu, elektronun bulunuşundan hemen sonra anlaşılmıştır. Metalik iletkenliğin klasik teorileri, bu elektronları, metal içinde örgü kusurları ile çarpışan bağımsız bir parçacıklar gazı olarak açıkladı. Elektriksel ve ısısal iletkenliğin birçok deneysel sonuçları, klasik kinetik teori metodları kullanılarak açıklanabildi. Elektronların dalga özelliği ve dışarlama ilkesinin hesaba katılması ancak kuantum mekaniği ile birlikte sağlandı. Önceleri açıklanamayan bir çok olay, o zaman açıklığa kavuştu. Örneğin, serbest elektronlar için Fermi dağılımını kullanma gereği, katıların özgül ısılarına olan elektronik katkının anlaşılmasına yol açtı. Dalga düşüncelerinin diğer uygulaması, enerji düzeylerinin kuantizasyonuna ve katıların band teorisine yol açtı ki bu durum normal katılarda gözlenen iletkenliklerin sebebini büyük oranda açıkladı. Serbest-elektron model yaklaşımı, elektronların birbirleriyle ve örgü iyonlarıyla etkileşmelerindeki değişimlerinin bir ortalamasını buldu ve normal koşullar altında elektron akışına direncin sebebini açıkladı. Bununla birlikte, bu bağımsız parçacık modelinin başarısızlığı süperiletkenliği açıklamaktan yoksun oluşudur. Bu olayın anlaşılması için katılarda elektron ve iyonların ortak davranışının veya çok cisim etkisi denilen etkilerin hesaba katılması gerekmektedir.

Görüldüğü gibi, bir katının elektriksel özdirencine bir çok etkenin katkısı vardır. Elektronlar, kusursuz bir örgüye kıyasla, bir kristalde bulunan yapısal kusur veya kirlilik değişimlerinden dolayı saçılırlar. Ayrıca, normal modlardaki örgü iyonlarının katıda hareket eden ses dalgalarına benzer bir olayı meydana getiren ve fonon olarak adlandırılan örgü titreşimleri vardır. Sıcaklık arttıkça, örgüde daha çok fonon oluşmakta bunun sonucunda da, iletim elektronlarını saçan ve daha fazla dirence sebep olan bir elektron-fonon etkileşmesi oluşmaktadır. Bu yüzden, sıcaklık azaldıkça katının elektriksel direnci azalmalıdır. Ancak, kristal kusurlarından dolayı mutlak sıfır civarında bile bir artık direnç beklenir. Bu nedenle, bazı katıların elektriksel direncinin yeterince düşük sıcaklıklarda tamamen yok olması, olağanüstü gibi görünmektedir.

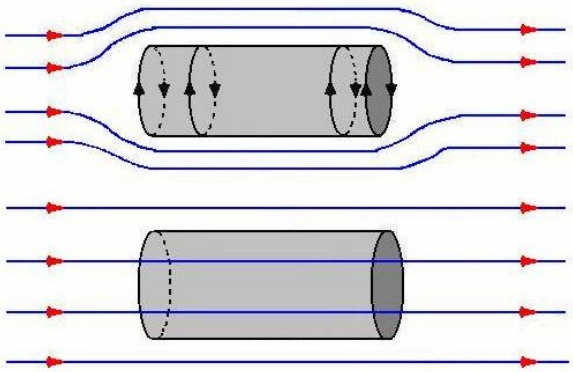
1911'de Heike Kammerling Onnes, katı civanın T_c kritik sıcaklık denilen belirli bir sıcaklığın altında soğutulduğunda elektriksel direncinin ölçülemeyecek kadar küçük bir değere düştüğünü buldu (Onnes, 1911). Sıcaklık T_c=4.2 ° K'nin altına düşerken, civa normal durumdan süperiletken bir duruma geçer. O zamandan beri 23 ° K'e kadar yüksek kritik sıcaklıkların altında diğer birçok element, bileşikler ve alaşımlar süperiletken olarak bilinmektedir. Fakat, bütün maddeler süperiletken değildir. Şekil 1.1 süperiletken kalay ve süperiletken olmayan gümüş için çok düşük sıcaklıklarda özdirencin sıcaklıkla değişimini göstermektedir. Bir süperiletkende akımlar, ölçülebilir bir azalma olmaksızın senelerce öyle kalabilir.



Şekil 1.1. Normal bir metalin mutlak sıcaklıkta sonlu özdirenç eğrisi ve bir süperiletken için kritik T_c sıcaklıkta sıfıra düşüşü gösteren, T sıcaklığına göre ρ özdirencinin grafiği

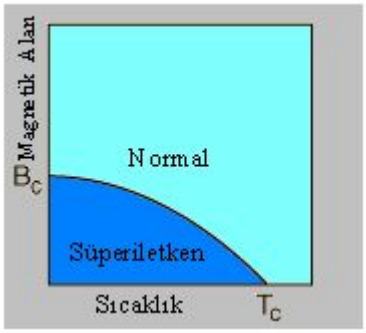
1933' de Meissner ve Oschenfeld süperiletken bir maddenin, bir magnetik alan etkisinde kritik sıcaklığının altında soğutulurken, iç kısmındaki tüm magnetik akıyı dışarı attığını buldular (Meissner ve Ochsenfeld, 1933). Eğer alan, madde kritik sıcaklığının altına soğutulduktan sonra uygulanırsa, magnetik akı süperiletkenden dışarı atılır. Bu yüzden bir süperiletken tam bir diamagnet gibi davranır. Meissner olayının her ikisi de Şekil 1.2' de gösterilmektedir. Lenz yasasına göre, magnetik akı bir devre içinde değiştiği zaman, akıdaki değişime karşı koyacak yönde bir indirgenmiş akım meydana gelir. Diamagnetik bir atomdaki yörüngesel elektronlar

dönme hareketlerini, dıştan uygulanan magnetik alana karşı koyacak bir net magnetik moment oluşturmak üzere düzenlerler. Bunu şu şekilde açıklayabiliriz; bir dış magnetik alan bir süperiletkenin içine nüfuz edemez, çünkü; hareketleri bir atomdaki gibi engellenmemiş olan süperiletkendeki iletim elektronları hareketlerini, karşı koyan bir magnetik alan oluşturacak şekilde ayarlarlar. Bu durumda bütün süperiletken, tek bir diamagnetik atom gibi davranır. Böylece, süperiletkenlerin iki ana özelliği, yani magnetik akının dışlanması ve akım akışına direncin bulunmayışı birbiriyle ilişkilidir. Dış magnetik alan uygulandığında akı dışlamasını sürdürmek için, kalıcı (dirençsiz) bir akımın olması zorunludur.



Şekil 1.2. Şematik bir dışarı atılma gösterimi.Üst tarafta Meissner olayı gösterilmektedir

Eğer dış alan kritik H_c denilen belirli bir değerin üzerine artırılırsa, metalin süperiletkenliğinin kalmadığı ve normal hale geldiği görülmektedir. Belirli bir metal için bu kritik alanın değeri Şekil 1.3' te kurşun için gösterildiği gibi sıcaklığa bağlıdır. Dış magnetik alan artarken buna bağlı olarak kritik sıcaklık, $H>H_c$ ($0^\circ K$) oluncaya kadar düşer. Bu metal için hiç bir sıcaklıkta süperiletkenlik yoktur. Bunu şöyle anlayabiliriz; T_c' nin altında bir sıcaklıkta bir magnetik alan uygulandığını varsayalım. Süperiletken, bu alanı Meissner olayı nedeniyle dışarıda bırakacaktır. Magnetik alandaki enerji azalması, süperiletken akımı oluşturan elektronların artan enerjisi olarak ortaya çıkar. Dış magnetik alanın şiddeti artarken süperiletken tarafından kazanılmış enerji de artar. Alanın kritik H_c, değerinde süperiletken durumun enerjisi normal durumun enerjisinden daha fazla olur, böylece materyal normal hale gelir.



Şekil 1.3. Kritik B_c alanının sıcaklıkla değişimi

1950' de yapılan deneyler, aynı elementin farklı izotoplarından oluşmuş kristalin kritik sıcaklığının izotopik kütleye bağlı olduğunu açıkladığı zaman, süperiletkenlik olayında örgü titreşiminin oynadığı önemli rol kanıtlanmış oldu. M, katının ortalama izotopik kütlesi olup, $M^{1/2}T_c = \text{sabit}$ ile verilen bu bağımlılığa izotop etkisi denir. Bu bağıntı, örgü titreşimleri olmadığında ($M \to \infty$ olduğunda) kritik sıcaklığın sıfıra gideceğini (böylece süperiletkenlik yok) göstermektedir. Örgü titreşimlerinin önemi, süperiletkenlik olayından elektron-fonon etkileşmesinin sorumlu olduğu bir durumu önermektedir. Katının serbest parçacık modelinde, ihmal edilen bu elektron-fonon ve elektron-elektron etkileşmelerini artık bir tarafa bırakamayız. 1957'de Bardeen, Cooper ve Schrieffer, bu etkileşmeleri de içine alan BCS teorisi olarakta bilinen ayrıntılı bir mikroskopik teori ileri sürdüler (Barden,Cooper ve Schrieffer, 1957). BCS teorisinin öngörüleri deneysel sonuçlarla mükemmel bir uyum içindedir. Şimdi bu teorinin nitel bir modelini inceleyelim.

Örgüdeki bitişik iyonların yakınından geçen katı içindeki elektron bu iyonları, iyonların bir süre birlikte hareket etmelerini sağlayacak ve her birine momentum kazandıracak bir dizi Coulomb etkileşmeleri ile etkiyebilir. Örgünün esnek özelliklerinden dolayı bu artırılmış pozitif yük yoğunluğu bölgesi, örgü içinde momentum taşıyan bir dalga gibi yayılacaktır. Yani, elektron, fonon salmaktadır. Fononun taşıdığı momentum, fonon saldığı zaman momentumu değişen elektron tarafından sağlanır. Eğer daha sonra ikinci bir elektron hareket eden artmış pozitif yük yoğunluğu bölgesinden geçerse çekici bir Coulomb etkileşmesi görecek ve dolayısıyla hareket eden bölgenin taşıdığı bütün momentumu soğurabilecektir. Yani ikinci elektron birinci elektron tarafından sağlanan momentumu yutmak suretiyle

fononu yutabilir. Net etki, iki elektronun birbirleriyle bir miktar momentum değiş tokuşu yapması ve böylece birbirleriyle etkileşmesidir. Her ne kadar etkileşme, fononu bir araç olarak içeren iki basamaklı bir olay ise de, kesinlikle iki elektron arasında bir etkileşmedir. Ayrıca bu, çekici bir etkileşmedir. Çünkü, basamaklardan herhangi birinde görülen elektron; çekici Coulomb etkileşmelerine katılmıştır. BCS teorisi, fonon değiş tokuş dizisinden ileri gelen iki elektron arasındaki çekim kuvvetinin, belirli koşullarda, yüklerin Coulomb etkileşmesinden (perdelenmiş) dolayı doğrudan aralarında meydana gelen itme kuvvetini biraz aşabileceğini göstermektedir. O zaman elektronlar birbirlerine zayıfça bağlı kalacak ve Cooper çifti denilen çifti oluşturacaklardır. Süperiletkenlikten Cooper çiftlerinin sorumlu oldukları düşünülmektedir.

Süperiletkenliğe izin verecek kadar çok sayıda Cooper çiftler oluşması için şu koşullar gereklidir; (1) Örgüdeki keyfi ısısal fonon sayısını azaltmak için sıcaklığın düşük tutulması ki bu durum süperiletkenlikle ilgili düzenli olayları engelleyecektir . (2) Elektron ile fonon arasındaki etkileşmenin kuvvetli olması, öyle ki, iletim elektronlarının, ısısal örgü titreşimleriyle zayıfça etkileşmesinden dolayı, oda sıcaklığında kısmen düşük bir dirence sahip olan madde, düşük sıcaklıklarda süperiletken olamayacaktır. (3) Fermi enerjisinin hemen altında yer alan durumlardaki elektron sayısının büyük olması, ki bunlar enerjik olarak Cooper çiftlerini oluşturabilen elektronlardır. (4) İki elektronun anti-paralel spine sahip olmaları, bu durumda uzay özfonksiyonu ad-değiş tokuşuna göre simetrik olacaktır ki, bu da elektronların bir çift oluşturacak kadar birbirlerine yakın olmaları demektir . (5) Dışardan uygulanan elektrik alan olmadığında, çiftin iki elektronunun eşit büyüklükte ama ters yönde lineer momentuma sahip olmaları, bu durum çift oluşumundaki maksimum elektron sayısı katılımını kolaylaştırır.

Cooper çiftleri zayıfça bağlı olduklarından sürekli parçalanırlar ve sonra genellikle farklı eşlerle olmak üzere yeniden oluşurlar. Yine zayıfça bağlı oldukları için sayıca fazladırlar. Bir çiftin iki elektronu arasındaki uzaklığın 10^{-4} $\mathring{A}$ mertebesin de olduğu bilinmektedir. Bu yüzden çiftin elektronları tarafından tutulan bölgede çiftleşme olayına katılmak isteyen daha bir çok elektron vardır. Eğer elektronlar böyle oluşturulabilirse, sistem son derece sıkı bağlı ve daha kararlı olacaktır.

Uygulanan elektrik alan olmadığında sistem, her çiftin toplam lineer momentumunu sıfıra eşit tutarak bunu başarır. Çiftin oluşması tartışması, her çiftin toplam momentumunun sabit olduğunu göstermektedir. Çünkü, iki elektron arasındaki fonon değiş tokuşu sonucu çiftin toplam momentumunun korunması gerekir. Eğer bütün çiftler aynı sabit toplam momentuma sahip olurlarsa, o zaman eski çiftlerin parçalanması ve yeni çiftlerin oluşması olayları haliyle engellenemeyecektir. Çünkü herhangi bir çift, fonon değiş tokuşuyla başka bir çiftle değiştirilebilecektir ve böylece maksimum sayıda çift ortaya çıkacaktır. Verdiğimiz nitel argüman nedeniyle bu sonuç akla yatkındır. Çiftlerin hepsi aynı toplam momentuma sahip oldukları zaman çift oluşumunu betimleyen dalga fonksiyonları aynı fazda ve yapıcı bir şekilde birleşirler. Çift oluşumu için büyük bir olasılığa yol açtıklarını gösteren BCS teorisinin nicel hesaplarıyla bu durum, tamamen somut bir temele oturtulmaktadır. Uygulanan elektrik alan olmadığı zaman simetri özellikleri açıkça çiftin toplam momentumunun ortak değerinin sıfır olmasını zorunlu kılar. Her çiftin elektronunun neden böyle koşullarda eşit büyüklükte ama ters yönde lineer momentumlara sahip oldukları görülür. Ayrıca, sistemin temel durumunun son derece düzenli olduğu da anlaşılır. Çünkü, örgüdeki bütün çiftlerin kütle merkezlerinin hareketi tamamen aynıdır. Bu düzen, sadece çift tarafından tutulan bölgede değil, bütün örgüde sürmektedir. Çünkü, çiftlerin sayısı çoktur ve bu yüzden çok sayıda üst üste gelme vardır. Düzenlilik üst üste gelen bitişik bölgelerden kaynaklanmaktadır.

Dış elektrik alan uygulandığı zaman, iki elektron yüküne sahip parçacıklar gibi davranan çiftler bu alanın etkisi altında örgü içinde hareket ederler. Fakat bunu, sayılarını maksimumda tutacağı için düzenin korunması sürecek şekilde yaparlar. Böylece çiftler bütün kütle merkezleri aynı momentuma sahip olacak şekilde hareket etmek suretiyle akım taşırlar. Her çiftin hareketi kalanların hepsinin hareketine kenetlenmektedir ve bu yüzden hiç biri düşük sıcaklık direncine sebep olan örgü kusurlarından gelişigüzel saçılmalara karışamaz. Bu nedenle sistem süperiletkendir.

BCS teorisine göre, mutlak sıfır sıcaklıkta bir Cooper çiftinin bağlanma enerjisi yaklaşık $3k_BT$' dir. Sıcaklık yükseldikçe bağlanma enerjisi azalır ve sıcaklık kritik T_c sıcaklığına eşit olduğunda sıfıra gider. T_c' nin üzerinde Cooper çifti bağlı değildir.

Biri, E_F Fermi enerjisinin hemen altındaki tek parçacık durumlarında olan iki elektron için, bir Cooper çifti oluşturarak E_F' nin hemen üzerindeki boş durumlara geçebilmek enerjik olarak daha elverişlidir. Elektronları üsteki tek parçacık durumlarına koymak için gereken enerji, oluşturdukları Cooper çiftinin bağlanma enerjisinden daha fazladır. Böylece, bir süperiletkenin sıfır sıcaklık Fermi dağılımı Fermi enerjisi altında k_BT_c mertebesinde bir aralık içindeki elektronların bu durumları terk edeceği ve Fermi enerjisi üzerinde çiftler oluşturacakları aynı aralık içindeki durumlara girecekleri anlamında kararsızdır. Sonuç, bir süperiletkenin doldurulmuş durumlarının T=0 dağılımının normal bir iletken için bir $T=T_c$ dağılımı gibi bir şey olmasıdır. Elektronların serbestçe çiftler oluşturabilmeleri için neden E_F üzerinde olmaları gerektiğinin sebebi, çok sayıda doldurulmamış durumların sadece E_F üzerinde bulunması ve bir çiftin iki elektronu için birinin fonon yaymak ve diğerinin yutmak suretiyle momentumlarını değiştirdikten sonra girecekleri doldurulmamış hazır durumlar olması zorunluluğudur.

Her ne kadar T=0' da bir süperiletkendeki her elektron için tek parçacık durumlarının hemen hemen sürekli bir dağılımı var ise de, sistemin mümkün durumlarının dağılımı herhangi bir şey olabilir. Sistem söz konusu olduğu sürece kendi süperiletken temel durumu vardır ve E_g genişlikteki enerji aralığında artık hiçbir durum yoktur ve bu aralık üzerindeki durumlar kümesi de süperiletken değildir. E_g aralık genişliği Cooper çiftinin bağlanma enerjisine eşittir. Böyle bir aralığın bulunmasının sebebi şudur; eğer E_F yi çevreleyen $\approx k_BT_c$ genişlikteki bölgede sistemin tek parçacık durumundaki tek bir elektronu bir kaynaktan enerji alırsa, böylece bu durumdan enerji bakımından çok az farklı diğer bir tek parçacık durumuna geçiş yapar. O zaman üyesi bulunduğu çift parçalanacak ve çiftin bağlanma enerjisi sistem içinde kaybolacaktır. Bu yüzden kaynağın, E_F' ye yakın bir elektronun enerjik olarak en yakın duruma geçiş yapmadan önce çiftin bağlanma enerjisine eşit bir enerjiyi karşılaması gerekmektedir. Çift içinde olmamasına rağmen E_F' nin oldukça altında bir elektronu uyarmak için daha da fazla enerji gerektirir. Çünkü, E_F' ye yakın durumlar zaten doldurulmuştur. Bu yüzden sistemin kendi enerji aralığının genişliği olan temel durum tarafından kabul edilebilecek minimum enerji, Cooper çiftinin bağlanma enerjisidir. Aralığın tepesinde başlayan durumlar

süperiletken değildir. Çünkü, sistem bu durumlar içinde çiftlerin parçalanmasına yetecek kadar enerjiye sahiptir. T=0' da aralık genişliği $E_g \approx 3k_BT_c$' dir. Fakat sıcaklık arttıkça bu genişlik daralır ve artık çiftlerin bağlı olmadıkları $T=T_c$' de sıfır olur. T_c' nin altındaki sıcaklıklarda süperiletken temel durum, bütün elektronların ve iyonların hareketleri birbirlerine çok uygun olduğu geniş bir kuantum durumuna karşı gelmektedir. Sistemi, süperiletken olmayan üstteki duruma uyarmak için E_g aralık enerjisi gereklidir ki bu mevcut termal enerjiden çok daha fazladır. Örneğin, $T=T_c$ de termal enerji $k_BT=0.1k_BT_c$ iken enerji aralığının değeri $E_g \approx 3k_BT_c$ dir.

Bir süperiletkendeki yasaklanmış aralığın genişliği ve kuantum durumlarının yoğunluğu bir tünel kavşağının akım-voltaj özelliğinden tayin edilebilir. Böyle kavşaklarda ince bir oksit tabaka, normal ile süperiletken metali ayırır. Elektronlar uygulanan voltaj yardımıyla, iletken olmayan oksit tabakanın temsil ettiği engelde tünelleşirler. 1962'de Josephson, eğer kavşağın her iki tarafındaki metaller süperiletken ise voltaj uygulanmadığı zaman dc akımın akabileceğini öngördü (Josephson, 1962). Eğer az bir voltaj (birkaç milivolt) uygulanırsa, mikro dalga bölgesinde değişen akım frekansı meydana gelir. Bu olaylar, son derece küçük voltaj farklarını algılamada ve temel fiziksel sabitlerin tayininde kullanılan e/h oranını çok büyük kesinlikle ölçmede kullanılabilir.

Süperiletkenliğin birçok önemli uygulamaları vardır. Alanları, mıknatıs sarımlarının içinde akan dirençsiz akımlardan doğan, süperiletken elektromıknatısların elektrik motorları ve jeneratörlerde kullanılması belirgin bir uygulamadır. Bu durumda küçük bir sorun ortaya çıkmaktadır; sarım tellerinde süperiletkenliğe karşı koyacak şekilde magnetik alanlar oluşur. Bu olumsuzluk boyutları bir magnetik alanın lokalize olmuş kanallar kümesindeki bir teli baştan başa kendi başına geçmesine izin verecek kadar küçük Cooper çiftlerine sahip olan II.tip süperiletken malzemeler kullanılarak giderilmiştir. Bu kanallar kendi süperiletkenliklerini yitirir ama bunların arasındaki kanallar yitirmezler. Süperiletkenliğin mekanizması açısından I. ve II.tip süperiletkenler arasında bir fark yoktur. Her iki tür de sıfır magnetik alanda süperiletken-normal geçişi sırasında benzer ısısal özellikler gösterirler. Ancak, Meissner etkisi tümüyle farklıdır. I.tip iyi bir süperiletken magnetik alanı tamamen dışarı atar ve süperiletkenlik yok olduğu

anda ise magnetik alan tümüyle içeri girer. II.tip iyi bir süperiletkende magnetik alan H_{c1} değerine kadar tümüyle dışarı atılır. H_{c1}'den yukarıda alan kısmen dışarı atılır ama ortam hala süperiletkendir. Daha yüksek bir H_{c2} değerinde akı tümüyle sistem içerisine girer ve süperiletkenlik yok olur.

1.1. Yüksek Sıcaklık Süperiletkenleri

Bilim adamları, yıllarca, daha yüksek sıcaklıklarda süperiletkenlik gösteren yeni malzemeleri bulmaya çalıştılar. Yakın zamana kadar, bilinen en yüksek kritik sıcaklığa sahip olan malzeme, T_c'si 23.2 °K olan Nb_3Ge alaşımı idi. Değişik teorik beklentilere göre, elektron-örgü etkileşmelerinin önemli olduğu süperiletkenler için maksimum kritik sıcaklık 30 °K civarında idi. 1986' nın başlarında, Zürich IBM Araştırma Laboratuvarında J. George Bednorz ve Karl Alex Müller adlı iki bilim adamı, süperiletkenlik alanında devrim yaratan bir keşifte bulundular. Bu araştırmacılar, lantanyum, baryum ve bakırın karışık fazda bulunan bir seramiğinin yaklaşık 30 °K de süperiletken olduğunu buldular. Bundan sonra diğer laboratuvarlarda yapılan çalışmalar, süperiletken fazın, x=0.2 olmak üzere $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ olduğu bulunmuştur. Böyle yüksek kritik sıcaklıklar, özellikle metal oksitler için beklenmediğinden, yüksek sıcaklık süperiletkenliğiyle ilgili haberler şüphe ile karşılanmıştır. Kısa bir süre sonra araştırmacılar, baryum yerine stronsiyum koyarak T_c' nin değerini 36 °K e yükselttiler. Bu gelişmeden ilham alan dünyanın her tarafındaki bilim adamları, daha yüksek T_c değerlerine sahip malzemeler keşfetmek için neredeyse çılgınca çalışmaya başladılar. Metal oksitlerin süperiletken davranışları üzerinde yapılan çalışmalar müthiş bir hız kazandı. 1986 yılı, yüksek sıcaklık süperiletkenliği üzerine yapılan çalışmaların başlangıcı sayıldı.

1987'nin başlarında, Alabama ve Houston Üniversitesindeki araştırma grupları; yitriyum, baryum, bakır ve oksijenden oluşan karışık bir fazda 92 °K e yakın bir sıcaklıkta süperiletkenlik gözlendiği haberini verdiler (Wu ve Ashburn, 1987). Bu keşif, dünyanın başka yerindeki gruplar tarafından da doğrulanarak, süperiletken fazın $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ olduğu belirlenmiştir. Bu bileşiğin geçiş sıcaklığı,

kolayca bulunabilen ve bir soğutucu olan sıvı azotun kaynama sıcaklığı olan 77°K' in üzerindedir. Bu bakımdan bu buluş yüksek sıcaklık süperiletkenliği için bir dönüm noktası olmuştur. Süperiletken cihazların, sıvı azot sıcaklığı, hatta oda sıcaklığında çalışması ihtimalinin ortaya çıkması üzerine, değişik disiplinlerden binlerce bilim adamı, süperiletkenlik üzerine çalışmaların yapıldığı arenaya katılmıştır. Yakın geçmişte, seramik yapıda pek çok kompleks metal oksit incelendi ve kritik sıcaklık için 100°K' nin üzerinde değerler gözlendi. Araştırmacılar 1988 in başlarında, Bi-Sr-Ca-Cu-O bileşiği için süperiletkenliğin 120°K' de, Tl-Ba-Ca-Cu-O bileşiği içinse 125°K'de başladığını haber verdiler. Yine Hg-Ba-Ca-Cu-O bileşiği için süperiletkenlik 134°K' de başlarken basınç uygulaması ile bu değer 166°K' e ulaşmıştır.

Görülebileceği gibi, yeni yüksek T_c' li malzemelerin hepsi, şu veya bu şekilde bakır oksittirler. Şu ana kadar ayrıntılı olarak incelenen değişik süperiletken bileşikler, perovskit olarak adlandırılan kristal yapılar cinsinden sınıflandırılırlar: İlk sınıf $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ gibi kübik perovskitlerdir (a=b=c). Bilindiği gibi bu malzeme ilk yüksek T_c li malzemelerden birisi olup, geçiş sıcaklığı 10°K dir. $KNiF_4$ yapısı olarak bilinen ikinci sınıf ise, tetragonal bozulmaya sahip ($a=b\neq c$) tek tabakalı perovskitlerdir. Buna bir örnek T_c' si yaklaşık olarak 38°K olan $La_{1.85}\ Sr_{0.15}CuO_4$ dür. Burada a ile b örgü sabitleri, bakır-oksijen düzleminde ölçülmektedir ve c bu düzleme diktir. Üçüncü sınıf ise ortorombik yapıya sahip ($a\neq b\neq c$), $YBa_7Cu_3O_7$ gibi ($T_c\approx 92°K$) çok tabakalı perovskitlerdir. Bu sınıftaki bileşikler, metallerin bağıl oranlarından dolayı, bazen 1-2-3 malzemeleri olarakta adlandırılmaktadır. Tüm bu bakır oksit tabakalara ait çok önemli bir gözlemde bulunmak mümkündür. Bu bileşiklerdeki bakır-oksijen tabakalarının sayısı ile kritik sıcaklık arasında doğrudan bir ilişki olduğu görülmektedir. Bakır-oksijen tabakalarının, yapı periyodik olarak kendini tekrarlayıncaya kadar eklenmesi T_c' yi artırır. CuO ve CuO_2 tabakalarındaki bakırın değerliğinin ve kimyasal bağ doğrultusunun rolü araştırılmaktadır. Buna göre, bu karmaşık oksitlere fazladan bakır-oksijen tabakası eklenmesinin, kritik sıcaklığı daha yüksek değerlere çıkarması beklenebilir. Bu sonuçlardan yola çıkan

bazı araştırmacılar, T_c için 200°K nin üzerindeki değerlere erişilebileceği beklentisi içerisindedirler.

Süperakımların maksimum değerlerinin, bakır-oksijen düzlemlerinde yüksek ve bu düzlemlere dik doğrultuda çok düşük olduğu gerçeği kesin olarak bilinmektedir. Gerçekten de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ince filmlerindeki bakır-oksijen düzleminde 10^{10} A/m^2'lik kritik akım yoğunlukları literatürde yayınlanmıştır. c-doğrultusundaki akım yoğunlukları çok daha düşüktür. Bu aslında akımın iki boyutlu olması anlamına gelmektedir. Maalesef, sınır etkileri gibi faktörler yüzünden, hacimli (bulk) seramiklerde akım yoğunluğu çok daha düşüktür. Mesela çok kristalli yapıdaki $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ örneklerinde kritik akım yoğunluğu 10^5-10^7 A/m^2 arasındadır. Pek çok uygulama için bu değerlerin çok düşük olduğu görülmüştür. Bu malzemeler birbirlerine yapışık çok küçük taneciklerden oluştuklarından, akım hem taneciklerden, hem de tanecikleri ayıran sınırlardan geçmek zorundadır. Pek çok bilim adamı, bu malzemelerdeki kritik akımı bu etkilerin sınırladığına inanmaktadır.

Bu yeni bakır oksitlerin sıfır direnç ve diyamagnetizma gibi, süperiletkenlerin iki belirgin özelliğine sahip oldukları gerçeği de iyice yerleşmiştir. Buna ek olarak bu malzemelerin aşağıdaki özelliklere de sahip oldukları bilinmektedir.

- Bu malzemeler, üst kritik alanları 100 T' dan daha büyük olan II.tip süperiletkenlerdir.
- Bu malzemeler aşırı derecede anizotropiktirler, yani yöne bağımlı özelliklere sahiptirler. Bunun en belirgin delili; direncin, bakır-oksijen düzleminde çok küçük, bu düzleme dik doğrultuda ise çok büyük olmasıdır.
- Bunlar granül (taneciksel) veya seramik yapıdadırlar. Seramik yapıda olmalarından dolayı; esnek olmamak ve kırılgan olmak gibi uygun olmayan mekanik özelliklere sahiptirler.
- Bu malzemelerin süperiletkenlik özellikleri ile kristal yapıları arasında doğrudan bir ilişki olduğu görülmektedir. Bu kristal yapı, oksijen eksiği olan bakır-oksit tabakaları ve zincirleri olan bir yapıdır.
- Bakır-oksit tabakalarındaki atomların yerine başka atomların yerleştirilmesi süperiletkenliği bozmakta ve yok etmektedir. Başka konumlara yapılan yerleştirmelerin süperiletkenliğe etkileri ise çok küçüktür.

- Band aralıkları, yüksek sıcaklık özdirençleri, kritik akım yoğunlukları, kritik magnetik alanlar ve benzeri özellikleri farklı olmalarına rağmen; hemen hemen tüm 1-2-3 malzemelerinin T_c kritik sıcaklıkları $90^\circ K$' e yakındır.
- Hacimli (bulk) çok kristalli yapıdaki malzemeler için kritik akım yoğunlukları çok düşüktür. Bu akım iyi yönlendirilmiş ince filmlerde çok daha yüksektir.

1.2. Yüksek T_c Süperiletkenliğin Mekanizması

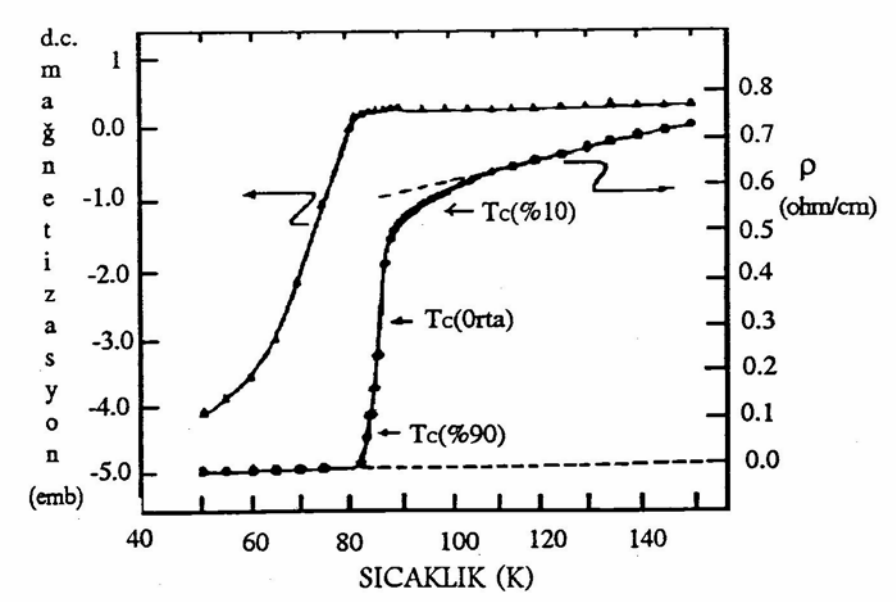
Eski kuşak süperiletkenlerin davranışlarının ve özelliklerinin açıklanmasında BCS teorisinin koyduğu çerçeve oldukça başarılı olmuştur. Ancak, hemen belirtelim ki teorikçiler yeni kuşak metal oksitlerdeki süperiletkenliği anlamak için uğraşmaya devam etmektedirler. Burada tartışılması, teknik bakımdan çok yüksek olan değişik modeller ve mekanizmalar teklif edilmiştir. Ancak ilginçtir ki, bakır-oksit süperiletkenlerle ilgili deneysel gözlemler BCS teorisinin bulguları ile uyum içindedir. Buna ilişkin deliller şunlardır.
- Değişik araştırma grupları tarafından yayınlanan sonuçlar arasında farklar olmakla beraber, pek çok bakır-oksitin enerji aralığı BCS teorisinin öngördüğü $3.53k_BT_c$ mertebesindedir.
- Akı kuantumlanması deneyleri, süperiletkenlik sürecinde Cooper çiftlerine benzer yük taşıyıcı çiftlerin rol aldığını göstermektedir.
- Özgül ısıda $T=T_c$'de gözlenen süreksizlik, BCS modelinin öngörüsüne benzemektedir.

BCS modeli bu gözlemlerle uyum içerisinde olmasına rağmen bakır-oksit süperiletkenlerinin davranışlarını açıklayan mekanizmalar henüz tam olarak belirlenebilmiş değildir. Yüksek geçiş sıcaklıklı oksitlerdeki eksik oksijen atomlarına ilişkin hole (boşluk) çiftlerinin varlığını gösteren yeterli delil mevcuttur. Yakın geçmişte ortaya konan teoriler, üç sınıfta düşünülebilecek mekanizmalar ortaya atmıştır. Bu mekanizmalar, yük taşıyıcı çiftler arasında etkin çekici etkileşmeler elde etmekte kullanılabilirler. Bunlardan birincisi, BCS elektron-örgü-elektron çiftlenim modelinin bazı özelliklerini muhafaza eden sınıftır. Bu mekanizma gereği, daha yüksek T_c' ler veren çok daha kuvvetli bir çiftlenim, harmonik olmayan örgü

titreşimlerinden kaynaklanabilir. Bu mekanizmalardan ikinci sınıfa gireni elektrik yük salınımları ile olan etkileşmelerle ilgilidir. Üçüncü sınıf ise spin salınımları ile olan etkileşmelerden ve bunlara eşlik eden manyetik etkileşmelerden kaynaklanmaktadır. Son zamanlarda, çiftlenmiş elektronlu oksit süperiletkenlerin keşfi bilmeceyi daha karmaşık hale sokmuştur. Bu, ya çeşitli mekanizmaların mümkün olduğunu ya da elektron ve boşluk çiftlerini açıklayan ayrıntılı teorilere ihtiyaç olduğunu göstermektedir. Bir kere yüksek T_c' den sorumlu mekanizmalar belirlenip, formal teori geliştirilirse, daha yüksek kritik sıcaklık ve akım yoğunluklarına erişmek için ipuçlarıda ortaya çıkacaktır.

1.3. Özdirenç ve Magnetik Duygunluk

Günümüzde süperiletkenlik iki temel unsura dayanır; sıfır direnç ve mükemmel diamagnetizm. İdeal bir süperiletkende direnç ve magnetik ölçümler beraber yapılır. Birçok durumda sıcaklığa karşı özdirenç eğrisi, magnetik duygunluk eğrisinden daha keskindir ve özdirenç eğrisinin düşmeye başladığı sıcaklık, magnetik duygunluk eğrisinden daha yüksektir. Çoğunlukla T_c geçiş sıcaklığı özdirenç eğrisinin değişmeye başladığı andan itibaren eğrinin orta noktasından hesaplanır.



Şekil 1.4 $HoBa_2Cu_3O_7$ için magnetizasyon ve özdirenç eğrisi

Duygunluk ölçümleri ise numunenin tamamının magnetik durumunu belirler. Numunenin tamamının süperiletken duruma geçtiğinin iyi bir göstergesidir. Özdirenç ölçümleri daha ziyade sürekli süperiletken yollar meydana geldiğinde kendini gösterir. Magnetik duygunluk ölçümleri süperiletken durumun iyi bir göstergesi iken özdirenç ölçümleri de uygulamalı amaçlar için güzel bir pratik yoldur. Şekil 1.4 $HoBa_2Cu_3O_7$ için 50-150 $^\circ$K arasında elektriksel özdirenç ve magnetizasyon eğrisini göstermektedir (Ku ve Yang, 1987).

1.4. Yüksek Sıcaklık Süperiletkenlerin Magnetik Özellikleri

Kritik sıcaklığın altında uygulanan magnetik alan, süperiletkende yüzey akımı oluşturur. Oluşan yüzey akımları magnetik alanın örnek içine girmesine engel olur. I. tip süperiletkenler için magnetizasyon (M) uygulanan alanla orantılı, fakat ters işaretlidir. Malzemenin magnetik duygunluğu ise $\chi = -M / H$ olacaktır. Süperiletkenlerin uygulanan alternatif magnetik alan içindeki magnetik duygunlukları, alan genliğine ve frekansına bağlı olarak birçok araştırıcı tarafından incelenmiştir (Hein, 1986: Ihsıda, 1987). Araştırmalar sonucunda, yüksek sıcaklık süperiletkenlerin küçük genlikli a.a magnetik alanlarda verdiği tepkinin büyük d.a. alanlara verdiği tepkiye özdeş olduğu görülmüştür. A.a. magnetik duygunluk ölçümü ile yüksek sıcaklık süperiletkenler hakkında aşağıdaki genel bulgular elde edilmiştir:

- A.a. magnetik duygunluk $\chi = \chi' - i\chi''$ gibi karmaşık bir büyüklüktür. χ' duygunluğun gerçel kısmıdır ve diamagnetik geçişi temsil eder. χ'' ise diamagnetik geçiş sırasında soğurulan enerji ile orantılıdır.
- Gerçel kısım örneğin içerdiği fazlar ve mikro yapıya bağımlı diamagnetik geçişler göstermektedir.
- Diamagnetik geçiş aralıkları magnetik alan şiddeti ile orantılıdır. Azalan magnetik alan şiddeti ile geçiş aralığının keskinliği artar.
- Malzemenin süperiletkenliğe başlangıç sıcaklığı magnetik alan şiddetine bağlı değildir.

- Malzemenin içerdiği fazların miktarları magnetik duygunluk eğrilerinden gözlenebilir.
- χ'' sanal kısım magnetik alan şiddetine bağlı olarak diamagnetik geçiş sırasında pozitif pik oluşturabilir.
- χ'' pikinin maksimumuna karşılık gelen sıcaklık değeri, pikin büyüklüğü ve şekli magnetik alan şiddetine bağlıdır.

1.4.1.Tanecik Yapılı Yüksek Sıcaklık Süperiletkenleri

BSSCO yüksek sıcaklık süperiletkenleri, değişik numune biçimlerinde elde edilmektedirler. Bunlar; i) Tek kristaller, ii) İnce filmler, iii) Toz halindeki bileşiğin eritilip, eritilen tozun büyütülmesi ile oluşan numuneler (Murakami, 1992), iv) Tanecikli seramik numuneler, v) Kalın filmler, şeklindedir. Bahsedilen bu numunelerin her birinin magnetik özellikleri birbirinden farklıdır. Süperiletkenliğin ilk kez 1911 yılında 4.2 $^{\circ}$K'de Hg örneğindeki keşfinden, yüksek sıcaklık süperiletkenlerinin keşfine kadar, tek kristal, ince film, kalın film gibi çeşitli şekillerde numuneler üretilmiştir. İlk kez 1986 yılında üretilen ve seramik süperiletken olarak da adlandırılan yüksek sıcaklık süperiletkenleri ise klasik sinterleme reaksiyonlarıyla elde edilmiştir. Seramik süperiletken numuneler, zayıf bağlarla ayrılmış ve rastgele dağılmış küçük taneciklerden oluşur. Bu süperiletkenlere tanecikli süperiletkenler de denir. Üretim için geleneksel olarak Katıhal Reaksiyon Yöntemi kullanılmakla birlikte, kimyasal yöntemlerde mevcuttur. Tanecikli numunelerin, ac duygunluk tekniğiyle ölçülerek gözlenen T_c, J_c gibi fiziksel özellikleri, tek kristallerinkinden farklılık gösterir. Tanecikli süperiletkenlerde yüksek alanlar ve yeterince yüksek sıcaklıklarda, bu özellikler zayıf bağlarla açıklanabilmektedir. Bu zayıf bağ genellikle, tanecik sınırlarında oluşan stokiyometri eksikliği yüzünden ortaya çıkar. Bu durum normal metal engellerine (Dubois ve Cave,1988) ve bağlantı yakınlık etkisine sebebiyet verir (Larbelestier,1987). Bunun için tanecikli bir süperiletkenin, iki farklı süperiletkenlik özelliği vardır. Birincisi kendine özgü (intrinsic), ikincisi de taneciklerin çiftlenimi (coupling) dir. Bununla birlikte, yüksek kaliteli, kuvvetli bağlı, sinterlenmiş

süperiletkenlerde bile bu iki özellik; ancak yeterince düşük alanlarda ölçülmesi durumunda ayırt edilebilmektedir.

1.4.2. Zayıf Bağlar

Klasik yöntemle üretilmiş süperiletken numuneler tanecikli yapıya sahip olup, bu tanecikler birbirlerine zayıf bağlarla temas ederler. Taneciklenme ve taneciklenme etkileri kapsamlı olarak çalışılmış ve yüksek sıcaklık süperiletkenlerindeki zayıf bağların bu tip süperiletkenlerin akım taşıma kapasitelerini sınırlayıcı bir rol oynadıkları belirlenmiştir (Clem, 1988).

Yüksek sıcaklık süperiletkenlerinde, zayıf bağların çeşitli tipleri bulunmaktadır. En yaygın zayıf bağ tipi tanecik sınırlarında meydana getirilenlerdir. Geleneksel süperiletkenlerde, tanecik sınırları zayıf bağlantılar olarak davranış sergilemektedirler. Ancak, zayıf bağlantılardan dolayı, hareketli tanecik sınırları geleneksel süperiletkenlerin kritik akımları için sınırlayıcı bir faktör değildir. Çünkü, uyum uzunluğu tanecikler arası mesafeden çok büyüktür. Bu durum, Raboutou, (1980) tarafından, bir süperelektron yoğunluğunun, bir zayıf bağı geçerken sıfırlanmadığı şeklinde gösterildi (Raboutou, 1980). Yüksek sıcaklık süperiletkenlerinin uyum uzunluğunun, birim hücre basamağında olduğu bilinmektedir. Bu nedenle, dalga fonksiyonu bir tanecik üzerinden başka bir tanecik üzerine geçerken bozunuma uğrar.

Yüksek sıcaklık süperiletkenlerindeki zayıf bağlar geniş bir şekilde çalışılmaktadır. Genel olarak bir zayıf bağı araştırmak için, bir ince filmin iki kristalinin bağlantı eklemi üzerinde I-V ölçümleri ve yine ince bir filmin, iki tek kristalindeki ab-düzlemleri arasındaki bağlantı açılarının fonksiyonu olarak ölçümleri yapıldı (Chaudhari, 1988). Bunlardan bağlantı eklemini geçen J_c' nin kristaller içindeki J_c'den daha küçük olduğu tespit edildi. Daha sonra zayıf bağlar olarak davranan tanecik sınırları üzerine bir model kuruldu. Bu modele, dirençli paralel eklem (Resistive Shunt Junction, RSJ) adı verildi.

RSJ modeline göre, ekleme uygulanan akım, kritik akım I_c'den küçük ise, akım tanecik sınırlarından geçerken, eklemde voltaj oluşturmaz. Bunun sonucunda,

akımın akışı esnasında eklemdeki direnç sıfır olur. Uygulanan akımın değeri I_c'yi aştığında, eklem içinde dV/dI ile verilen bir direnç oluşur. Bu direnç, eklemin normal durumunda sahip olduğu direnç değerine eşittir.

Tanecikler arası bağların zayıf olması nedeni ile, bu bağlar uygulanan alana karşı çok hassas davranırlar. Bir magnetik alanın varlığında, süperakımlar tanecik sınırları içinden akarken, alanın varlığı yüzünden düzgün akışları bozulur. Ancak, magnetik alanın I_c üzerine olan gerçek etkisi bilinmemektedir. Benzer şekilde tanecik sınırlarının sıcaklığa bağımlılığı kurulma aşamasındadır. Kritik akım I_c ile sıcaklık arasında $I_c(T)=I_c(0)[1-(T/T_c)]^2$ bağıntısı bulunmaktadır (Chaudhari, 1988).

Likarev, zayıf bağları süperiletken-normal-süperiletken (s-n-s) eklemine benzetti. Bu eklemde yer alan, normal bir metaldeki süperelektron çiftinin ilerleme mesafesi, eklemin kalınlığından küçük ise eklem zayıf bağlı bir bağ gibi davranır (Likharev, 1979).

1.4.3. Kritik Durum Modelleri

II. tip süperiletkenlerde uygulanan alanın bir fonksiyonu olarak mıknatıslanmanın ilk tanımlanması C. Bean tarafından 1960'larda verildi. Mıknatıslanma magnetik alanın nüfuz ettiği yerlerde oluşan sabit kritik akım yoğunluğun kullanılarak hesaplandığı için bu model, kritik durum modeli olarak adlandırılmıştır. Orijinal Bean Model'inde, akım yoğunluğu yerel magnetik alanın büyüklüğünden bağımsızdır ve kararlı durumda katı bir süperiletkenin magnetik özelliklerini tarif eder. Çünkü malzeme içerisindeki magnetik akıdaki herhangi bir değişim indüklenmiş bir elektrik alan oluşturur. Bu durumda, elektrik alanın varlığı süperiletkende bir direncin ortaya çıkmasına sebep olur. Geleneksel süperiletkenlerde bu çok küçüktür ve genellikle ihmal edilebilirler. Bean kritik durum modeli II. tip süperiletkenlerin magnetik karakteristiklerinin hesaplanmasında başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Bununla birlikte, yüksek magnetik alanlarda model sonuçlarının deneysel sonuçlardan sapma gösterdiği tespit edilmiştir. Geleneksel süperiletkenler için bu sapmanın nedeni kritik akım yoğunluğunun magnetik alana bağımlılığından kaynaklandığı şeklinde açıklanmıştır. Bu bağımlılığın yüksek sıcaklık

süperiletkenleri için düşük magnetik alanların varlığında da etkili olduğu bilinmektedir. Kritik akım yoğunluğunun magnetik alan bağımlılığı dikkate alınarak Kim ve ark. tarafından Bean modeli geliştirildi. Alan bağımlılığının hesaplara dahil edilmesi modelden elde edilen akım yoğunluğu değerleri ile taşıma akım değerleri arasında iyi bir uyuşum olmasına katkıda bulunmuştur. Yüksek sıcaklık süperiletkenlerin tanecikli yapıya sahip olmalarından dolayı, Bean modelinin bu tip süperiletkenlere uygulanması kuşku ile karşılanmıştı. Ancak yeterince düşük magnetik alanlarda, tanecikler arası kritik akım yoğunluğu magnetik alandan bağımsız olarak kabul edilebildiği durumlarda Bean modeli iyi bir yaklaşım olarak kullanılabilmektedir. Alan bağımlılığını dahil eden diğer kritik durum modelleri ise, daha çok yüksek magnetik alanlarda deney ile teori arasında iyi bir uyuşum için kullanılması öngörülmektedir.

1.4.4. Bean Modeli

Bean modeli II. Tip süperiletkenlere uygulanan bir modeldir. Bu model düşük kritik alan H_{c1}'in sıfır olduğunu kabul eder ve süperiletken malzemenin taşıyabileceği en yüksek değerdeki akımın, kritik akıma eşit olduğunu öngörür. Uygulanan magnetik alan, malzeme içine sızarken bir magnetik alan gradyenti oluşur. Maxwell denklemleri ile uyumlu bir şekilde, uygulanan alanın rotasyoneli kritik akım yoğunluğuna eşit olmaktadır. Malzemede oluşan kritik akımın, uygulanan alan değerinden bağımsız olması, küçük bir alan uygulanarak da kritik akım yoğunluğunun oluşturulabileceğini gösterir. Bean modeline göre; uygulanan magnetik alanın malzeme içerisine girdiği bölgelerde kritik akım dolaşmaktadır. Ayrıca bu model, malzemede oluşan kritik akım yoğunluğunun uygulanan dış magnetik alana, alanın uygulama yönüne ve malzemenin büyüklüğüne bağlı olabileceğini açıklar. Dış magnetik alanın malzemenin merkezine kadar ulaştığı duruma karşılık gelen magnetik alan, "$\mathbf{H_p}=\mathbf{J_c}$ a" bağıntısıyla verilir. Burada "a" malzeme yüzeyinden merkeze olan uzaklıktır. Magnetik alan H_p'den büyük olduğunda, kritik durum modeline göre yüzey akımı süperiletken içerisinden geçen

süperiletken akım yoğunluğuna özdeştir. Tek boyutta, malzeme içerisindeki ortalama magnetik alan ise

$$B = \frac{\mu \int_0^a H dx}{\int_0^a dx} \qquad 6.1$$

ifadesi ile verilir.

1.4.5. Akı Dinamikleri

II.tip süperiletkenlerde sıfırdan farklı bir direnç, ancak akı çizgilerinin hareketi sonucu ortaya çıkan bir dirençtir. II.tip süperiletkenler karışık halde iken, yeterince büyük bir akım, girdapların akıma dik olarak hareketlerine neden olabilir. Bu girdap hareketi, akının zamanla değişimi anlamına gelir ve madde içinde direnç meydana getirir. Safsızlıklar ekleyerek, girdapları bir yere çivilemek (pining) ve hareketlerini engellemek; dolayısıyla karışık bir haldeki bir süperiletken için sıfır direnç oluşturmak mümkün olabilir. II. tip bir süperiletken için kritik akım şu şekilde elde edilebilir: Bu akımın değeri ile, girdaptaki akının çarpımı, girdapları bir yere çivileyen kuvveti yenecek bir Lorentz kuvveti vermelidir. Bu kuvvet akı çizgilerinin hareketine neden olmaktadır. Bu olgu kritik akımın değerini belirler. Bu kuvvetin varlığında bir elektrik alan meydana gelmektedir. Elektrik alanın belirli bir kritik değeri, kritik akım yoğunluğunu belirlemeye yarar.

II.tip süperiletkenlerin en önemli özelliklerinden biri kuvvetli magnetik alanların varlığında, yüksek kritik akım yoğunluğu taşıyabilmeleridir. Isısal aktivasyonun yokluğunda, bir eşik değerine sahip kritik akım yoğunluğu $\mathbf{J_{c\perp}(B, T)}$ akı çizgilerinin bulundukları yerden ayrılmalarına karşılık gelmektedir. Bu perçinlenme kuvveti, $\mathbf{J_{c\perp}(B, T)\ B=F_p(B, T)}$ ile verilir.Burada $\perp$ indisi, kritik akım yoğunluğunun, yerel akım yoğunluğu **B**' ye dik olarak aktığını ifade etmektedir. Akı çizgilerinin perçinlenmesini ifade eden $\mathbf{F_p(B, T),}$ numuneye ve onun özelliklerine bağlıdır. Perçinlenme kuvveti, yapı bozuklukları, boşluklar, dislokasyonlar, tanecik sınırları gibi yapıya ait durumlara bağlı olarak değişmektedir (Anderson, 1962).

Numunedeki perçinlenme yerleri genellikle bu yapı kusurlarının bulunduğu yerlerdir. Güçlü perçinlenmede $\mathbf{F_p}$ büyük ve bunun sonucu süperiletken numune içinde indüklenecek $\mathbf{J_c}$ büyük olacaktır.

Süperiletken numuneye uygulanan H_{ac} alanının, numune içindeki magnetik akı yoğunluğunun hacim ortalaması <**B**>' ye göre değişiminin grafiği bir histerezis oluşturur. Oluşan bu histerezis, uygulanan alan H_{ac}' nin bir periyodu için, numunedeki enerji kayıplarının bir ölçümünü vermektedir.

Bilindiği gibi ac duygunluk, ac kayıplarla ilişkilidir. II.tip süperiletkenlerde çeşitli kayıp mekanizmaları bulunmaktadır (Clem, 1992). Bunlar, a) Eddy-akımı kayıpları, akı akışı kayıpları ve sürtünme kayıpları olup bunlar frekansa bağımlılık gösterirler. Bu tip kayıplar, hem ideal II.tip süperiletkenler (perçinlenmenin serbestliği veya tersinirliği) için hem de ideal olmayan II.tip süperiletkenler (tersinmez) için yüksek frekanslarda önemlidir; b) Bulk perçinlenme histeritik kayıpları ve yüzey histeritik kayıpları frekanstan bağımsız ancak magnetik alana bağımlılık göstermektedirler; c) Akı çizgisi kesme kayıpları bunun için iki durum söz konusudur; i) Kritik akım yoğunluğu , B' ye paralel bir bileşene sahip olmalıdır. ii) Bu bileşen akı çizgisi kesmesi yüzünden eşiği aşmak için yeterince büyük olmalıdır.

Akı çizgileri bir numuneye nüfuz ettiğinde, H_a, uygulanan alan numunenin merkezine kadar sızabilecek en küçük alan H*' a eşit olduğunda, kayıplar maksimum olacaktır (Clem, 1988)

1.4.6. AC Duygunluk

Bir ac alana tepki gösteren magnetik maddenin mıknatıslanması,

$$M(t)=H_m \sum_{n} (\chi'_n \cos(nwt)+\chi''_n \sin(nwt)) \qquad 1.4.6.1$$

İle verilir. Burada n= 1,2,3…olup, χ'_n ve χ''_n sırasıyla harmonik duygunlukların faz içi ve faz dışı bileşenleridir. Çizgisel mıknatıslanmaya sahip maddeler için yüksek harmonik duygunluklar yoktur ve sadece temel harmonik duygunluk, magnetik tepkiyi tanımlamak için yeterlidir. Bununla birlikte, yüksek sıcaklık süperiletkenleri, tersinmez M-H eğrilerine sahiptir. Bu yüzden yüksek harmonik duygunluklar

magnetik davranışı açıklamakta önemli rol oynarlar ve bunların toplam tepkiye katkıları kritik sıcaklık civarında göz önüne alınmalıdır.

Tersinmezlik özelliği sergileyen tek fazlı II.tip süperiletkenler için, temel ac duygunluğun (n=1) faz-içi bileşeni, χ'_1 süperiletken kritik sıcaklığın altına kadar soğutulurken bir düşüş gösterir. Diğer yandan faz-dışı χ''_1 bileşende buna eşlik eden bir tepe gözlenir. Diamagnetik davranışın bir ölçüsü olan χ'_1 deki düşüş, süperiletkenin içinden akı dışarılanması ile ilgilidir. Faz dışı χ''_1 bileşendeki tepe ise ac kayıplarla ilişkilidir. Öyle ki, faz-dışı bileşen, numunedeki ac kayıpların bir ölçüsüdür. Bir süperiletkende ac kayıpları iki farklı kaynağa sahiptirler. Bunlar, sırası ile akı çizgilerinin perçinlenmesinden kaynaklanan tersinmezlik kayıpları ve Eddy-akımı kayıplarıdır. Yeterince düşük frekanslarda, eğer Eddy akım kayıpları ihmal edilecek kadar az ise, ac kayıpları sadece tersinmezlik kayıpları ile verilebilir. Bu durumda, karışık durumda akı hareketinin sonucu olarak ortaya çıkan direncin önemsiz olduğu varsayılmaktadır. Normal olarak tersinmezlik kayıpları frekanstan bağımsız, fakat ac alanın genliğine bağlıdırlar. Diğer taraftan Eddy-akım kayıpları sadece frekansa bağlı, alan genliğinden ise bağımsızdırlar. Gerçek bir süperiletkende bu iki farklı kayıp türü mevcuttur. Dolayısı ile dc limitine yaklaşan frekanslarda Bean kritik durum modeli iyi bir yaklaşıklık sayılabilir. Bununla birlikte, sızma derinliği (skin depth) d, eğer numune boyutlarıyla karşılaştırılabilir bir büyüklükte ise, Bean modeli artık yaklaşık geçerliliğini yitirir. Bu durumda normal bir iletken de akı dışarılanmasını açıklayan Eddy-akım modeli, fiziksel özellikleri açıklamak için kullanılabilir. Bu yüzden, ac duygunluk modellerini iki farklı grupta toplamak mümkündür. Bean modelinde temel faz dışı bileşeni, eğer numune merkezine tam bir akı girişi var ise bir maksimum sergiler. Buna karşın Eddy-akım modelinde ise akımın aktığı tabaka kalınlığı numune boyutlarına eşit olduğunda bir maksimum sergiler. Bununla birlikte, bu yaklaşımlar yüksek sıcaklık süperiletkenlerindeki magnetik davranışları açıklamak için yeterli olmayabilirler. Gerçek bir süperiletkende, ac kayıpları etkileyen pek çok mekanizma da göz önüne alınmalıdır. Teorik olarak bunu gerçekleştirmek çok zor bir iştir. Çünkü bu kayıplar basitçe toplanabilir değildirler.

1.4.7.Faz Dışı Bileşen χ''_1 de Tepenin Yorumlanması

Bean modeli, χ' ve χ'' nün sıcaklık bağımlılığında gözlenen pek çok özellikleri herhangi bir kayıp mekanizması kullanmaksızın açıklayabilir. Tanecikli süperiletkenlerde de tanecikler arası çiftleşmeyi açıklamak için Bean modelinin kullanıldığı bilinmektedir (Goldfarb ve Clark, 1985). Duygunluk, sabit genlikli bir ac alanda ölçülür. Buna göre sıcaklık aralığı üç ayrı bölgeye ayrılır: i) $T<<T_c$ durumu için; ac alan, numunenin yüzeyinde akan perdeleyici akımları indükler. Bu durumda mıknatıslanma lineerdir ve histerezis yoktur. Çünkü $\mathbf{J}<\mathbf{j_c}$, $H_{ac}<H_{c1}$ ve $\chi''=0$ dır. ii) $T<T_c$; $\mathbf{j_c}$ ve H_{c1} sadece numune yüzeyinde değil numune içerisinde de akmaktadır. Yani ac alan, numunenin derinliklerine girebilmektedir. M-H eğrisi tersinmezdir. iii) Sıcaklık, kritik sıcaklığa yaklaşırken, kritik akım yoğunluğu $\mathbf{j_c}$ sıfıra yaklaşır ve M-H eğrisindeki kayıp azalır. $T=T_c$' de M-H eğrisinde bir alan olmadığından, kayıp yoktur ve $\chi''=0$ dır. Histerezis kayıplarının yanında diğer kayıplar da χ'' ile ilişkilendirilebilir. Bu kayıplar zamana bağlı ve zamandan bağımsız olarak iki sınıfa ayrılabilir. Genellikle frekans etkileri akı sürüklenmesi ve akı akışı ile açıklanabilmektedir (Nikola, 1989).

Frekans etkisi yada bağımlılığı gösteren diğer katkılardan biri, iki akışkan modelindeki normal elektronların oluşturduğu Eddy akımları olabilir. II.tip süperiletkende akı çizgilerinin zayıf perçinlenmeleri sonucu, perçinlenme merkezlerinde bulunan normal elektronlar da frekans bağımlılığı göstermektedir. Akı çizgilerinin merkezlerindeki normal elektronlara magnetik alan ve akımdan dolayı da bir kuvvet etkimektedir. Normal elektronların bu hareketi sonucu ortaya çıkan direnç, frekans bagımlılığına katkıda bulunur. Ancak bu direnç, akı çizgisi örgüsünün ortaya çıkardığı viskozluk sonucu giderek büyümesi engellenir (Melville, 1972). Zayıf perçinlenmenin olduğu süperiletkenlerde bu direnç daha belirgin olarak mevcuttur. Teknolojik açıdan bu tip süperiletkenlerin kullanılabilir olmaları için akı çizgilerinin güçlü bir şekilde perçinlenmeleri gerekmektedir.

1.4.8.Yüksek Mertebeden Harmoniklerin Yorumlanması

Bir süperiletkenin temel ve yüksek harmonik ac duygunluğu $\chi_n=\chi_n' + \chi_n''$ (n=1,2,3,…) ile verilir. Burada ilk terim, uygulanan alanla aynı fazda olan faz içi bileşen (reel kısım), ikinci terim ise uygulanan alanla 90 derece faz farkında, faz dışı bileşen (sanal kısım)olarak adlandırılır ve uygulanan dış magnetik alana karşı süperiletkende indüklenen diamagnetik perdeleme akımlarının dinamiği ile incelenir. I.tip süperiletkenler için düşük magnetik alanlardaki ($H<H_c$) ac diamagnetik perdeleme akımları, Meissner durumundaki dağılım ile aynı dağılıma uyabilir. Bu durumda, diamagnetik etki iki akışkan modeli ve London denklemleri ile açıklanabilir. Fakat II.tip süperiletkenlerde uygulanan $H_{c1}<H<H_{c2}$ olduğunda, magnetik akı çizgilerinin varlığı ile perçinlenmesine etki eden faktörler perdeleme akımlarının dinamiğinin çok daha karmaşık olmasına neden olur. Bu durumda malzemede indüklenen akım hem alan genliğine hem de frekansa bağlılık gösterebilir. Bu nedenle malzemenin tepkisi artık doğrusal değildir. Bu da ac duygunlukta yüksek harmoniklerin üretilmesine katkıda bulunur. Yüksek sıcaklık süperiletkenlerinin magnetik davranışının ac alana karşı doğrusal olmayan tepkisi (histerezis) birçok deneysel ve teorik çalışmaya konu olmuştur (Gömöry ve Lobotka, 1988; Shinde, 1990; Goldfarb, 1987). Doğrusal olmayan davranış, deneysel olarak magnetik tepki sinyalinde gözlenen harmonik bileşenlerin varlığı ile ilgilidir (Ishida ve Goldfarb, 1990; Xenikos ve Lemberger, 1990).

Literatürde harmonik bileşenlerin varlığını açıklayan ilk model Bean modelidir. Ancak Bean modeli sadece tek mertebeli yüksek harmoniklerin (n=1,3,5,7,…) varlığını açıklayabilmektedir. Çift yüksek harmonikler bu modelde simetrik M-H eğrisinden dolayı sıfırdır. M-H eğrisindeki simetri, kritik akım yoğunluğuna bir alan bağımlılığı katıldığında bozulmaktadır. Kim-Anderson modelinde böyle çift mertebeli yüksek harmonik duygunluklar (n=2,4,6,…) sıfırdan farklı olabilmektedirler. Ihsida ve Mazaki tarafından önerilen (Ihsida ve Mazaki, 1982) bir başka modelde ise, sadece tek mertebeli harmonik duygunlukların varlığı bulunabilmiştir. Bu modelde, tanecikli yapıya sahip bir süperiletken için magnetik yapının, zayıf bağlantılı çoklu Josephson ağı şeklinde olduğu öngörülmektedir. Bu

modelin öngörüsü de simetrik M-H eğrisine dayandığından çift mertebeli harmonik duygunluklar üretilmemektedir.

Yüksek sıcaklık süperiletkenler tanecikli yapıya sahiptirler. Tanecikli yapıya sahip bir süperiletken soğutulurken ac duygunluğu ölçüldüğünde, duygunluğun faz içi bileşeni kritik sıcaklıkta küçük bir düşüş sergiler, bu düşüşe eşlik eden küçük bir tepecik faz dışı bileşende gözlenir.Duygunluktaki bu değişimler öncelikle taneciklerin süperiletken oluşundan kaynaklanır. Sıcaklık daha da düşürülünce, tanecikler arası süperiletken akım akışı başlar. AC duygunluğun faz içi bileşeni daha büyük bir değerle sıcaklıkla yavaşça değişen bir negatif düşme gösterir. Bu durum faz dışı bileşende daha büyük bir tepe oluşmasına katkıda bulunacaktır. Sıcaklık daha da soğutulduğunda ise, faz içi bileşen sabit bir değere asimptotik olarak yaklaşırken faz dışı bileşen de sıfır değerine ulaşır.

1.5. Süperiletkenlerde Kritik Akım Yoğunluğu

Kritik akım yoğunluğu süperiletkenin direnç göstermeksizin taşıyabildiği maksimum akım olarak tanımlanır. Bir süperiletkende kritik akım yoğunluğunu belirleyen öğelerden biri Cooper çiftlerinin bozulmasıdır. Bu durumda örnek, bozulan çiftlerin yoğunluklarına bağlı olarak kısmen normal iletken davranış gösterir. II. tip süperiletkenlerde bu çiftlerin bozulmasının yanında girdapların hareketi de kritik akım yoğunluğuna etki eder. Süperiletken örnek yapısal olarak tanecikler ile tanecikler arası zayıf bağlar ve/veya tanecikler arası yalıtkan fazdan oluşabilir. Bu durumda tanecikler arasında meydana gelecek girdapların hareketleri de akım yoğunluğunu kısıtlar.

Kritik magnetik alan değerinde olduğu gibi, bir süperiletken malzemede akım kritik bir değerin üzerine çıkarıldığında da süperiletkenlik değeri bozulur. Bu J_c kritik akım yoğunluğu değeri $T=T_c$' de artmaya başlar ve T=0' da maksimum değerine ulaşır. J_c değerini ölçmek için yarı teorik ve pratik metodlar geliştirilmiştir. Pratik olarak örneğe uygulanan voltajdan dolayı oluşan akımı ölçerek J_c bulunabilir. Yarı teorik akım yoğunluğunun ölçülmesi için üç yol vardır.

$$J_m=30(\Delta M)/d \quad (1.5.1)$$

$$J_m=20(\Delta M)/(a(1-a/3b)) \quad (1.5.2)$$

$$J_m=1/(1+(B_a/B_o)^{1/3}) \quad (1.5.3)$$

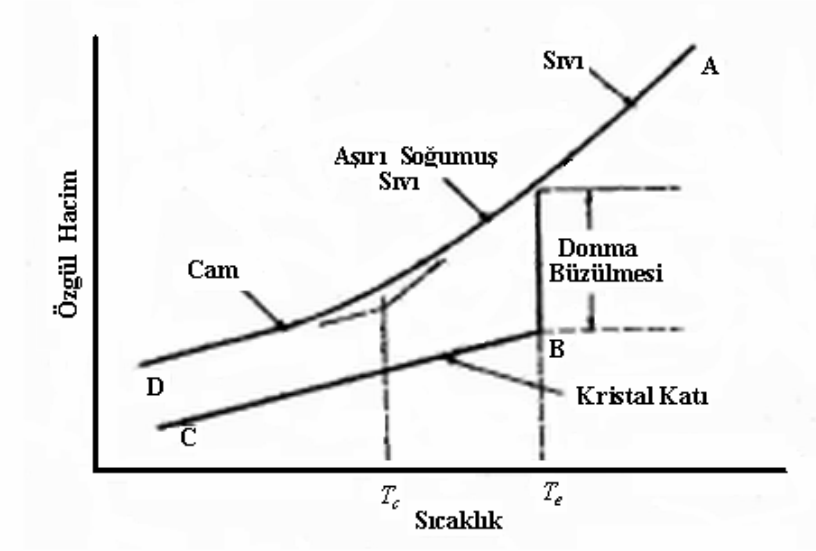
Bu formüllerin ilk ikisi Bean formülü, üçüncüsü Müler formülüdür (Kumakura ve Ueahara, 1987). Birinci ve ikinci formüllerdeki $\Delta M=M_+-M_-$ (M_+ pozitif magnetizasyon ve M_- negatif magnetizasyonu gösterir), birinci formüldeki d; tanecik büyüklüğü, ikinci formüldeki a ve b; dikdörtgen olarak alınan numunenin boyutları, üçüncü formüldeki B_a; uygulanan magnetik alan, B_o; ilk magnetik alandır.

1.6. Camların Oluşumu ve Yapısı

Cam, inorganik maddelerden yüksek sıcaklıklarda elde edilen bir seramik malzemedir. Bununla birlikte, bileşenlerinin yüksek sıcaklıklarda eriyinceye kadar ısıtılması ve kristallenmeksizin katı bir hale soğutulmasıyla diğer seramiklerden ayrılır. Böylece, cam, soğutulduğunda kristallenmeksizin kaskatı bir duruma katılaşan inorganik erime ürünüdür, diye tarif edilebilir. Camın en önemli özelliği kristali olmayan içbiçimsiz yapısıdır. Camdaki moleküller, kristalli bir katıdaki gibi tekrar eden uzun mesafe şeklinde değildir. Camdaki moleküller katı madde içerisindeki yönelimlerini rasgele değiştirir.

Şekil 1.5'de görüldüğü gibi, camın katılaşma davranışı kristalli katılarınkinden farklıdır. Şekilde özgül hacmin (yoğunluğun tersi) sıcaklıkla değişimi bu iki tür madde için verilmiştir. Katılaştığında kristalli bir katı oluşturan bir sıvı (örneğin, bir saf metal), şekilde ABC hattıyla gösterildiği gibi, normal olarak erime noktasında özgül hacminde belirgin bir azalmayla kristalleşir. Bunun tersi olarak soğuduğunda cam oluşturan bir sıvı kristalleşmez, fakat aynı şekilde AD yolunu izler. Bu tip sıvılar, sıcaklıkları düştükçe daha ağdalı olur ve lastiksi, yumuşak yoğruk durumdan kaskatı, kırılgan, camsı duruma dar bir sıcaklık aralığında geçer, sıcaklık özgül hacim eğrisinin eğimi belirgin şekilde azalır. Bu eğrinin eğimlerinin kesiştiği nokta bir dönüşüm noktası olup cama dönüşüm sıcaklığı T_c diye adlandırılır. Bu nokta yapıya bağımlıdır, daha hızlı soğutmayla daha yüksek T_c değerleri elde edilir.

Camlar izotropik, homojen, şeffaf, kimyasallara dayanıklı fakat mekanik olarak kırılgan sert maddelerdir. Ayrıca, atomik düzenleri 10 nm den daha büyük olmayan uzun düzen parametresine sahip maddelerdir. Bugün camların sadece inorganik değil aynı zamanda organik de olabildikleri bilinmektedir. Camlar yarı kararlı maddelerdir ve bu nedenle camların serbest enerjisi kristalleştiklerinde sahip olacakları serbest enerjiden büyüktür. Eriyiğin viskositesi (akmaya karşı gösterilen direnç, katılarda sıvılara oranla daha yüksektir) sıcaklığın düşmesiyle sürekli artar ve neticede viskosite, cam durumda en yüksek değerine ulaşır. İşte bu viskosite ile cam durum sıvı durumdan ayrılır. Bu nedenle cama süpersoğutulmuş sıvı gibi bakılabilir.



Şekil 1.5 Kristalli malzemelerle camsı malzemelerin özgül hacimde değişme göstererek katılaşması. T_e kristalli malzemenin erime sıcaklığıdır

Camlar atomik düzeni 10 nm'den büyük olamayan ve rasgele yerleşmiş bir düzende olduklarından X-ışını difraktogramlarına bakıldığında sıvılarınkine benzer şekilde $2\theta=30^\circ$ civarında geniş bir pik verirler. Camın şeffaflığı ise tamamen tanecik sınırlarının olmamasından dolayıdır. Eğer camlar kontrollü şartlar altında ısıl işlemlere tabi tutulursa önce çekirdeklenme başlar, sıcaklığın artırılmasıyla veya ısıl işlem süresinin uzatılması ile kristalleşme olur. Bu yeni oluşmuş materyale cam-seramik denir. Cam seramikler çok ince tanecikli yapıya sahiptirler. Cam-seramiklerde kristalin büyüklüğü çekirdeklenme yoğunluğuna bağlıdır. Eğer materyal büyük taneciklere sahip ise bu, spherulitic kristal büyümesine yol açar ve cam-seramiklerin mekaniksel kuvveti azalır. Camlardaki atomlar da belirli pozisyonlar etrafında titreşirler. Camlar iyonokovalent bağlı üç boyutta ağ (network) formunda düzenlenirler. Fakat, bu network periyodik değildir. Cam yapıda moleküllerin bant açılarında önemli bir bozulma söz konusudur.

Bazı oksitler eritilip soğutulduklarında üç boyutta sürekli, rasgele yapılar oluşturabilirler. Bu oksitlere cam-yapıcı (glass-forming) veya ağ-yapıcı (network-forming) oksitler denmektedir. En yaygın cam-yapıcı oksit SiO_2'dir. Bundan başka Bi_2O_3, GeO_2, P_2O_5 oksitleri de örnek olarak verilebilir (Zachariasen, 1932). Kalan

diğer oksitler ağ-düzenleyici (network-modifier) ve ara tamamlayıcılar (intermediate) olarak sınıflandırılabilirler (Mc Millan, 1979). Alüminyum ara tamamlayıcı oksitlere iyi bir örnektir. Ara tamamlayıcı oksitler cam yapma kabiliyetine sahip olmamakla birlikte cam networkuna katılırlar.

1.7. Camların Kristalleşmesi

Camlar kristalleşmemiş katılardır ve serbest enerjileride bir hayli büyüktür. Termodinamik olarak daha düşük enerji düzeyinde bulunmak isterler. Camlar kinetik olarak da çok yüksek viskositeye sahip olduklarından yarı kararlı maddelerdir. Eğer şartlar uygun olursa kristalleşirler. Camların kristal faza dönüşümü atomlar arasındaki bağların kırılmasını gerektirir. Bu dışarıdan verilecek termal enerji ile olur. Camın kontrollü kristalleşmesi önemlidir. Çünkü camın, cam-seramiğe dönüşümü süresince boyutlarında ve hacminde değişim olur.

Kristalleşme, küçük mesafede iyi düzenlenmemiş sıvı yapıdan düzenli yapıya geçiş için yapılan işlemdir. Belli bir basınç altında sıvıdan katıya geçiş sabit sıcaklıkta olur ve bu sıcaklık donma noktası olarak bilinir. Kristalleşme işlemi sırasında yapılan bir gözlemde dönüşümün ana faz ile eşzamanlı olarak meydana gelmediği de bulunmuştur (Rose, 1987). Yani dönüşüm farklı merkezlerden ilerleyebilir. Kristal büyümesi (oluşumu) ilk olarak çekirdekler üzerinde ve küçük kristallerde meydana gelir. Bu nedenle kristalleşme işlemi; çekirdeklenme ve kristalleşme olarak ikiye ayrılır.

Çekirdeklenme sıvı fazda olduğunkinden daha uzun atomik düzeni olan bölgelerin oluşumunu kapsar. Bu kararsız ara durumlara embriyo denir. Embriyolar bir kritik büyüklüğe sahiptirler. Embriyoların büyüklüğü bu kritik büyüklüğü geçtiğinde kararlı fazların oluştuğu çekirdekler oluşur. Çekirdeklenme ise iki türlüdür; homojen çekirdeklenme ve heterojen çekirdeklenme.

1.7.1. Homojen Çekirdeklenme

Homojen çekirdeklenmede kristaller ilk küçük embriyolar üzerinde büyürler. Sıvı fazın yapısındaki lokal dalgalanmalardan dolayı doğan embriyolarda oluşan homojen çekirdeklenmeyi, yabancı parçacıkların dışarılanma probleminden dolayı gözlemlemek zordur. Homojen çekirdeklenmede ana fazın bütün elemanları kimyasal, enerjik ve yapısal olarak özdeş olduklarında, yüksek derecede süper doyma ve sıvı fazın süpersoğutulması sırasında meydana gelir. Camın her yerinde böyle çekirdeklenme olması ihtimali aynıdır. Homojen çekirdeklenme olasılığı süperdoyma derecesiyle orantılıdır. Ana faz içinde yeni bir faz (çekirdek) oluşması için sistemin serbest enerjisinde artış olmalıdır (Gibbs, 1928). Çekirdeklenme sırasında meydana gelecek serbest enerji değişimine iki farklı katkı vardır. İlki embriyo ve ana faz arasında bir sınır veya yüzeyin oluşması, yani ara yüzey enerjisinden dolayı serbest enerjideki kazancın sonucudur. İkincisi embriyo içindeki atomların düzenlenişi çevresindekilerden daha iyi olacağından serbest enerjide bir azalmanın olmasıdır. Bu nedenle birbirine zıt iki faktör vardır. r yarıçapındaki bir bölge için serbest enerji;

$$\Delta F=-(4/3)\pi r^3\ \Delta f_v+4\pi r^2 \Delta f_s \qquad (1.7.1.1)$$

dir (Gibbs, 1928). Burada Δf_v; bir fazdan diğerine dönüşüm oluyorken birim hacim başına serbest enerjideki değişim ve Δf_s; iki faz arasındaki yüzey alanı başına enerjidir.

1.7.2. Heterojen Çekirdeklenme

Heterojen çekirdeklenmede kristaller, çekirdeklerden kimyasal olarak oldukça farklıdır. Sisteme dışardan katılan belli katı cisimler kristalleşmeyi geliştirir. Bu etki heterojenlik ile açıklanmaktadır. Bir numunede boşluklar, safsızlıklar, dislokasyonlar ve tane sınırları gibi örgü kusurları bulunduğunda heterojen çekirdeklenme görülür.

Genelde kusur merkezlerinde, tercihli yerlerde ortaya çıkan ve homojen olmayan bu çekirdeklenmeye heterojen çekirdeklenme denir. Bu tip çekirdeklenme daha çok camların dış yüzeyinde meydana gelmekle birlikte yüzey tabakasının içinde de meydana gelir (Turnbull, 1952: Vonnegut, 1947)

1.8. Kristal Büyütme

Çekirdeklenme evresinden sonra gelen kristal büyütme işlemi üretilecek materyalin morfolojisini belirlemede oldukça önemlidir. Kristal büyümesi için zamana ve sıcaklığa ihtiyaç vardır. Isıtma hızı da cam-seramik üretiminde dikkat edilmesi gereken faktördür. Yüksek ısıtma hızında termal zorlanmalar sonucu çatlaklar oluşabilir, yavaş ısıtma hızında ise numunede artık cam kalması sonucu oluşan ürünün mekanik ve kimyasal özellikleri azalır. Kristal büyümesi genel olarak iki faktöre bağlıdır;

- Belli bir hızda düzensiz cam yapı büyüyen kristalin periyodik örgüsü olarak yeniden düzenlenir.
- Belli bir hızda faz dönüşümü işleminde bir enerji açığa çıkar ve bu kristal cam ara yüzeyinden çıkan ısı akış hızıdır.

Kristal yapının serbest enerjisi cam yapıdakinden ΔG kadar küçüktür. Cam kristal ara yüzeyindeki bir atom serbest aktivasyon enerjisi (bir reaksiyonun oluşumunu sağlamak için gerekli enerjidir) ΔG^{u}' ya eşit bir enerji bariyerini aşmalıdır. Kristal büyüme hızı için genel ifade

$$U=a_o \upsilon \exp(-\Delta G^{u}/RT)(1-\exp(\Delta G/RT)) \qquad (1.8.1)$$

olarak bulunur (Hermann, 1972). Burada a_o; atomlar arası mesafe ve υ; kristal cam ara yüzeyindeki atomun titreşim frekansıdır. Bu bağıntı verilen bir atomun bir yerden çıkarılma veya bir yere eklenme olasılığının kristal sıvı ara yüzeyinin her yerinde aynı olduğu kabulü üzerine kurulmuştur. Genellikle büyüme ara yüzeyi kesen vida dislokasyonları ile yerleşim yerlerine eklenecek diğer atomlar için termal olarak elverişli olan mekanizma ile olur.

Sonuç olarak camların mikroyapısına etki eden faktörleri beş grupta toplayabiliriz; a) zaman b) sıcaklık c) çekirdeklenme d) kristal büyümesi ve e) içyapıdır.

1.9. Cam-Seramik Yüksek Sıcaklık Süperiletkenleri

Cam-seramik yüksek sıcaklık süperiletkenleri ilk olarak Komatsu ve arkadaşları tarafından Bi-Sr-Ca-Cu-O türü süperiletkenlerin eritilip hızlı soğutulması (quenching) sonucu elde edildi (Komatsu, 1988). Böylece yüksek yoğunlukta, homojen ve 100 $^{\circ}$K civarında geçiş sıcaklığına sahip materyaller elde edilmeye başlandı. YBCO ve TBCCO türü sistemler için cam-seramik metodu denendi ama camlaşma özelliği olmayan oksitlerden meydana geldiği için başarılamamıştır.

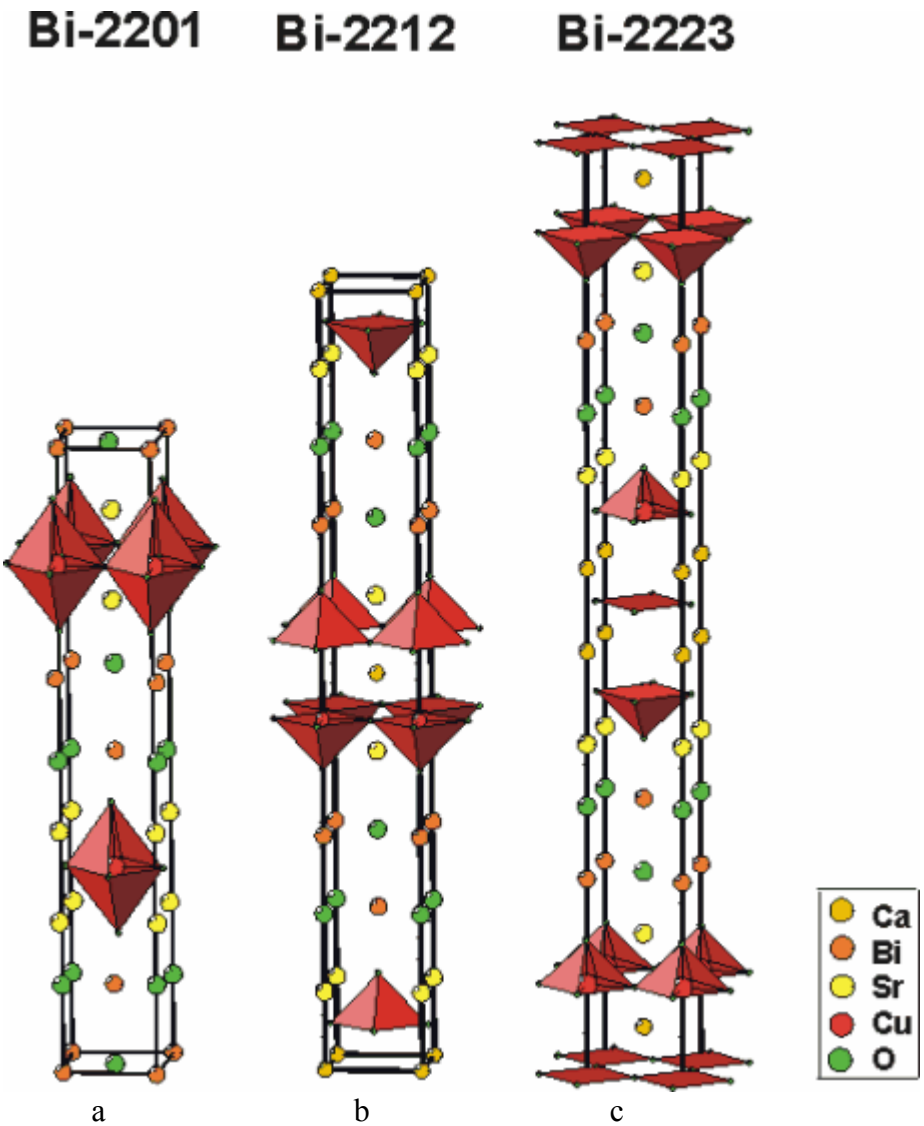
1.10. Yüksek Sıcaklık Süperiletkenlerin Kristal Yapıları

Süperiletkenlerin yapılarının anlaşılmasında kristalografik çalışmaların büyük önemi vardır. Kristaloğrafik çalışmalardan faydalanarak birim hücre parametreleri hesaplanabilir, hücredeki atomların yerleri, atomik düzensizlikler gibi yapı ile ilgili bilinmeyenler ortaya çıkar. Yüksek sıcaklık süperiletkenleri genelde tetragonal ve ortorombik yapıda olmaktadırlar ve yapıdaki oksijen miktarı yapının türünün belirlenmesinde oldukça önemli olmaktadır.

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

Bi-Sr-Ca-Cu-O (BSCCO) sistemlerinde süperiletkenlik Maeda ve arkadaşları tarafından 1988 yılında keşfedilmiştir (Maeda ve Tanaka, 1987). Bu süperiletken grubun özelliklerinin başlangıç kompozisyonlarına, hazırlama yöntemlerine ve seçilmiş olan yöntemin değişken parametrelerine (sinterleme sıcaklığı ve sinterleme süresi vb.) oldukça hassas olduğu görülmüştür (Tarascon, 1988). BSCCO sistemlerinde, $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+y}$ genel formülü ile elde edilebilen üç faz mevcuttur. Genel denklemde n, bir birim hücrede bulunan Cu-O tabakalarının

sayısını vermektedir. n=1 için 30 ° K sıcaklığa sahip $Bi_2Sr_2CuO_{6+y}$ (2201), n=2 için yaklaşık 85 ° K sıcaklığa sahip $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+y}$ (2212), n=3 için 110 ° K kritik sıcaklığa sahip $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+y}$ (2223) fazları elde edilmektedir (Tarascon, 1988). Şekil 1.6'da gösterilen bu fazların birim hücreleri iki çift Bi-O tabakaları arasına yerleşmiş Sr-O, Cu-O ve Ca-O tabakalarından ibarettir.



Şekil 1.6 BSCCO sisteminin kristal yapıları a) n=1 fazını b) n=2 fazını c) n=3 fazını göstermektedir

n=1 fazında Cu atomları, O atomları ile kare piramidal bir yapı göstermektedir. Piramidal yapının alt ve üst kısımlarında Sr-O tabakaları

bulunmaktadır. Bir birim hücrede, dört tane Bi-O tabakası bulunmaktadır. Yalnızca Cu-O kare piramidal yapının üst kısmını düşünürsek, ilk Bi-O tabakası olan BiO_3 , $Sr\text{-}O_2$ tabakasından 2.9 $\mathring{A}$, ikinci Bi-O tabakası olan BiO_2 ise 2.0 $\mathring{A}$ uzaklıktadır. Bu uzaklıklar, benzer olarak alt Bi-O tabakaları için de geçerlidir (Şekil 11.1). n=1 fazının, $a \approx b$=5.4 $\mathring{A}$ ve c=24.4 $\mathring{A}$ birim hücre boyutlarına sahip hacim merkezli tetragonal ya da $a \approx b$=3.9 $\mathring{A}$ ve c=24.4 $\mathring{A}$ birim hücre boyutlarına sahip ortorombik simetride olduğu ileri sürülmektedir (Tarascon, 1988: Mei, 1988).

n=2 fazı ise, n=1 fazından, Cu-O tabakaları arasında bir Ca-O tabakasının bulunması dışında farklı değildir. Yani, iki $Sr\text{-}O_2$ ve bir Cu-O tabakasından oluşan Sr-Cu-Sr düzeni bozulmakta, iki $Sr\text{-}O_2$ tabakası arasında ikinci bir Cu-O tabakası oluşmakta ve yine bu iki Cu-O tabakası arasına, bir Ca-O tabakası girmektedir (Şekil 11.1). Böylece, Sr-Cu-Ca-Cu-Sr düzeni oluşmaktadır. Bu fazda Cu-O tabakaları, CuO_5 piramitleri şeklindedir. Birim hücre boyutları $a \approx b$=5.37 $\mathring{A}$ ve c=30.8 $\mathring{A}$ olarak verilmektedir (Tarascon, 1988). Kristal simetrinin, ortorombik ya da psuedo tetragonal olduğu ileri sürülmektedir.

n=3 fazında ise, Bi-O ve Sr-O tabakalarının sayısı ve düzeni değişmemekte ve birer tane daha Cu-O ve Ca-O tabakalarının yapıya girmesi ile Sr-Cu-Ca-Cu-Ca-Cu-Sr düzeni oluşmaktadır. Son oluşan Cu-O tabakasında bakırın oksijen ile karesel bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Örgü parametreleri $a \approx b$=5.4 $\mathring{A}$ ve c=37.1 $\mathring{A}$ boyutlarındadır ve kristal simetri tetragonaldir (Gupta, 1990, Zhu, 1991, Subramanian, 1988).

Bu sistemlerde süperiletkenlik geçiş sıcaklığının, Cu-O tabakalarının artması ile arttığı görülmektedir. BSCCO sistemlerinin genel yapısal karakteristiklerinden birisi de bunların tek faz olarak elde edilmesinin zorluğudur. Bir başka özellikleri de sonuç stokiyometrilerinin başlangıç stokiyometrilerinden oldukça farklı olabilmeleridir. Maeda ve arkadaşları (Maeda, 1988) bakırca zengin 2223 (n=3) fazını hazırlayabilmek için 1112 çıkış stokiyometrisini, Tarascon ve arkadaşları (Tarascon, 1988) ise 4336 çıkış stokiyometrisini kullanmışlar ve genelde tek faz elde edememişlerdir. Tek bir tanecikte bile görülen bu karışık faz özelliği, BSCCO

sistemlerini bozuk ve karmaşık yapılı bir hale getirmektedir. Mikro yapıda bile görülen bu bozukluk ve karışık faz özelliği, bu sistemlerin bütün özelliklerini (kritik sıcaklık, kritik akım yoğunluğu ve kritik magnetik alan gibi) etkilemektedir. Örneğin, 110°K kritik sıcaklığına sahip n=3 fazında kritik sıcaklığın başlangıcı 110°K olmasına rağmen, tanecik sınırları yakınlarında n=1 ve n=2 fazlarının oluşması nedeniyle sıfır direnç daha düşük sıcaklıklarda elde edilebilmektedir. Yapıda bizmut ile kurşunun kısmi yerdeğiştirmesinin direnç-sıcaklık (R-T) eğrilerinde görülen bu istenmeyen durumu ortadan kaldırarak özelliklerde iyileşme sağladığı görülmüştür (Gren, 1990). Bütün yüksek sıcaklık süperiletken sistemlerinde olduğu gibi, BSCCO sistemlerinin kristal yapısı da c örgü parametresinin a ve b örgü parametrelerine göre oldukça büyük olmasından dolayı büyük bir anizotropi göstermektedir.

1.11. Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O Camlarda Süperiletkenlik Faz Oluşumu

1.11.1. Cam Oluşumu

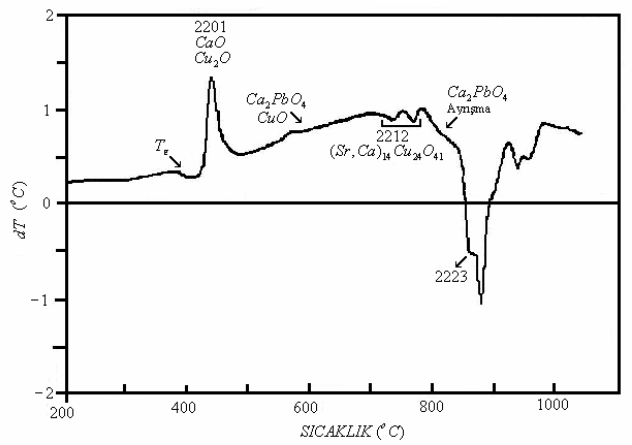
Cam parçalarından, levhalardan, filmlerden, çubuklardan, silindirlerden, borulardan, polikristal ve monokristal tellere kadar çeşitli şekillerde cam ve cam seramik materyaller oluşturabiliriz. Camları hazırlamadaki en yaygın teknik, tipik başlangıç tozları olan Bi_2O_3, $SrCO_3$, $CaCO_3$, CuO tozlarını karıştırmak, Pb katkılamak ve öğütmek veya $Bi(NO_3)5H_2O$, $Pb(NO_3)_2$, $Ca(NO_3)_24H_2O$, $Sr(NO_3)_2$ gibi nitratlar kullanmaktır. Karışım Pt veya alumina gibi bir potaya konulur ve erime sıcaklığının üzerinde bir sıcaklığa getirilerek (1200-1400°C) karışımın homojenliğini sağlamak için bu sıcaklıkta eritilir. Elde edilen bu eriyik soğuk haldeki iki metal levha arasında ani olarak sıkıştırılmak süretiyle hızlı soğutmaya tabi tutulur, bu metod quenching olarak bilinir. Bu işlem sonunda cam elde edilir. Bi ve Pb nin varlığından dolayı önemli miktarda buharlaşmayı engellemek için ısıl işlem süresini sınırlı tutmak gerekmektedir. Bu yolla hazırlanan camlar son derece homojen olmaktadırlar, bununla beraber bir miktar CaO ve Cu_2O kristal fazları da içermektedirler. Uygulanan ısıl işlem esnasında oksijen verilmesi de söz konusu olabilmektedir. Cam örnekler ya sıcaklık istenilen düzeye getirildikten sonra fırına konulur ya da örnek fırın içerisindeyken istenilen sıcaklığa ayarlanır. Değişik

araştırmacılar faz oluşumunu; sıcaklığın, zamanın ve kısmi oksijen basıncının değişiminin bir fonksiyonu olarak detaylı bir şekilde araştırmışlardır.

1.12. Yüksek Tc Fazlarının Oluşumu

1.12.1. İlk Kristalleşme (2201 Fazının Oluşumu)

BSCCO camlarda kristalleşme çalışmaları Pb'li ve Pb'siz olmak üzere iki şekilde yapılmıştır. Pb'siz sistemle karşılaştırıldığında yüksek, sıcaklık (T_c= 110 $^{\circ}K$) 2223 fazının oluşturulması daha kolay olduğu için Pb karışımlı malzemelerle ilgili çalışmalara daha çok çaba harcanmıştır. Pb karışımlı malzemelerin elde edilmesi; Pb'nin bileşiğe katılması, yani Pb'nin Bi ile yer değiştirmesi ve Pb nin serbest olduğu yani atomlar arasında serbest halde dolaşması olarak iki şekildedir. Fakat, Pb katkı işleminin 2223 fazının elde edilmesine daha çok olanak verdiği gözlenmiştir. Pb-katkı ve Pb-serbest BSCCO sisteminin her ikisinde de kristalleşme esnasında ilk olarak 2201 fazı oluşmaktadır. 2201 fazıyla ilgili detaylı bir çalışma, XRD, DTA ve sıcak-aşama (hot-stage) TEM kullanılarak Kim ve arkadaşları tarafından yapılmıştır (Kim, 1992). Düşük sıcaklıkta kristalleşme 2201 fazını geniş bir bileşen alanına dağıtmaktadır. Kristalleşme 430°C' de başlar ve 750°C' de tamamlanmaktadır. Kim ve arkadaşları, hızlı soğutmaya (quenching) tabi tutulan erimiş camda quenching esnasında çekirdek yapıda, 2201 fazına rastlamışlardır. Wong-Ng ve arkadaşları (Wong-Ng, 1992) kristalleşme ile birlikte oluşan termal olayları DSC kullanarak araştırmışlardır. Şekil 1.7 $Bi_{1.84}Pb_{0.34}Sr_{1.91}Ca_{2.03}Cu_{3.06}O_y$ sistemi için, DSC (Differential Scanning Calorimetry) grafiğini göstermektedir. Grafiğe göre 730°C civarında 2212 fazı oluşmaktadır. 2223 fazı ise 830-850°C civarında meydana gelmektedir ve bu fazın oluşumu için çok aşırı olmamak kaydıyla uzun süre sinterleme gerekmektedir. Çok aşırı sinterleme süresi 2223 fazının 2201 fazına eğilimini artırır. Örnek 850°C de erimektedir.



Şekil 1.7 $Bi_{1.84}Pb_{0.34}Sr_{1.91}Ca_{2.03}Cu_{3.06}O_y$ sistemi için DSC (Differential Scanning Calorimetry) grafiği (Wong-Ng ve ark., 1992)

BSCCO camlarında yüksek sıcaklıklarda bakır iyonlarının çoğu Cu(I) durumunda bulunurlar. Zheng, $2CuO(s) = Cu_2O(s) + O_2(s)$ denklemine göre CuO'nun artan sıcaklıkla birlikte CuO_2 ve O_2' ye ayrıştığını ve üç süperiletken faz 2201, 2212, 2223' teki ortalama bakır valanslarının sırasıyla 1.86, 2.07 ve 2.29 olduğunu belirtmiştir (Zheng, 1991). Camlardaki ilk kristal fazı 2201 fazıdır ve dolayısıyla 2201 fazındaki ortalama valans camdakinden daha yüksektir ve kristalleşme süreci oksitlenme türündendir.

1.12.2. 2212 Fazının Oluşumu

2212 fazının, 2201 ve 2223 fazlarının oluşum sıcaklıklarının arasındaki bir sıcaklık değerinde oluştuğuyla ilgili genel bir görüş vardır. Pb-serbest ve Pb-katkılı iki durum için 2212 fazının oluşma mekanizmasını şu şekilde gösterebiliriz:

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

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

Sıcaklığın 600 °C' nin üstüne çıkmasıyla reaksiyon ilerlemektedir ve reaksiyonun ana ürünü olarak 2212 fazı oluşmaktadır.

Sato ve arkadaşları (Sato, 1993), $Bi_2Sr_2CaCuO_x$ cam için kristalleşme mekanizmasını tartışmışlardır. Onlar, Cu(II) tüketilene kadar önce $Bi_2Sr_2CuO_y$ fazının oluştuğunu, daha sonra kalan camda $Bi_2Sr_{3-x}CaO_y$ ($x \approx 1$) ve Cu_2O oluştuğunu varsaymışlardır. Örnek 780 °C' ye ısıtıldığında CuO_2' nin varlığına bağlı olarak bir sıvı oluşmaktadır. Bu sıvının; Cu(I)' i Cu(II)' ye dönüştürmede oksijen difüzyonuna yardımcı olduğu belirtilmiştir. Özetle;

$$Bi_2Sr_2CuO_y + Bi_2Sr_{3-x}Ca_xO_y + Cu_2O \xrightarrow{780^\circ C} \text{melt Cu(I)} \xrightarrow{780^\circ C} Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$$

Holesinger ve arkadaşları (Holesinger, 1992) O_2' deki $Bi_2Sr_2CaCu_2O_y$ için kristalleşme sürecinin, iki adımda ortaya çıktığını bulmuşlardır. Önce 2201 ve CuO_2 çekirdekleşmiştir; sonra Sr, Ca ve $Bi_2Sr_{3-x}Ca_xO_y$ kristalleri oluşmuştur. 2212 fazı 800 °C' de dominant bir faz olarak ortaya çıkmaktadır.

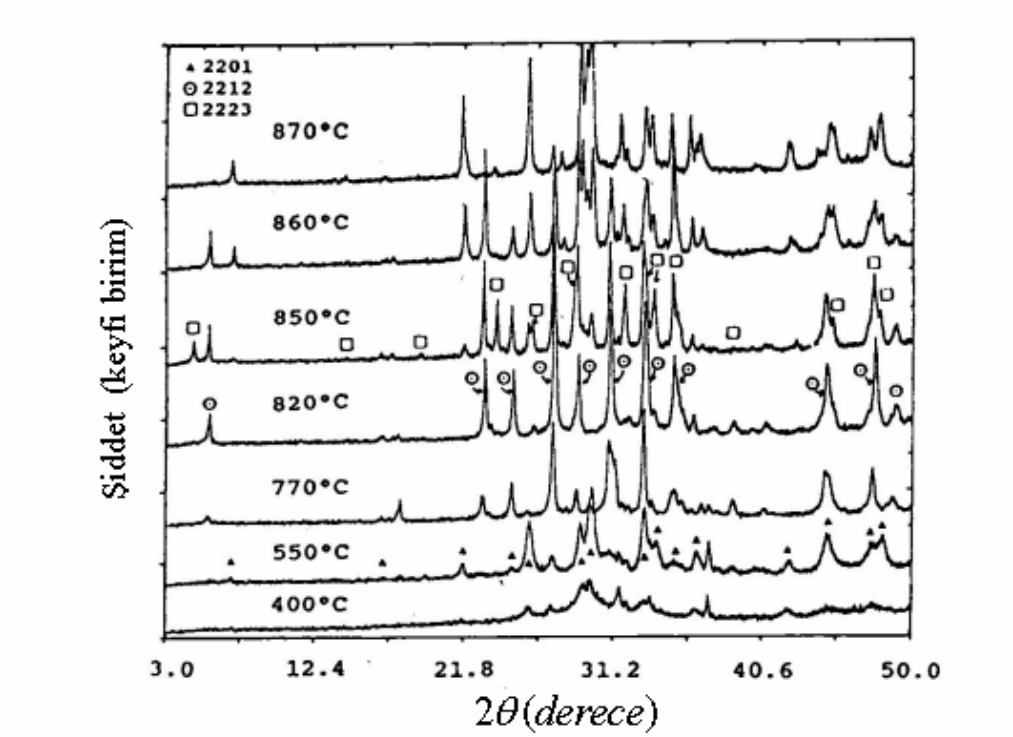
$$SrO + CaO + Bi_2Sr_3Ca_xO_y \xrightarrow{800^\circ C} 2212$$

1.12.3. 2223 Fazının Oluşumu

2223 fazının oluşumu farklı şekillerde yapılabilmektedir. Bu oluşum, başlangıç kompozisyonuna, ısıl işlem uygulama şartlarına ve oluşan ara fazlara dayanan, farklı sıralamalar ile sentezlenebilmesi mümkün olduğu için tüm durumlara uyan tek bir oluşum sırası olmayabilir. Wong-Ng ve arkadaşları (Wong, 1992) bu oluşum için aşağıdaki sıralamayı önermişlerdir;

$Bi_{1.84}Pb_{0.34}Sr_{1.91}Ca_{2.03}Cu_{3.06}O_y$ sistemi için,

400 °C: Ca, Cu_2O ve 2201 kristalleşme başlar.



Şekil 1.8 400, 550, 770, 820, 860 ve 870 ° C sinterleme sıcaklıklarında $Bi_{1.84}Pb_{0.34}Sr_{1.91}Ca_{2.03}Cu_{3.06}O_y$ sistemi için XRD grafiği

550 ° C: Ca_2PbO_4, CuO oluşur.

700 ° C: $(SrCa)_{14}Cu_{24}O_{41}$ oluşmaya başlar.

730 ° C: 2201+CaO+CuO $\rightarrow$ 2212 az miktarda oluşur.

820 ° C: $Ca_2PbO_4 \rightarrow CaO+PbO$; PbO, CuO, CaO'nun eritme özelliğinden dolayı erime oluşur.

2201+CaO+CuO $\rightarrow$ 2212 erime difüzyona yardımcı olur.

$CaO+(Sr, Ca)_{14}Cu_{24}O_{41} \rightarrow (Ca, Sr)_2CuO_3$

840 ° C: 2212+CaO+CuO $\rightarrow$ 2223 büyük miktarda 2223 fazı oluşur. 2212 matrisine Ca-O, Cu-O tabakalarının yerleştirilmesi ve erime destekli difüzyonu 2223 çekirdeğinin oluşmasına neden olur ve bunu takiben tane büyümesi ve tane birleşmesi yer alır.

860 ° C: 2223 $\rightarrow$ 2201+Cu_2O+$(Ca, Sr)_2CuO_3$

870 ° C: 2212 $\rightarrow$ 2201+Cu_2O+$(Ca, Sr)_2CuO_3$

Tüm bu oluşumun XRD sonuçları Şekil 1.8 de görülmektedir.

Süperiletkenlik çalışmaları sırasında bazı elementlerin ve/veya bileşiklerin anahtar fonksiyon rolündeki etkileri araştırmacılar tarafından şu şekilde özetlenmiştir:

i) Ca eklenmesi erime noktasını düşürecektir ve $Bi_2Sr_2CuO_{6+x}$' in kararlılık bölgesi de buna bağlı olarak genişleyecektir. Önemli miktarlarda 2223 fazı oluşturmak için çok miktarlarda Ca ve Cu gerekmektedir.

ii) Pb' nin etkisi;
-Cam geçiş sıcaklığı T_g yi düşürür
-Cam kararlılığını artırır
-Ca_2PbO_4 oluşumuna neden olur
-Ca^{3+}/Cu^{2+} oranını artırır
-Yüksek T_c fazlarının oluşumunda bir akı (flux) olarak davranır
-2223 fazının hacim kesirini artırır
-Aşırı miktarda olduğunda; ara fazların oluşum sıcaklığını düşürür. Sr-Pb-O oluşumuna katkı yapar.
-Yüksek T_c fazların yapısında Bi yerine kullanılır.

iii) Ca_2PbO_4 ün etkisi;
-Bir Ca deposu görevi görür
-Kısmen erimiş materyal oluşturur
-2223 oluşturmak için hızlı bir reaksiyon yolu sunar
-2212 fazının oluşumunu hızlandırır
-820 $^\circ$C civarında ayrışır veya erir

1.13. Kristalleşmenin ve Faz Oluşumunun Kinetiği

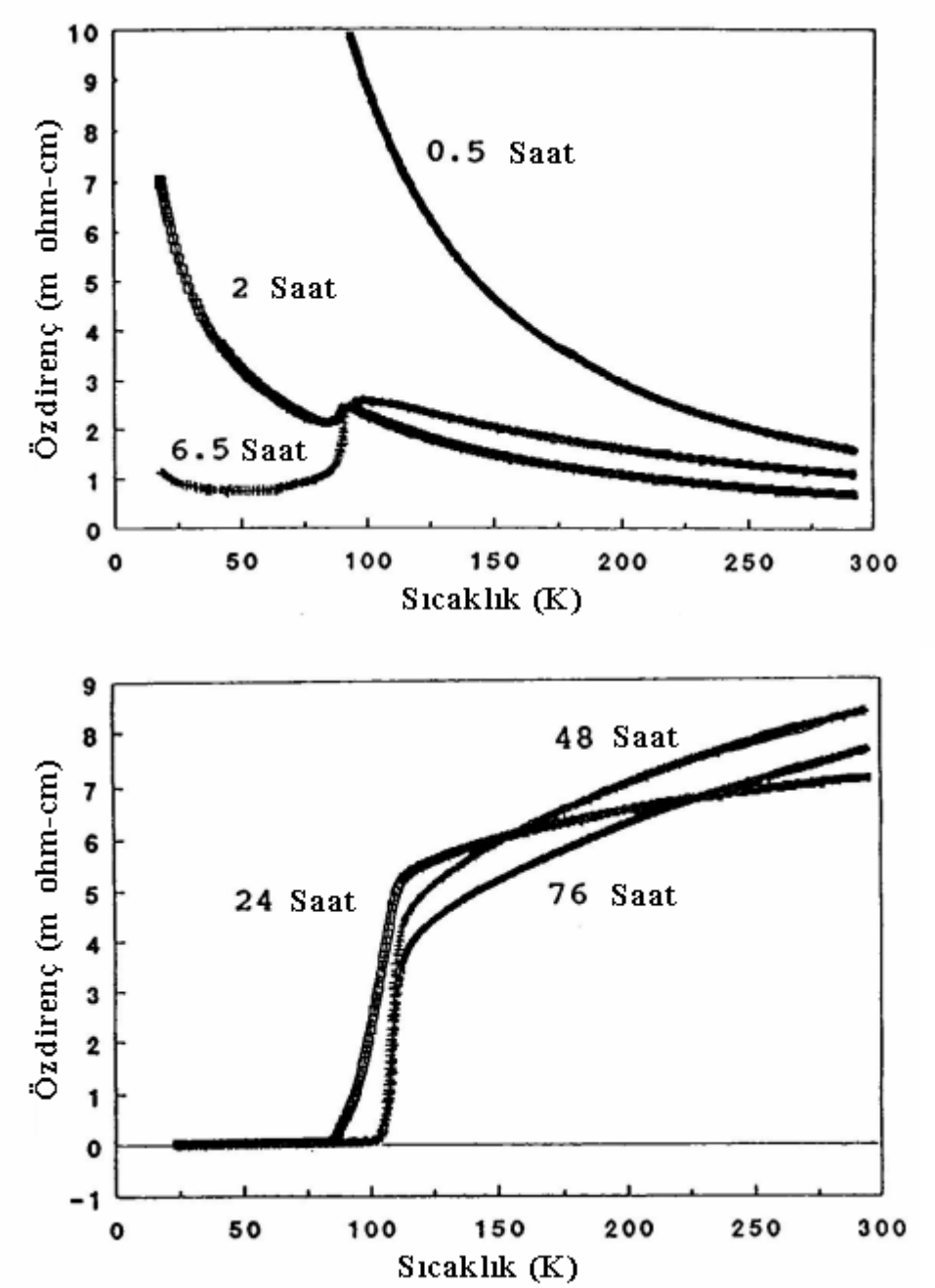
BSCCO camlarının kristalleşmelerinin kinetik çalışmaları Tatsumisago ve arkadaşları (Tatsumisago, 1989) tarafından $Bi_xCaSrCu_2O_w$ (x=1.5, 2.7) bileşiği üzerine, Zheng (Zheng, 1991) tarafından $Bi_4Ca_3Sr_3Cu_4O_y$ bileşiği üzerine ve Bansal (Bansal, 1992) tarafından $Bi_{1.5}Pb_{0.5}Sr_2Ca_2Cu_3O_x$ bileşiği üzerine, Komatsu ve arkadaşları (Komatsu, 1993) tarafından $Bi_2SrCaCu_2O_x$ bileşiği üzerine yapılmıştır. Tatsumisago, yüzey kristalleşmesinin ana mekanizma olduğunu bulmuştur. Zheng,

izotermal olan ve olmayan DSC çalışmalarını kullanarak kristalleşme kinetiğinin Avrami denklemi olarak bilinen $x=1-\exp(-(kt)^n)$ eşitliğine uyduğunu bulmuştur, burada x, t zaman sonra kısmi kristalleşme ve $n \approx 3$, ki bu da üç boyutta kristal büyümesini temsil etmektedir.

Wang ve arkadaşları (Wang, 1993) ile Gao ve arkadaşları (Gao, 1994)' nın yaptıkları çalışmalarında rapor ettiklerine göre, reaksiyon işlemi üç kısımdan oluşmaktadır; iletim dönemi, otomatik katalitik (hızlanma) dönemi ve ön erime dönemi. Wang ve arkadaşları 2212 fazının kayboluşunun, 2223 fazının hızlanma döneminde yavaş olduğunu gözlemlemişlerdir ve bu da 2212' nin Ca ve Cu olarak zengin olan sıvıda kısmen eridiğini veya parçalara ayrıldığını göstermektedir. Daha sonra sıvı fazdaki Ca ve Cu 2212 yüzeyine difuz eder. Bu perovskit yapı benzeri Ca-Cu-O tabakaları 2212 matrisine yerleşir. Bu noktada, 2223 ün çekirdeği 2212 nin ara yüzeyinde ve sıvıda oluşur ve sıvılardan kristalleşir ve büyür, tabakalar dışarı doğru ilerler. 2223 taneleri birbirleriyle karşılaştıklarında büyüme oranı yavaşlar. Gao ve arkadaşları faz oluşumunu kontrol altına alan başlıca faktörün aktivasyon enerjisi olduğunu bulmuşlardır. Pb-katkılı sistemin 2223 fazının aktivasyon enerjisi bu katkıya sahip olmayan sistemden çok daha düşüktür. Pb-katkılı 2223, 2212 ve Pb-serbest 2212' nin faz oluşumları $x=1-\exp(-(kt)^n)$ denklemiyle uyum içerisindedir.

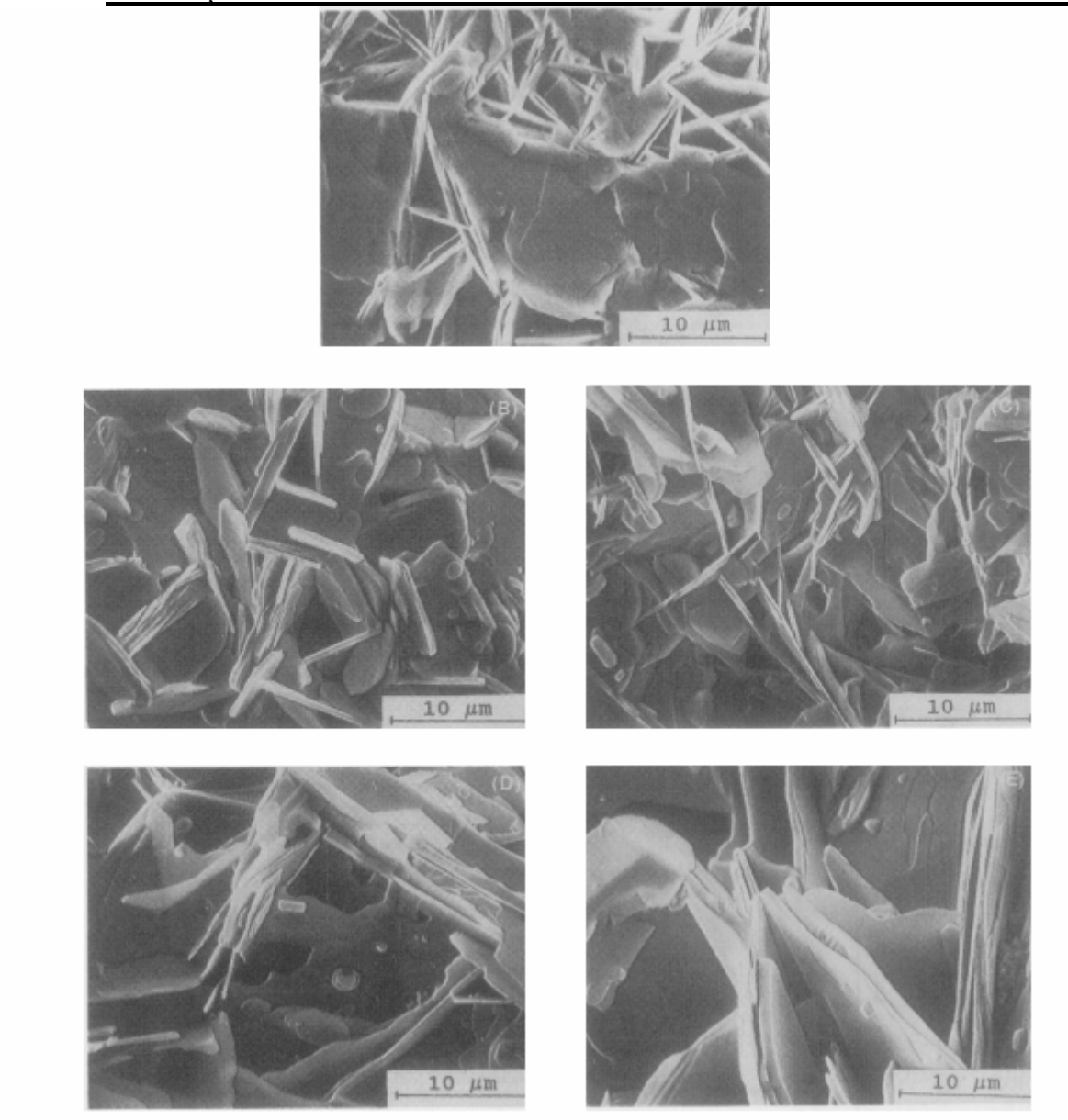
Wong ve arkadaşları uygun bir sinterleme sıcaklığında 2201 ve 2212 fazlarının kısa bir süre içerisinde oluştuğunu gözlemlemişlerdir. Örneğin, $Bi_{1.5}Pb_{0.5}Sr_{1.25}Ca_{1.75}Cu_2O_x$ sisteminde $840^\circ C$'de 10 dakikalık bir ısıl işlem sonucunda 2212 fazını önemli bir kısmı ile birlikte 2201 fazı gözlenmiştir. Diğer taraftan, 2223 fazının sadece uzun süreli bir ısıtma işlemi sonucunda oluştuğu bilinmektedir. Bu, 2212 fazının hızlı oluşumundan ve çok yavaş kaybolmasından dolayı olabilir.

$Bi_{1.84}Pb_{0.34}Sr_{1.91}Ca_{2.03}Cu_{3.06}O_y$ sistemi için ısıl işlem sürelerinin elektriksel özdirence olan etkileri Şekil 1.9a ve 1.9b' de görülmektedir. Yüksek T_c fazlarının ısıl işlem uygulama süresiyle oluşma düzeni ısıl işlem sıcaklığına benzer bir sıra izlemektedir; yani; $2201 \rightarrow 2212 \rightarrow 2223$. 0.5 saatten sonra ana faz 2201 fazıdır, örnek tamamen yalıtkandır. 2-3 saat sonra 2201' in harcanmasıyla önemli



Şekil 1.9 $Bi_{1.84}Pb_{0.34}Sr_{1.91}Ca_{2.03}Cu_{3.06}O_y$ örneğine ait özdirenç eğrileri a) 0.5, 2, 6.5 saat için ve b) 24, 48, 76 saat için

miktarda 2212 oluşur. 90 ve 100°K arasındaki geçişte süperiletken faz başlangıcı görülür (şekil 1.9b). Fakat, 2212 tanecikleri 6.5 saat ısıl işlemden sonra bile tanecikler arası büyük ölçüde bağlantısızdır. 24 saat sonra özdirenç eğrileri, (Şekil 1.10a,b,c,d,e) SEM fotoğraflarında görüldüğü gibi bağlantılı bir 2212 tanecikleri görünümü tüm örneklerde oluştuğunu belirtmektedir. 24 saat sonra 2223 fazı önemli miktarlarda oluşmuştur. 2223 fazındaki tanecikler arası bağlantı ısıl işlem



Şekil 1.10 $Bi_{1.84}Pb_{0.34}Sr_{1.91}Ca_{2.03}Cu_{3.06}O_y$ örneğine ait SEM fotoğrafları. a) 0.5 saat için (2201 fazı baskın), b) 6.5 saat için (2212 fazı baskın), c) 24 saat için (2212 ve 2223 fazı baskın), d) 88 saat için (2223 fazı baskın), e) 192 saat için (2223 ve 2212 fazı baskın)

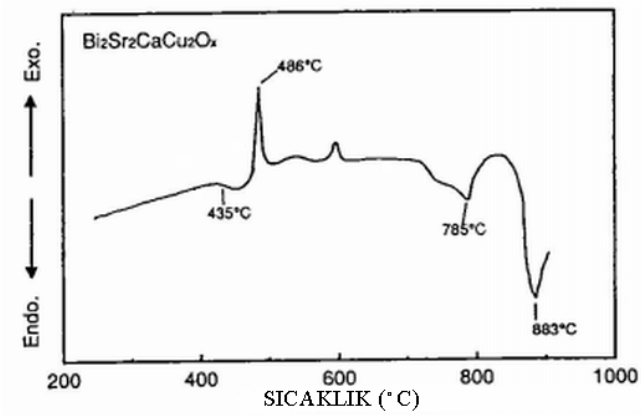
süresinin artmasıyla daha da güçlenmektedir. Buna da 2212 miktarındaki bir azalma ve T_c 'de bir artışla birlikte süperiletken geçişin güçlenmesi eşlik eder. 24 saatlik ısıl işlem sonunda ortalama tanecik çapı 5-10 mikrometreyken , bu değer 192 saatlik ısıl işlem sonunda 20 mikrometreye çıkmaktadır. Yine bu sürenin sonunda levhamsı taneciklerin kalınlıkları yaklaşık 0.3 mikrometreden 1 mikrometreye çıkmıştır.

1.14. Bi-Tabanlı Camların Termal Kararlılığı

Bi-tabanlı camlar 1200°C'deki eriyiklerin hızla oda sıcaklığına soğutulmalarıyla (melt-quenching) hazırlanmaktadır ve böylece büyük miktarlarda bakır yani % 70-80 civarında, monovalent (tek değerlikli) Cu^{+} iyonlar olarak ortaya çıkmaktadır (Zheng, 1991: Sato, 1995). Diğer taraftan, $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ (düşük-T_c fazı) ve $(Bi,Pb)_2Sr_2Ca_2Cu_3O_x$ (yüksek-T_c fazı) süperiletken fazlardaki ortalama bakır değerliği 2.0'ın üzerindedir ve bu da süperiletken kristaller oluşturmak için camlara yeterli miktarda oksijen sağlanması gerektiği anlamına gelir. Dolayısıyla, başlangıç camlardaki bakır valans (değerlik elektronu) durumu ve kristalleşme mekanizması ya da süperiletken kristallerin oluşum davranışları arasındaki ilişkiyi anlamak oldukça önemlidir. Bi-tabanlı camlar, cam bilimi ve teknolojisi alanında yeni olduğu için, bu camların yapıları ve özellikleri de ilgi alanları arasındadır.

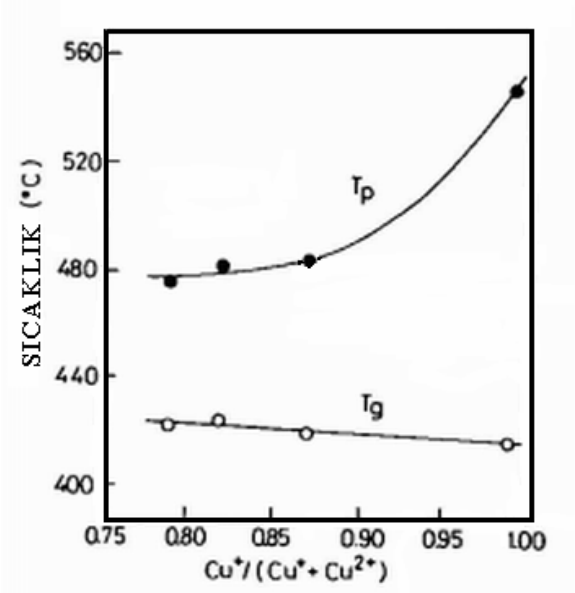
1.14.1.Termal (Isısal) Kararlılık ve Faz Ayrımı

Tipik bir örnek olarak, eritme-soğutma (melt-quenching) metoduyla hazırlanan $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ camın DTA eğrisi Şekil 1.11'de gösterilmiştir. Cam geçişi ve kristalleşme pikleri açık olarak 450°C civarında görülmektedir ve diğer endotermik pikler 785°C ve 883°C'de gözlemlenmiştir. Cam geçiş, T_g ve kristalleşme, T_x sıcaklık değerleri sırasıyla 435°C ve 486°C'dir. Diğer Bi-tabanlı camlarda da benzer DTA sonuçları gözlemlenmiştir.



Şekil 1.11 $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ camın DTA eğrisi (ısıtma oranı 10°K/dk)

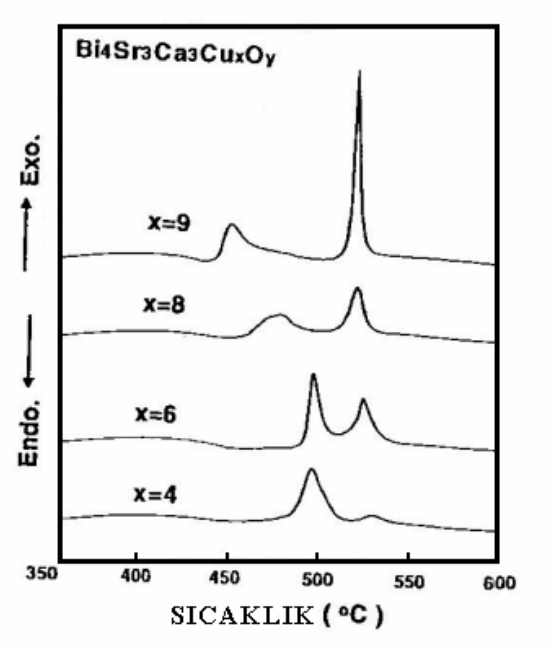
Genellikle Bi-tabanlı cam örnekleri 1200°C civarındaki sıcaklıkta hava ortamında eritilerek hazırlanmaktadır ve böylece bakır iyonları monovalent (tek değerlikli) Cu^{+} ve divalent (çift değerlikli) Cu^{2+} nın bir karışımı olarak ortaya çıkmaktadır, Çünkü 1026°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda CuO kristaller Cu_2O'ya dönüşür. Cu^{+} ve Cu^{2+} oranı kristalleşmeye karşı camın termal kararlılığını güçlü bir şekilde etkiler (Sato, 1993; Komatsu, 1993; Sato, 1995). Şekil 1.12 $R(Cu^{+})=Cu^{+}/Cu^{2+}$'nin bir fonksiyonu olarak $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ camlarda T_g ve kristalleşme pik sıcaklıklarının, T_p değerlerini göstermektedir. Termal kararlılığın, yani $\Delta T=T_p-T_g$'nin artan Cu^{+} ile artmakta olduğu görülmektedir. Cu^{+}'nın oksit bileşenlerinin kovalenti genellikle güçlüdür ve bu da niçin artan Cu^{+} içeriğiyle cam oluşturma yeteneğinin arttığını gösteren bir neden olabilir (Sato, 1995). $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ camının ısıtılması sırasında görülen ilk kristalleşme fazı, Cu iyonlarının neredeyse Cu^{2+} olarak ortaya çıktığı $Bi_2Sr_2CuO_x$ fazı olduğu için Cu^{+}'nın var olması camların kristalleşme oranını azaltacaktır.



Şekil 1.12 $R(Cu^{+})=Cu^{+}/Cu^{2+}$'nin bir fonksiyonu olarak $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ camlarda T_g ve kristalleşme pik sıcaklıklarının, T_p değerleri

Şekil 1.13 $R(Cu^{+})$=0.70-0.75 olan $Bi_4Sr_3Ca_3Cu_xO_y$ cam gruplarına ait DTA eğrisini göstermektedir (Komatsu, 1993). Birinci kristalleşme piki artan Cu içeriğiyle

daha düşük sıcaklıklara kaymıştır. İkinci pike benzeyen birinci kristalleşme pikinin şiddeti, artan Cu içeriğiyle birlikte ciddi bir düşüş göstermektedir.

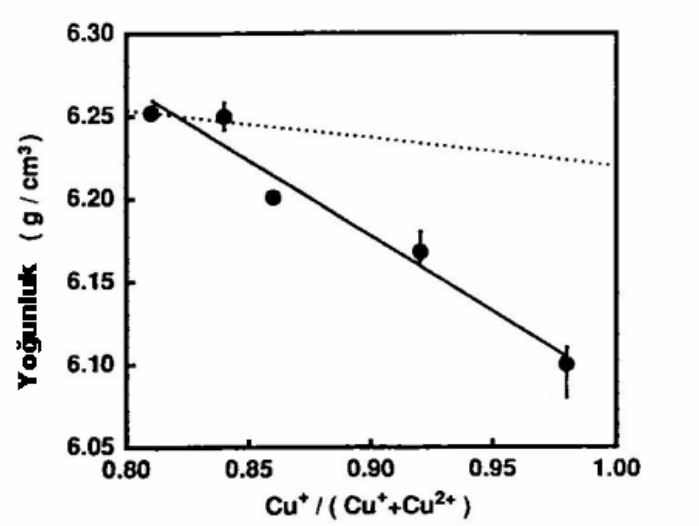


Şekil 1.13 R(Cu^{+})=0.70-0.75 olan $Bi_4Sr_3Ca_3Cu_xO_y$ cam gruplarına ait DTA eğrisi

1.15. Bi-Tabanlı Camların Bazı Fiziksel Özellikleri

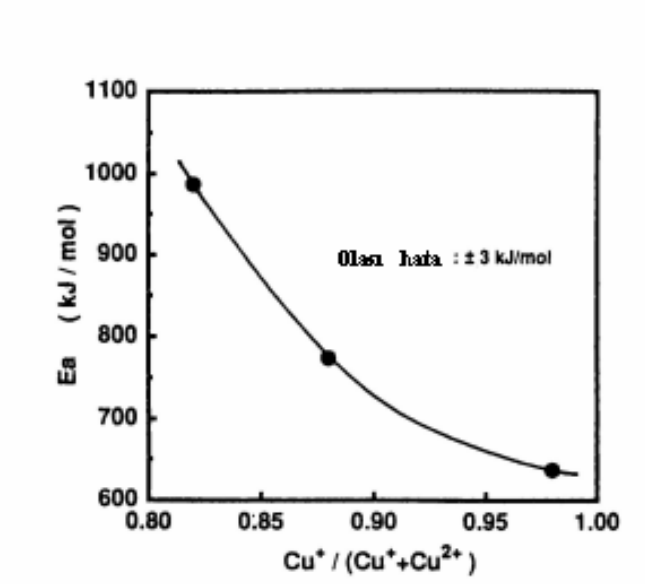
Bazı Bi-tabanlı camların yoğunlukları, Zheng ve arkadaşları (Zheng, 1989) tarafından araştırılmış ve $Bi_4Sr_3Ca_3Cu_4O_x$ camları için 5.77 gr/cm^3 değeri elde edilmiştir. $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ camının yoğunluğu üzerinde, bakır valans durumunun etkisi Şekil 1.14'de R(Cu^{+})'nın bir fonksiyonu olarak gösterilmiştir (Sato, 1993). Yoğunluk, artan Cu^{+} içeriğiyle neredeyse doğrusal bir şekilde azalmıştır. Büyük bir azalma, camların yapısının Cu^{+} içeriğiyle değiştiğini belirtir. Eğer, $Bi_2Sr_2CaCu^{+}_{1.6}$ $Cu^{2+}_{0.4}O_{7.2}$ ve $Bi_2Sr_2CaCu^{+}_{1.9}$ $Cu^{2+}_{0.1}O_{7.05}$ gibi camların yapılarının benzer olduğu ve yoğunluklarındaki farklılığın sadece oksijen içeriğinden dolayı ortaya çıktığı varsayılırsa, şekil 1.14'de noktalı çizgiyle gösterildiği gibi R(Cu^{+}) ile yoğunluk değişikliği beklenecektir. Cu_2O ve CuO kristallerindeki Cu iyonlarının oksijen koordinasyon sayılarının sırasıyla iki ve dört olduğu, Cu_2O ve CuO yoğunluklarının da sırasıyla 6.04 gr/cm^3 ve 6.31 gr/cm^3 olduğu bilinmektedir. Eğer Bi-tabanlı

camlarda Cu iyonlarının oksijen koordinasyon sayıları kristallerdekine, (yani Cu^{+} için iki Cu^{2+} için dört ve beş), benzerse Şekil 1.141'deki gibi yoğunlukta büyük bir düşüş beklenecektir.



Şekil 1.14 $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ camının bakır valans durumunun, yoğunluk üzerine etkisi

Cam geçiş bölgesinde, $Bi_ySrCaCu_2O_x$ (y=1.5 ve 2.7) camların viskositesi Tatsumisago ve arkadaşları (Tatsumisago, 1989) tarafından ışın yönlendirme metodu (Beam Bending Method) kullanılarak ölçülmüştür. Onlar, viskositenin T_g etrafında hızla değiştiğini ve Bi-tabanlı camların kırılgan sıvı benzeri ZrF_4-bazlı florid (fluoride) camlar gibi tanımlanabileceğini bulmuşlardır. $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ camların viskos (yoğun) akışının aktivasyon enerjileri, E_a, Şekil 1.15'de $R(Cu^{+})$'nın bir fonksiyonu olarak gösterilmiştir. Artan Cu^{+} içeriğiyle, E_a değeri hızla 987'den 637 kj/mol'e düşmektedir. Şekil 1.15.2'de gösterilen sonuçlar, Bi-tabanlı camların bakır valans durumuna çok hassas olduğunu belirtmektedir. Bakır valans durumunun, Şekil 1.15'de gösterilen viskositeye bağımlılığı, Şekil 1.14'de gösterilen yoğunlukla çok benzerdir ve bu da Bi-tabanlı camların yapılarının artan Cu^{+} içeriğiyle birlikte gevşediğini (loose, sıkı olmayan bir bağ yapısı) göstermektedir.

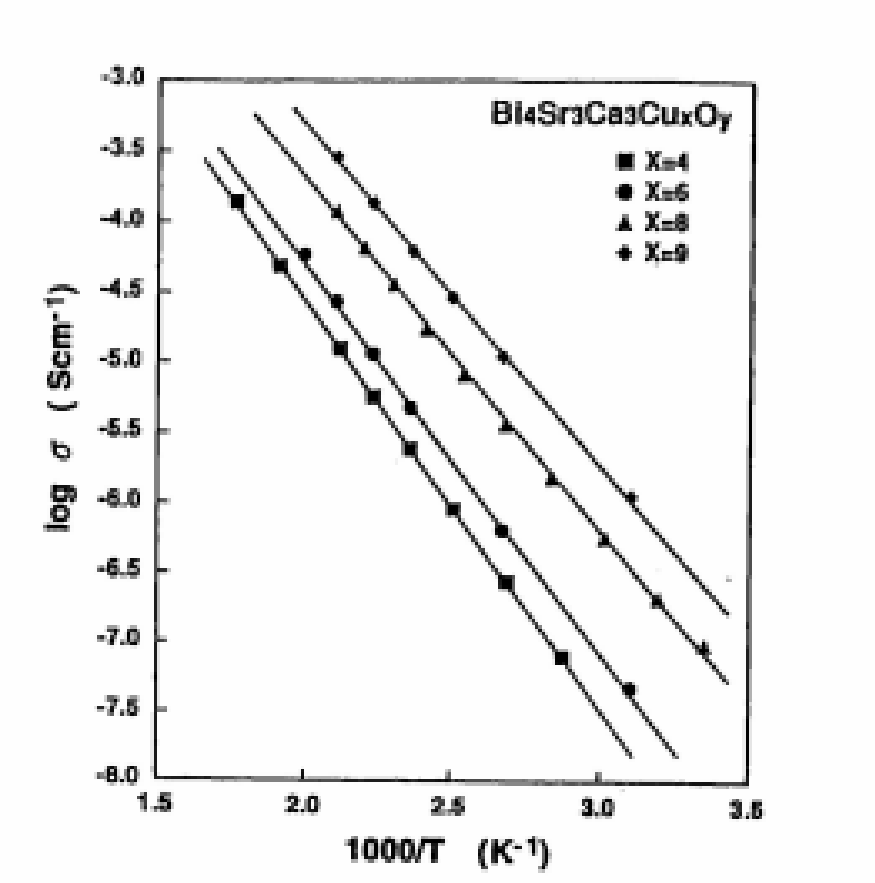


Şekil 1.15 Aktivasyon enerjisi E_a'nın, R(Cu^+)'e bağımlılığı

Nakagawa ve arkadaşları (Nakagawa, 1989) Cu yayılmış x-ray sogurma ince yapı (EXAFS, Extended X-ray Absorbtion Fine Structure) analiziyle $Bi_2Sr_2CaCu_2O_y$ camda Cu iyonları etrafında lokal bir yapı araştırmışlar ve bazı Cu iyonları oranının iki oksijenle çevrelenen Cu^+'ya benzer şekilde beş oksijenle çevrelenen Cu^{2+} olarak ortaya çıktığını öne sürmüşlerdir. Çok küçük termal genişleme gösteren bakır-alüminasilikat camlarda Cu durumunu hatırlamak yararlı olacaktır (Matusita, 1979: Kamiya, 1992) Yani, Kamiya ve arkadaşları EXAFS deneylerinden $Cu_2O.Al_2O_3.4SiO_2$ camda Cu^+'nın kovalent Cu^+-O bağlarıyla iki oksijene bağlandığını ve bunun da bu düşük termal genleşme katsayısının başlıca nedeni olduğunu sunmuşlardır. Drake ve Scanlan (Drake, 1970) $CuO-P_2O_5$ camlarda Cu^+ koordinasyonunun Cu_2O'da benzer olurken Cu^{2+}'nın bozulmuş oktahedral oksijen ortamında var olduğunu öne sürmüşlerdir. Termal sabitlik fiziksel özelliklerin R(Cu^+)'ya bağımlılığı da en azından Bi-tabanlı camlarda Cu^+ iyonlarının oksijen koordinasyon sayısının iki olacağını ileri sürmektedir.

Bi-tabanlı camların elektriksel özellikleri oldukça ilgi çekicidir. Bi-tabanlı camların sıcaklık bağımlı, dc iletkenliğinin genel özelliği $V_2O_5-Bi_2O_3$ gibi diğer yarıiletken oksit camlarınkine benzerdir. 285 °K üzerindeki yüksek sıcaklık

bölgesinde iletim işlemine küçük polaronların fonon destekli sıçramaları hakim olmuştur. Şekil 1.16, $Bi_4Sr_3Ca_3Cu_xO_y$ camların (x=4-9) elektriksel iletkenliğinin sıcaklık bağımlılığını $R(Cu^+)=0.7$ civarında gösterir.



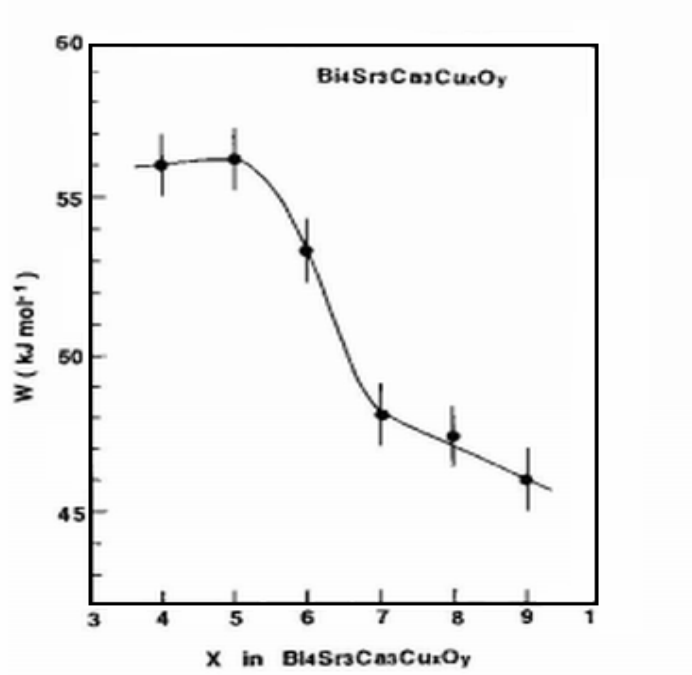
Şekil 1.16 $Bi_4Sr_3Ca_3Cu_xO_y$ camların (x=4-9) elektriksel iletkenliğinin sıcaklık bağımlılığının $R(Cu^+)=0.7$ civarında gösterimi

Bu sıcaklık bölgesinde (300-575 ° K) tüm camlar için iletkenliğin 1/T'ye karşı yarı logaritmik çiziminde güzel bir doğrusallık gözlenmiştir ve bu da camlar için iletkenliğin sıcaklığa bağımlılığının şu denklemle ifade edilebileceğini belirtir:

$$\sigma=\sigma_o\exp(-W/k_BT) \qquad 1.15.1$$

Burada σ iletkenliktir, σ_o iletkenliğin başlangıç değeri, W iletkenlik için aktivasyon enerjisi, k_B Boltzman sabiti ve T mutlak sıcaklıktır.

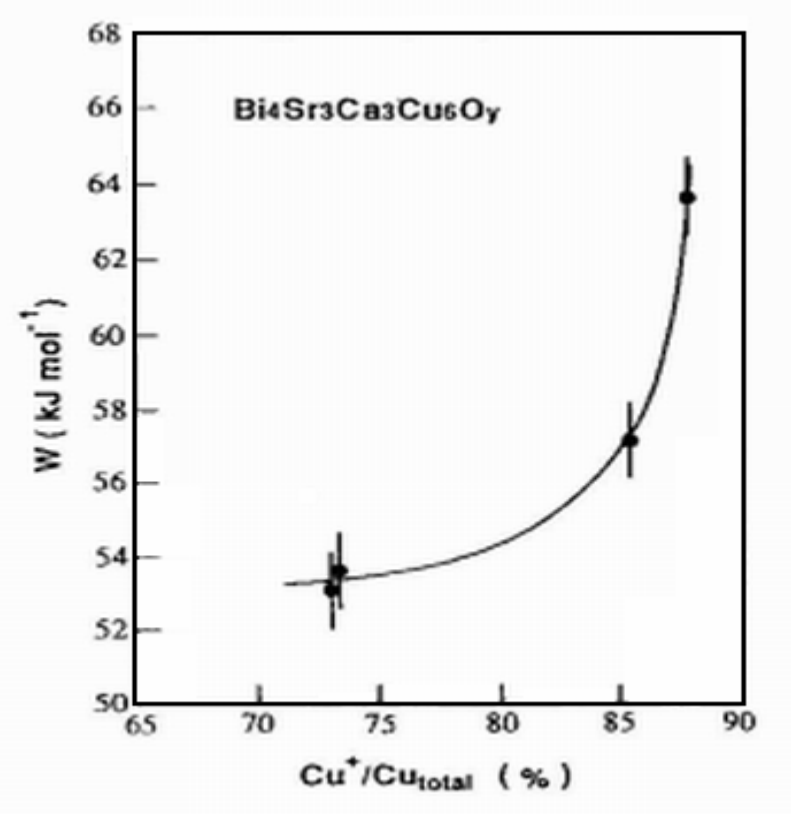
Şekil 1.17, $Bi_4Sr_3Ca_3Cu_xO_y$ için Cu içeriğinin bir fonksiyonu olarak W'yi göstermektedir. Aktivasyon enerjileri 46-56 kj/mol'dür ve artan Cu içeriğiyle azalmaktadır, fakat Cu içeriğine bağımlılığı iletkenlik gibi monoton değildir. Bu sonuçlar x=4-6'nın Cu içerikleriyle $Bi_4Sr_3Ca_3Cu_xO_y$ camlarının yapılarının, yüksek Cu içerikli x=7-9 veya Cu içerikli iletkenlik mekanizmaları değişiklikleriyle ortaya çıkan camlardan farklı olduğunu belirtmektedir.



Şekil 1.17 $Bi_4Sr_3Ca_3Cu_xO_y$ camı için Cu içeriğinin bir fonksiyonu olarak W'nin değişimi

Şekil 1.15.5, farklı $R(Cu^+)$ değerleriyle $Bi_4Sr_3Ca_3Cu_6O_y$ camlarının aktivasyon enerjilerini göstermektedir. Aktivasyon enerjileri 53-64 kj/mol'dür ve artan $R(Cu^+)$'yla birlikte artmaktadır. Bu sonuçlar, $Bi_4Sr_3Ca_3Cu_6O_y$ camlarının iletkenlik davranışlarının Cu valans durumuna dayandığını açıkça göstermektedir. Aslında hem Cu^+ hem de Cu^{2+} içeren camların yüksek iletkenlik ve düşük aktivasyon enerjileri gösterdiğine dikkat çekmek gerekir. İletkenlik ve aktivasyon enerjisi

üzerinde Cu valans durumunda benzer bir etki eğilimi gösterdiği tüm $Bi_4Sr_3Ca_3Cu_xO_y$ camlarda gözlemlenmiştir.



Şekil 1.18 $Bi_4Sr_3Ca_3Cu_6O_y$ camlarının aktivasyon enerjilerinin farklı $R(Cu^+)$ değerleriyle değişimi

1.16. Bakır İyonlarının (Cu(I), Cu(II)) Bi-Sr-Ca-Cu-O Camların ve Süperiletken Cam Seramiklerin Özelliklerine Etkileri

1.16.1. Cu(II)/ΣCu Oranının Erime Sıcaklığına Bağlılığı

1026 ° C'de hava ortamında dengedeki CuO, tepkime denklemi 1.16.1.1'de gösterildiği gibi yüksek sıcaklıklarda, Cu_2O ve O_2 gazına ayrışır ve sıcaklık artırıldıkça denge sağa doğru kayar (Gadalla, 1963).

$$4CuO_{(s)} \Rightarrow 2Cu_2O_{(s)}+O_{2(g)} \qquad (1.16.1.1)$$

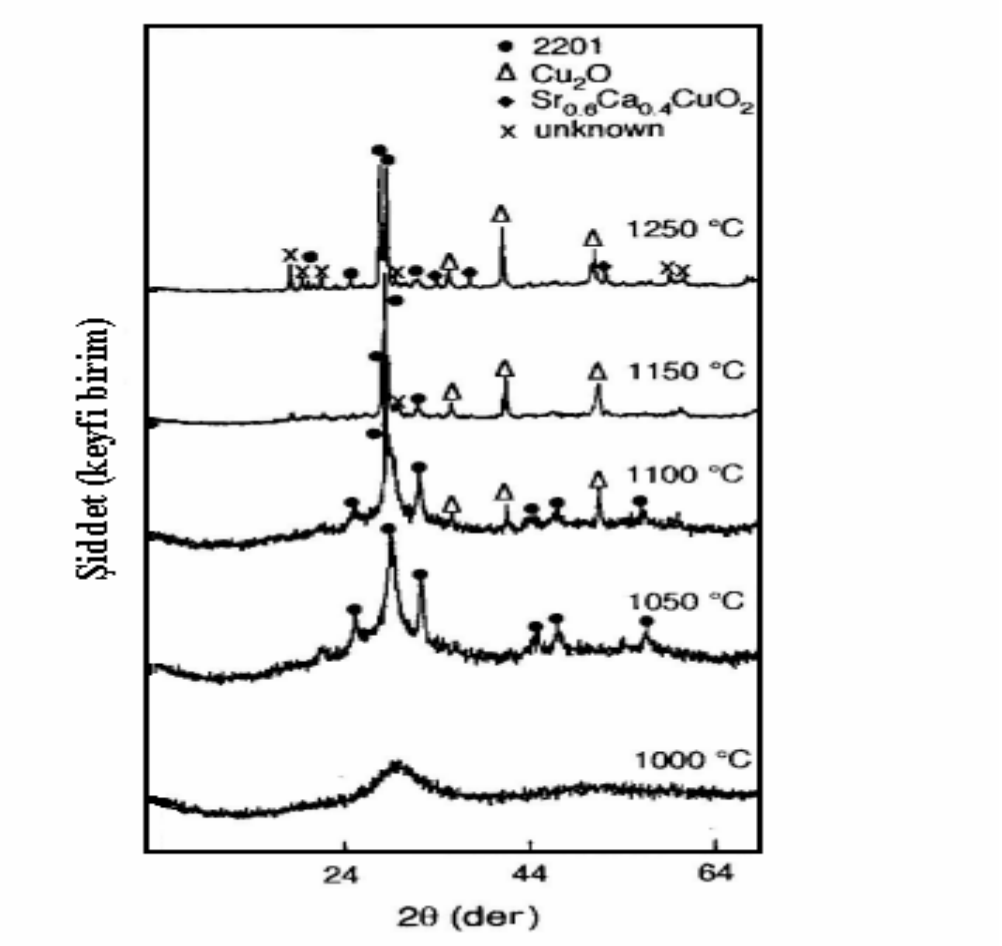
CuO başlangıç malzemelerinden biri olarak kullanılmasına rağmen, Bi-Sr-Ca-Cu-O sisteminde, erime sırasında Cu(II)'nin Cu(I)'e dönüşümü gerçekleşebilir. CuO'nun Cu_2O'ya dönüşümünden kaynaklanan oksijen kaybından dolayı, cam numuneler erime sırasında ağırlık kaybeder. Ağırlık kaybı, eriyiğin içindeki bakır iyonlarının en büyük kısmının Cu(I) iyonları olduğunu gösterir. Değişik erime şartlarında hazırlanmış $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ camındaki bakır iyonlarının değerlikleri sonuçları Çizelge 1.16.1.1'de listelenmiştir. Yüksek cam erime sıcaklığının T_m, düşük Cu(II)/ΣCu oranına yol açtığı saptanmıştır. Cam erime sıcaklığı T_m, 1100°C'den 1400°C'ye artırılırken, Cu(II)/ΣCu oranı 0.36'dan 0.2'ye iner. Yani, $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ camındaki Cu(II)/ΣCu oranı, T_m'nin artırılmasıyla azalır. Eritme-soğutma yöntemiyle hazırlanmış camlarda, Cu(II)/ΣCu oranının en yüksek olduğu 0.48 değeri, 1100°C'den daha düşük sıcaklıktaki eriyikte, örnek üzerine oksijen gazı gönderilerek hazırlanmış numunelerde sağlanmıştır. Bi-Sr-Ca-Cu-O camlardaki bakır iyonlarının büyük çoğunluğu, örneği yüksek sıcaklıklardan aşağı doğru soğuturken bakır-oksitin yüksek sıcaklıklarda azalmasından dolayı, temelde Cu(I) halinde bulunurlar. Camın erime sıcaklığının artırılmasıyla, soğutulmuş camların içindeki Cu(II)/ΣCu oranı düşer.

Çizelge 1.16.1. Değişik erime şartlarında hazırlanmış $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ camındaki bakır iyonlarının değerlikleri sonuçları

Örnek	Sıcaklık °C	Zaman	Cu(II)/ΣCu oranı	Ortalama Cu iyonu	Sonuç Bileşik
A	1100	5	0.36	1.36	$Bi_2Sr_2CaCu^{+}_{1.28}$
B	1200	5	0.26	1.26	$Cu^{2+}_{0.72}O_{7.36}$
C	1300	5	0.23	1.23	$Bi_2Sr_2CaCu^{+}_{1.48}$
D	1400	5	0.20	1.20	$Cu^{2+}_{0.52}O_{7.26}$
					$Bi_2Sr_2CaCu^{+}_{1.54}$
					$Cu^{2+}_{0.46}O_{7.23}$
					$Bi_2Sr_2CaCu^{+}_{1.60}$
					$Cu^{2+}_{0.40}O_{7.20}$

1.16.2. Cu(II)/ΣCu Oranının Cam Oluşumu ve Cam Özelliklerine Etkisi

Cu(II)/ΣCu oranı, CuO'nun camın oluşumunda önemli katkısının olmasından ve Bi-Sr-Ca-Cu-O sistemindeki Cu iyonu değerliğinin erime sıcaklığıyla dalgalanmasından dolayı, cam oluşumunu etkileyebilir. Diğer taraftan, bu sistemde camın oluşumu eriyikten soğutulmaya geçiş hızına çok bağlıdır. Şekil 1.19, 30 dakika süresince 1000°C'den 1250°C'ye kadar olan sıcaklıklarda eritilmiş ve daha sonra da vakumla şekillendirme yöntemiyle soğutulmuş, dökme $Bi_{2.2}Sr_2CaCu_2O_x$ örneklerin, toz yöntemiyle elde edilmiş X-ışını kırınım desenini göstermektedir.



Şekil 1.19 1000°C'den 1250°C'ye kadar olan sıcaklıklarda eritilmiş $Bi_{2.2}Sr_2CaCu_2O_x$ örneklerin, toz yöntemiyle elde edilmiş X-ışını kırınım desenleri

1000°C'de eritilmiş örnek kristalsiz cam oluşumu gösterir ve erime sıcaklığının 1000°C'nin üzerine çıkarılmasıyla dökme örnekler döküm işlemi

sırasında cam özelliklerini daha kolay kaybeder hale gelirler. Genel olarak erime sıcaklığının artırılmasıyla cam oluşumu daha kolay meydana gelme eğilimindedir. Oysa; Şekil 1.19'de gösterildiği gibi Bi-Sr-Ca-Cu-O sistemi, bunun tersi sonuçlar göstermektedir (Lee, 1992).

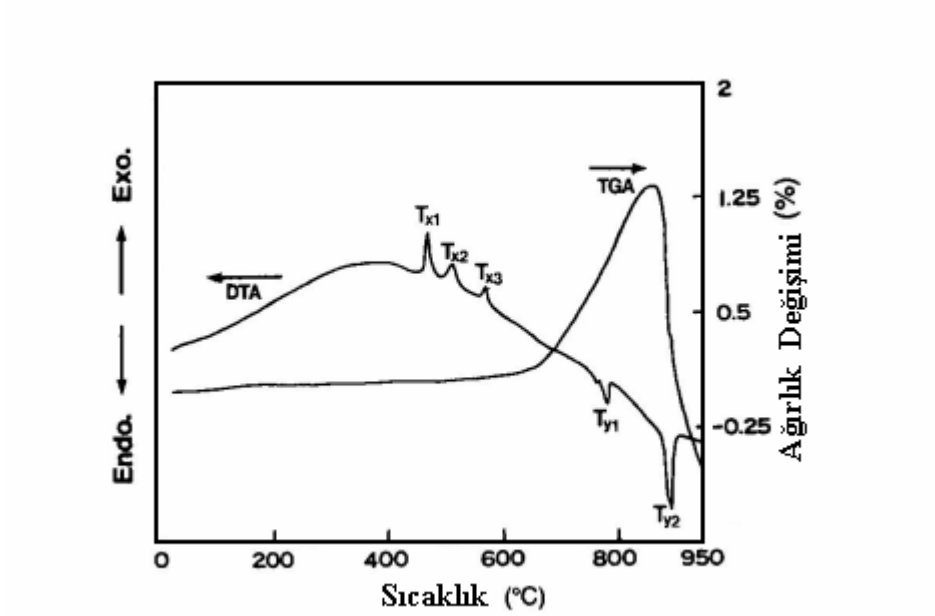
Erime sıcaklığının artırılmasıyla eriyikte bazı değişikliklerin meydana gelmesi beklenebilir: (1) buharlaşma nedeniyle bizmutun miktarında azalma, (2) eriyiğin viskositesinin azalması (Bi-tabanlı camların viskositesi 1000°C ve 1250°C için sırasıyla 10 ve 2 Pascal'dır (Tatsumisago, 1989)), (3) cam içinde çözünmüş olarak kalabilen karbonat iyonları derişiminde azalma (Lee, 1992) ve (4) CuO'nun, Cu_2O ve O_2 gazına ayrışmasına bağlı olarak Cu(II)/ΣCu oranında azalma. Bu faktörler arasında, kimyasal bileşimlerdeki varyasyonlar ve Cu(II)/ΣCu oranı, döküm işlemi sırasında daha kolay camlaşma için rol oynayabilirler. Bizmut trioksitin azalması cam yapıcılarda azalma anlamına gelir ama kimyasal bileşimde şiddetli değişimler görülmez. Öte yandan Cu(II)/ΣCu oranındaki değişimler camın yapısını ve cam oluşum eğilimini etkiler. Cam niteleyicilerin geniş yarıçaplı iyonlarla beraber kullanılması, döküm sırasında camlaşmanın oluşmasına olanak sağlar. Cu(I) iyonunun iyonik yarıçapı, Cu(II) iyonununkinden büyük olduğundan düşük Cu(II)/ΣCu oranlı camların döküm esnasında daha kolay camlaşma göstermesi beklenir. Bu nedenle erime sırasında, erime sıcaklığının artırılmasıyla camlaşma eğiliminin Cu(II)/ΣCu oranındaki değişimle çok yakından ilişkisi olduğu hesaba katılmalıdır.

1.16.2.1. Termal Analiz

Şekil 1.20, 1200°C'de eritilerek üretilmiş $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ camının tipik TGA ve DTA eğrilerini göstermektedir. 1100°C'den 1400°C'ye kadarki sıcaklıklarda eritilmiş cam örneklerinin TGA ve DTA eğrilerinden elde edilmiş termal özellikler Çizelge 1.16.2.1'de listelenmiştir. Her camın 420°C civarında cam geçiş sıcaklığı (T_g) ve kristal fazdaki çökelmeden ya da faz dönüşümünden kaynaklanan üç ekzotermik pik (T_{x1}, T_{x2} ve T_{x3}) göstermektedir.

Örnek	T_g (°C)	T_{x1} (°C)	T_{x2} (°C)	T_{x3} (°C)	$T_{x1}-T_g$ (°C)	T_{m1} (°C)	T_{m2} (°C)	(%)Ağırlık kazancı
A	410	468	512	576	58	768	878	1.29
B	420	472	512	570	52	762	878	1.34
C	420	468	500	568	48	785	893	1.45
D	422	470	468	568	48	787	895	1.55

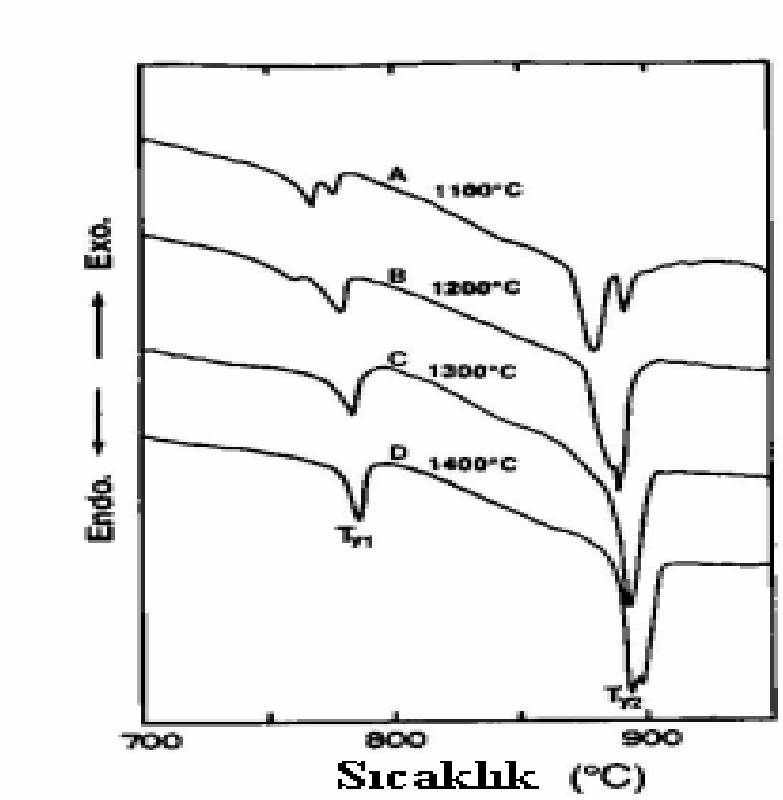
Çizelge 1.16.2.1. 1100°C'den 1400°C'ye kadar olan sıcaklıklarda eritilmiş cam örneklerinin TGA ve DTA eğrilerinden elde edilmiş termal özellikler



Şekil 1.20 1200°C'de eritilerek üretilmiş $Bi_{2.2}Sr_2CaCu_2O_x$ camının tipik TGA ve DTA eğrileri

Ayrıca, sırasıyla 780°C ve 890°C sıcaklıkları civarında, örneklerin kısmi erimesinden kaynaklanan, iki tane de endotermik dip (aşağı yönlü pik) (T_{y1}, T_{y2}) gözlenir. Bu iki endotermik pik Şekil 1.20'de gösterildiği gibi T_m sıcaklığının artırılmasıyla iki ayrı pike yarılma eğilimindedirler. Bu sonuç, Cu(II)/ΣCu oranının, örneklerin kısmi erimesi üzerinde etkili olduğunu düşündürmektedir. Cam geçişi ve kristalleşme davranışları, camın erime koşullarından da etkilenirler ki bu asıl

camdaki Cu(II)/ΣCu oranından kaynaklanır. Cam geçiş sıcaklığı T_g, T_m'nin artırılmasıyla hafifçe yükselir. Sık sık camın kararlılığının ölçüsü olarak kullanılan (T_{x1}-T_g) değeri, erime sıcaklığının artırılmasıyla birebir azalma eğilimindedir.

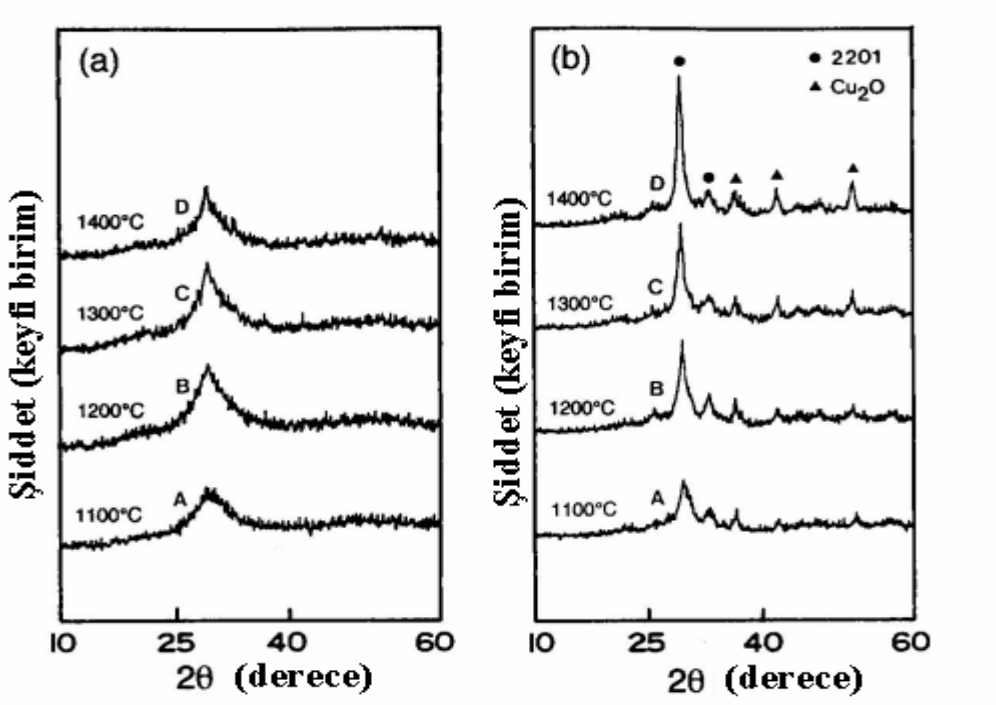


Şekil 1.21 Değişik sıcaklıklarda eritilmiş örneğin DTA eğrisi

Öte yandan, Çizelge 1.19'de gösterildiği gibi, TGA; maksimum ağırlık kazancının T_m'ye bağlı olduğunu gösterir. Maksimum ağırlık kazancı, T_m'nin 1100°C'den 1400°C'ye çıkarılmasıyla 1.29'dan 1.55'e yükselir. Bu ağırlık kazancı, ısısal işlemler sırasında oksijenin, soğurulmasıyla beraber gerçekleşen Cu(I)'in Cu(II)'ye oksidasyonuyla ilgilidir. Daha yüksek Cu(II)/ΣCu oranına sahip cam daha düşük ağırlık kazancı gösterir.

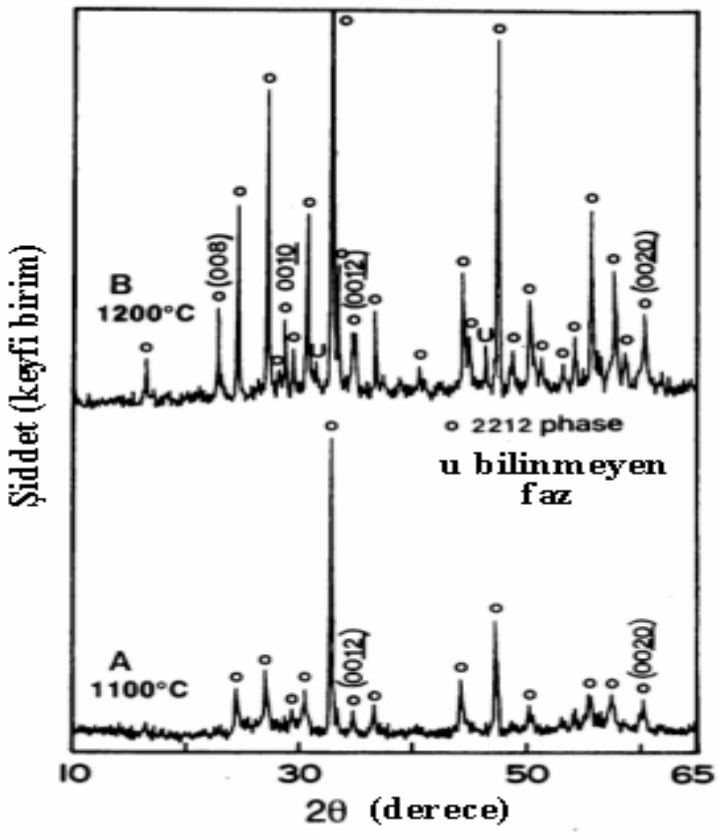
1.17. Cu(II)/ΣCu Oranının Kristalleşme Davranışlarına ve Cam-Seramiklerin Süperiletkenlik Özelliklerine Etkileri

Şekil 1.22(a)(b), soğutulmuş örneklerin değişik T_m değerlerinde ve beş saat boyunca 500°C'de sinterlenmesinden sonra , toz yöntemiyle elde edilmiş XRD desenini göstermektedir. 500°C sıcaklığı, tüm cam örnekler için ilk kristalleşme sıcaklığının (T_{x1}) hemen üstüdür. Soğutulmuş malzemeler hemen hemen camsı yapıdadır, Şekil 1.22(a). 500°C'de sinterlenmiş örneklerin tümünde 2201 fazına ait pikler ve Cu_2O mevcuttur. T_m'nin artmasıyla pikler keskinleşip yükselir; bu camsı fazda çökeltilerek elde edilen kristallerin, düşük Cu(II)/ΣCu oranlı camlardakinden daha büyük olduğunu gösterir.



Şekil 1.22 Örneklerin değişik T_m değerlerinde (a) ve beş saat boyunca 500°C'de sinterlenmesinden sonra (b), elde edilmiş XRD desenleri

Bi-Sr-Ca-Cu-O sisteminde cam numunelerin kristalleşerek oluşmasının, kristallerin örneğin yüzeyine dik doğrultuda büyüdüğü, yüzey kristalizasyonuyla beraber meydana geldiği bilinmektedir. Bu yüzey kristalizasyonu, örneğin yüzeyine paralel doğrultudaki 2212 fazının tek yönlü kristal büyümesini engeller. Şekil 1.23, 1100°C (örnek A) ve 1200°C'de (örnek B) eritilmiş örneklerin sinterlendikten sonra, yüzeylerinin X-ışınları kırınım desenlerini göstermektedir. Piklerin büyük çoğunluğu, 3.06 nm'lik c-eksenli, 2212 fazına aittir. 1100°C'de eritilmiş örneklerde (00n) indisli piklerin oluşumunun engellendiği görülürken, 1200°C'de eritilmiş örneklerde pikler indise bağlı böyle bir yönelim göstermezler. XRD sonuçları göstermektedir ki 1100°C'de eritilmiş örneklerdeki levhamsı 2212 kristallerinin a-b düzlemi, yüzeye dik yönde büyürken 1200°C'de eritilmiş benzer örneklerde düzlem rasgele bir büyüme gösterir.



Şekil 1.23 1100°C (örnek A) ve 1200°C'de (örnek B) eritilmiş örneklerin sinterlendikten sonra yüzeylerinin X-ışınları kırınım desenleri

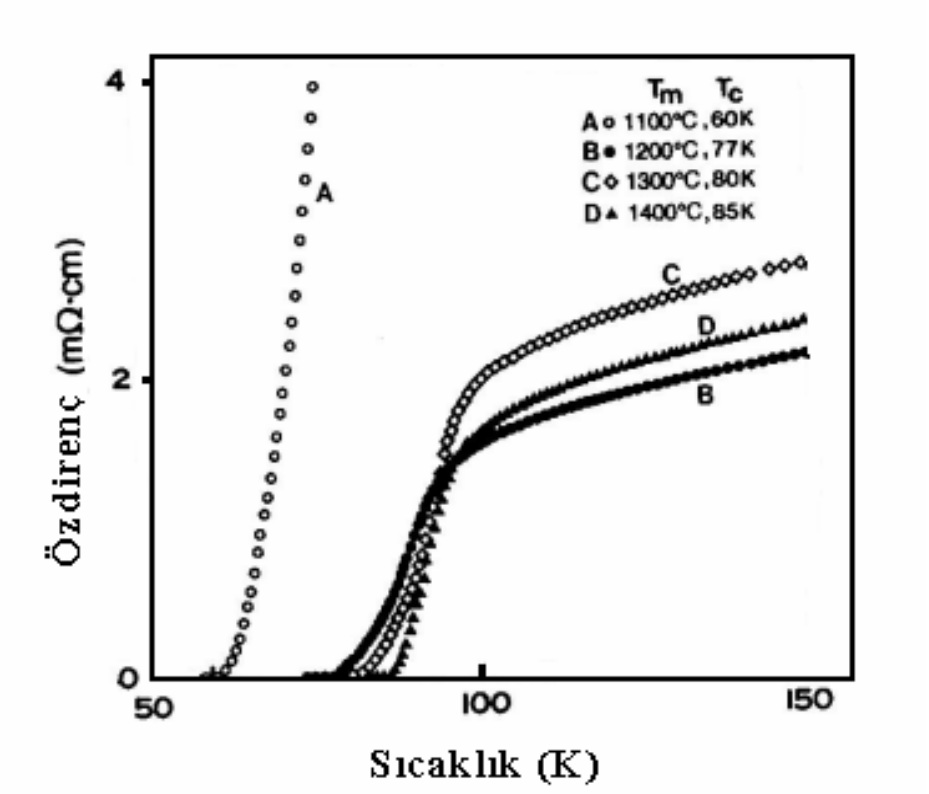
Bi-Sr-Ca-Cu-O sistemindeki kristalleşme davranışlarının ana camdaki Cu(II)/ΣCu oranından anlamlı derecede etkilenmesi oldukça ilginçtir. Cu(II)/ΣCu oranındaki değişimin hem camın yapısının hem de açık havadaki kristalleşme esnasında, oksijen soğurma davranışları üzerinde etkisi olduğu düşünülmektedir. Genellikle, cam niteleyicilerin büyük iyon yarıçapına sahip iyonlarla birleşmesinin, eriyiğin soğutulması sırasında daha kolay camlaşmasına yaradığından, camın yapısının değişmesiyle sonuçlandığı bilinmektedir. Cu(I) iyonları, Cu(II) iyonlarından daha büyük iyonik yarıçapa sahiptir. Bu sistemde, Cu(II)/ΣCu oranı azaltıldıkça, cam termal olarak kararsız duruma geçecektir.

Öte yandan, kristalleşme sırasında cam numunedeki Cu(I) iyonları Cu(II) iyonlarına dönüştüğünden Bi-Sr-Ca-Cu-O camının kristalleşme işlemi, aynı zamanda bir oksitlenme işlemidir. Farklı Cu(II)/ΣCu oranına sahip camlar farklı oksijen soğurma davranışı gösterir. Bu sonuca göre kristalleşme davranışının ana camdaki Cu(II)/ΣCu oranına bağlı olması beklenmelidir. Bu tartışmadan ortaya çıkan sonuç; farklı Cu(II)/ΣCu oranına sahip camlardaki kristalleşme davranışındaki farklılıklara, camın yapısındaki ve kristalleşme sırasında soğurulan oksijendeki değişmelerin sebep olduğudur.

1.17.1. Cu(II)/ΣCu Oranının Süperiletkenlik Özelliklerine Etkisi

Şekil 1.24, 1100°C'den 1400°C'ye kadarki sıcaklıklarda eriyiklerin soğutulmasından, $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ camlarının aynı ısısal işlemlerden (800°C'de 50 saat) geçirilmesiyle elde edilmiş örneklerin elektriksel özdirenç-sıcaklık eğrisini göstermektedir. Camın erime sıcaklığını (T_m) artırdığımızda oluşan cam-seramiğin kritik sıcaklığının ($T_{c(sıfır)}$) artması ilginçtir; T_m, 1100°C'den 1400°C'ye değiştirilirken, T_c'de 65°K'den 85°K'e değişir. Özellikle, göze çarpan T_c değişimi örnek A (T_m=1100°C) ile örnek B (T_m=1200°C) arasındadır. Bu eğilim, Cu(II)/ΣCu oranının T_m ile değişmesiyle uyum içindedir. Farklı T_m değerlerindeki T_c'deki değişim ısıl işlemlerin koşullarına da bağlıdır. Bu sonuçlar göstermektedir ki Bi-Sr-Ca-Cu-O sistemindeki süperiletken cam-seramiklerin T_c sıcaklığı, ana camdaki

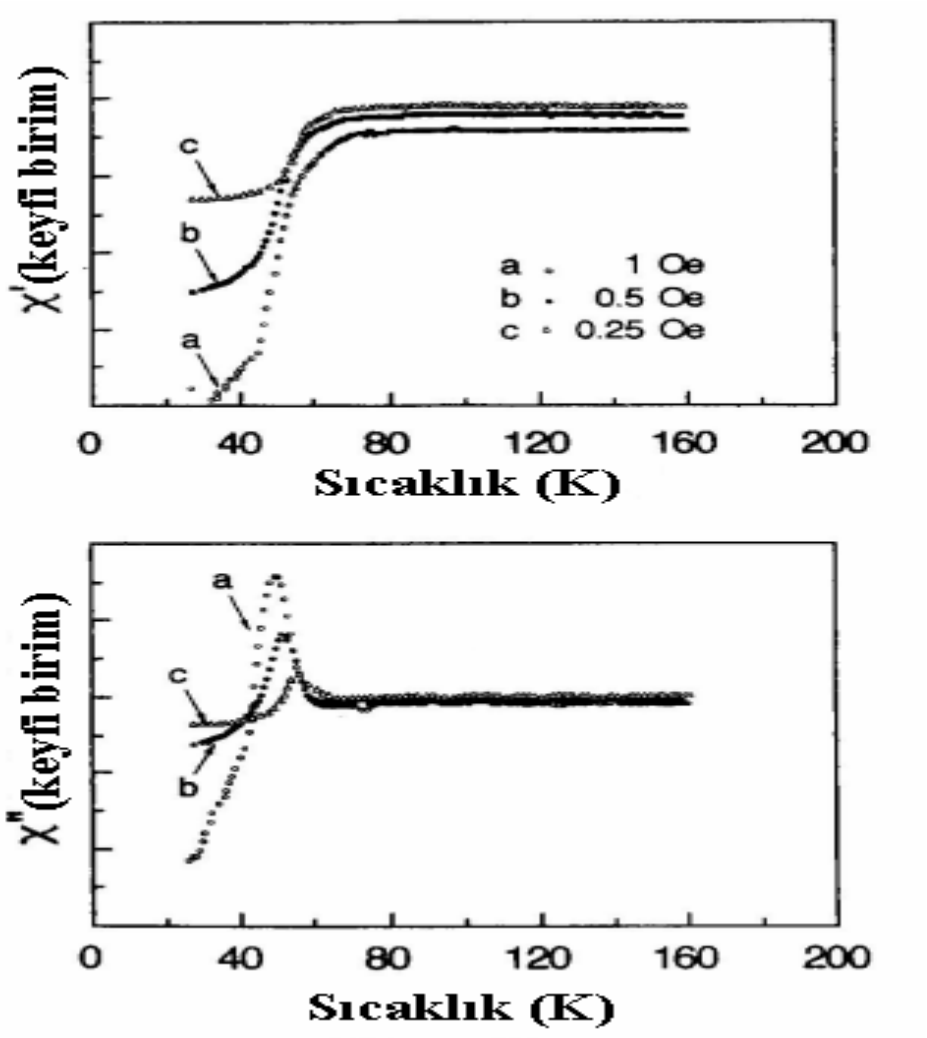
Cu(II)/ΣCu oranına çok güçlü bir şekilde bağlıdır ki bu kristalizasyon için eritme ve ısıl işlemlerin koşulları değiştirilerek kontrol edilebilir.



Şekil 1.24 1100°C'den 1400°C'ye kadar olan sıcaklıklarda eriyiklerin soğutulmasından, $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ camlarının aynı ısısal işlemlerden (800°C'de 50 saat) geçirilmesiyle elde edilmiş örneklerin elektriksel özdirenç-sıcaklık eğrileri

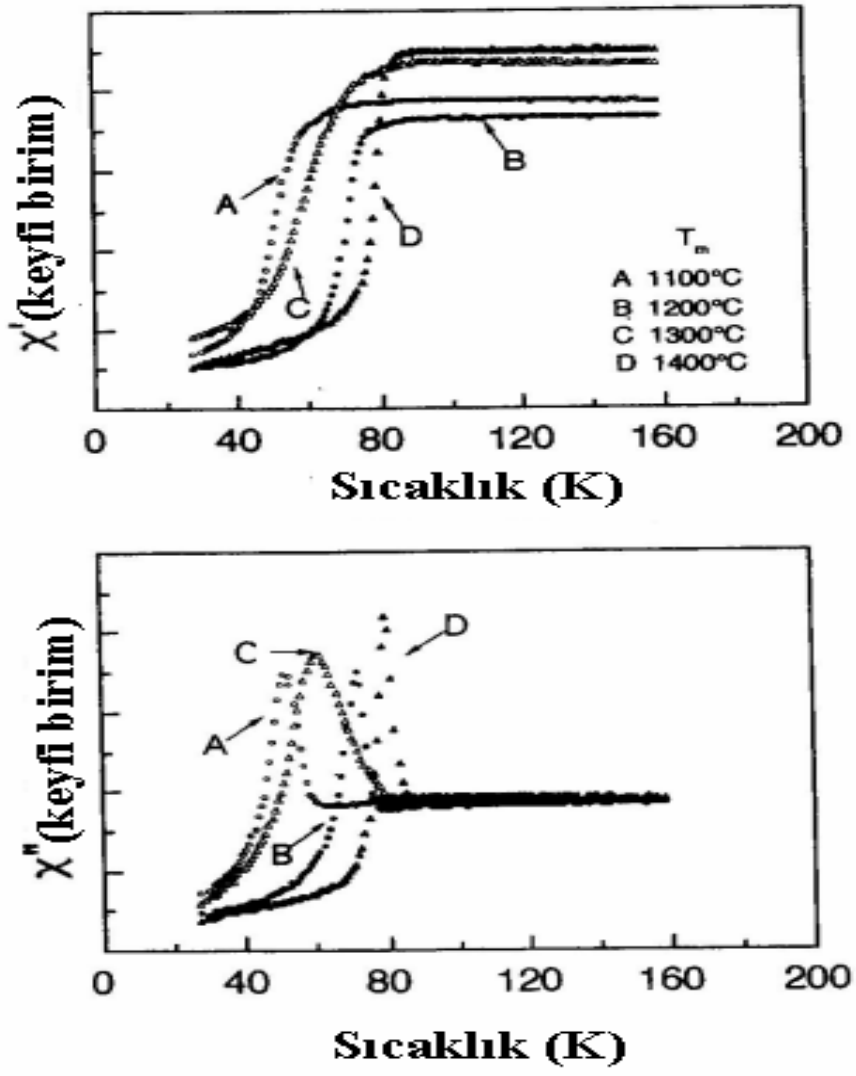
Polikristal seramiklerin süperiletkenlik özellikleri kristalin kendi özelliklerinden ziyade, tanecik sınırlarındaki zayıf bağlantılardan dolayı, tanecik sınırlarının karakteristik özelliklerine çok sıkı bağlıdır. Bu zayıf bağlar kristalografik anizotropi ve/veya üzerlerine safsızlıkların çökelmesi sonucu oluşabilir. Şekil 1.25, frekansın 1000 Hz olduğu ve manyetik alanın 0.25 Oe'den 1 Oe'ye kadar değiştiği ortamda 800°C'de 50 saat sinterleme sonucu elde edilen örnek A'nın ac kompleks (χ'; gerçel kısım, χ''; sanal kısım) duygunluğunun sıcaklığa bağlılığını göstermektedir. Geçiş genişliği ve genliğin, alanın şiddetiyle değiştiğini

göstermektedir ki bu da, zayıf bağların varlığını göstermektedir. Eğer T_c'nin T_m ile değişimi, Şekil 1.25'de gösterildiği gibi, zayıf bağlardan kaynaklanıyorsa ve zayıf bağların karakteristiği T_m ile kontrol ediliyorsa; erime sıcaklığının artırılmasıyla geçiş sıcaklığının (ΔT) genişliğinin ve χ' ile χ'' genliklerinin geçişinin başlangıç sıcaklığının (T_{onset}) değişimden bağımsız olması beklenmelidir.



Şekil 1.25 Frekansın 1000 Hz olduğu ve manyetik alanın 0.25 Oe'den 1 Oe'ye kadar değiştiği ortamda 800°C'de 50 saat sinterlenme sonucu elde edilen örnek A'nın ac kompleks (χ'; gerçel kısım, χ''; sanal kısım) duygunluğun sıcaklığa bağlılığı

Oysa, Şekil 1.26'da belirtildiği gibi - Şekil 1.25, Şekil 1.24'deki numunelerin kompleks ac'ye (χ' ile χ'') duygunluğunun sıcaklığa bağlılığını göstermektedir - χ' ve χ'''nün geçiş başlangıç sıcaklığı (T_{onset}) başlangıç camların (precursor glasses) T_m sıcaklığının artmasıyla Şekil 1.24'de görülen, elektriksel özdirenç-sıcaklık eğrisindeki gibi artma eğilimindedir (Şekil 1.26). Bu sonuç T_c'nin T_m ile değişiminin, kristalleşme sırasındaki oksijen soğurulmasına bağlı taşıyıcı konsantrasyonu gibi karekteristik kristal özelliklerine bağlanabileceğini söylemektedir.



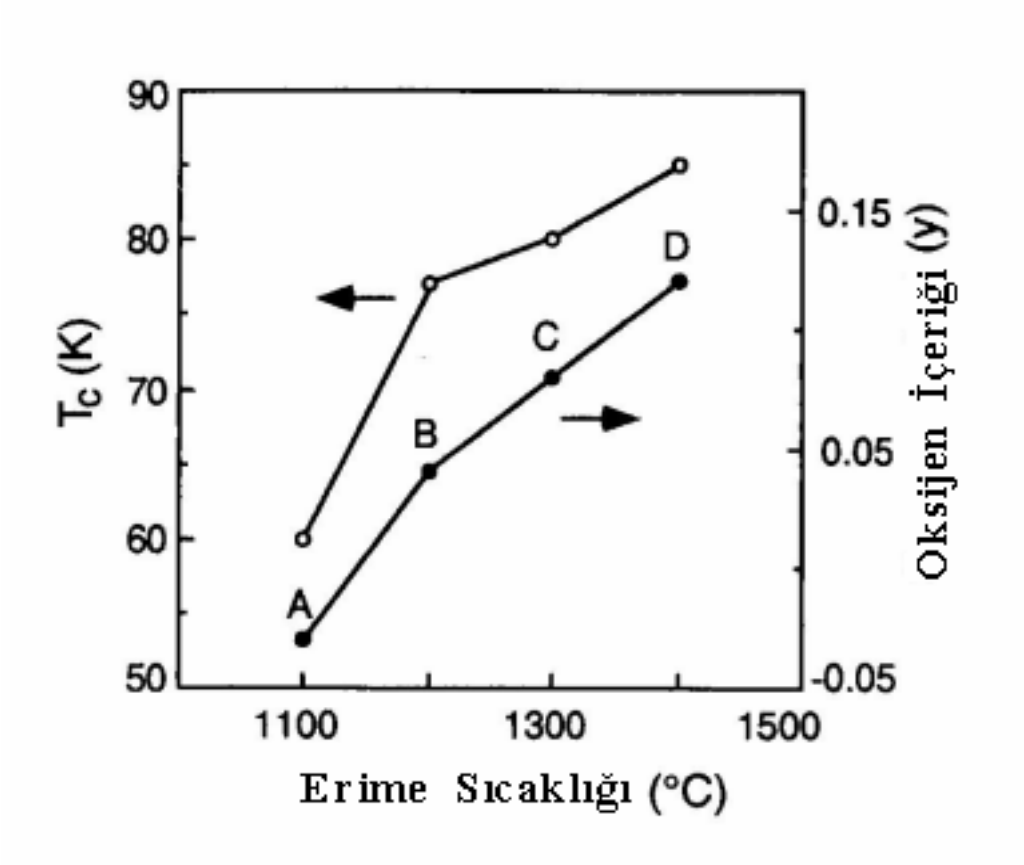
Şekil 1.26. Manyetik alanın 1 Oe değeri için 800°C'de 50 saat sinterlenme sonucu elde edilen örneklerin ac-duygunluklarının sıcaklığa bağlılığı

$Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ sisteminde T_c, numunenin hazırlanma koşullarına bağlıdır. T_c'deki bu değişim yapıdaki oksijen içeriğindeki değişikliğe bağlanır (Morris, 1989: Sarkar, 1991), bu bakır iyonlarının ortalama değerliğidir. Sieburger ve arkadaşlarının (Sieburger, 1991) bildirdiğine göre, T_c maksimum değerine y~0.15 iken ulaşır; y~0.15 için oksijence zenginleştirilmiş numuneden (y~0.24) oksijenin uzaklaştırılmasıyla T_c , 90°K civarında maksimum değerine yükselir ve daha fazla oksijenin uzaklaştırılması T_c'de küçük düşüşlere neden olur. Daha önceki raporların (Sieburger, 1991: Maeda, 1990) belirttiği gibi süperiletken 2212 fazının gösterdiği en uygun (optimal) T_c değeri, bakırın ortalama değerliğinin yaklaşık olarak 2.1-2.2 olduğu aralıktır. Ama yine de bakırın değerlik ortalaması, soğutulmuş cam örneklerinde 2'den az olabilmektedir. Bu nedenle soğutulmuş cam, süperiletken cam-seramiklere dönüşürken camın kristalizasyonu sırasında camdaki Cu(I)'in çok büyük bir kısmı Cu(II)'ye oksitlenebilir.

Daha yüksek ortalama bakır değerliğinin, başlangıç (precursor) cam örneklerin süperiletken faza dönüşümünü kolaylaştıracağı beklenebilir. Oysa yukarıdaki deneysel veriler bunun tersini göstermektedir. Düşük Cu(II)/ΣCu oranına sahip cam numunelerin, diğer bir ifadeyle; düşük ortalama bakır değerliğine sahip olanların süperiletkene, yüksek Cu(II)/ΣCu oranlılardan daha kolay dönüşebilmesi oldukça ilginçtir. Bu farklı Cu(II)/ΣCu oranına sahip başlangıç camların, farklı oksijen kazanma (oksijence zenginleşme) davranışları sergilediğini ortaya koyar. Şekil 1.17.1.4, T_c'nin ve süperiletken $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+y}$ cam-seramiklerdeki oksijen içeriğinin (y) erime sıcaklıklarına bağlılıklarını göstermektedir. Bu başlangıç camların ısıtılma işlemleri sırasında kazanılan kütleden hesaplanmıştır. Bugüne kadar Bi-tabanlı süperiletken oksitlerdeki oksijen içeriğinin saptanması, iyodometri (iodometry) vasıtasıyla ya da hidrojen akışındaki azalma yöntemiyle başarılı bir şekilde yapılırdı (Triscone, 1991). Ama bu ölçme yöntemleri, örneğin saflığına çok sıkı bağlıdır. Numunemizdeki oksijen içeriğini saptamak için; başlangıç camların Cu(II)/ΣCu oranından ve camların kristalizasyonları sırasında kazanılan kütlenin hesaba katılmasından faydalanılır. Bunu yaparken de, kütle kazanımının aşağıdaki denklemde gösterildiği gibi, sadece Cu(I) iyonlarının oksidasyonundan

kaynaklandığını ve erime sırasında oluşan buharlaşmanın, ihmal edilebilir seviyede olduğu varsayılır.

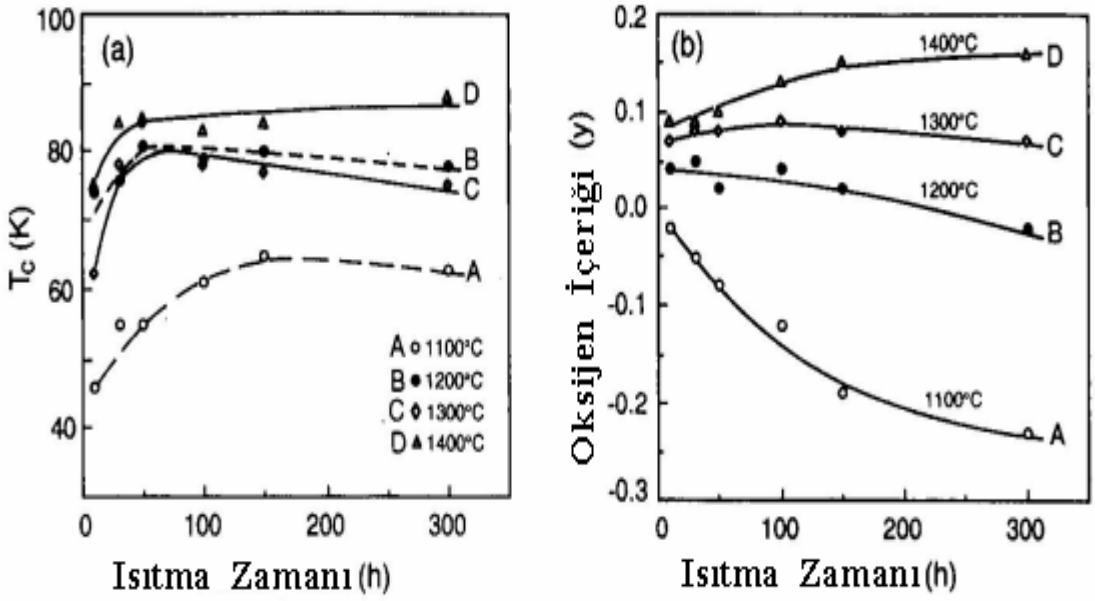
$$Bi_2Sr_2CaCu(I)_wCu(II)_{2-w}O_{8-0.5w}+(y+0.5w)/2O_2 \rightarrow Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+y}$$



Şekil 1.27 T_c'nin ve süperiletken $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+y}$ cam-seramiklerdeki oksijen içeriğinin (y) erime sıcaklıklarına bağlılıkları

Şekilde hem T_c'nin hem de $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+y}$ cam-seramiklerdeki tahmin edilen oksijen içeriğinin (y), T_m'nin yükselmesiyle, yükseldiği ve y~0.12 değeri için 1400°C'de eritilmiş örneğin (en yüksek Cu(II)/ΣCu oranı) T_c değerinin 85°K civarında maksimum değerine ulaştığı görülmektedir. 1100°C'de eritilmiş örnek y'nin negatif değerine sahiptir. Bu durum T_c'nin T_m ile artmasının, cam-seramikteki oksijen içeriğinin (y) artışına bağlanması gerektiğini gösterir. Aşırı oksijen soğurulması sonucu oluşan cam-seramiklerin T_c değerinin artması, cam-seramikteki

bakır iyonunun değerlik ortalamasını (>2) artırır ve daha yüksek deşik (hole) konsantrasyonuna sebep olur. Katkısız Bi-Sr-Ca-Cu-O sistemindeki deşiklerin, asıl kaynağının Bi_2O_2 tabakalarındaki aşırı miktarda bulunan oksijen olduğu bildirilmiştir (Maeda, 1990).



Şekil 1.28 820 ° C'de ısıl işlemlere tabi tutulmuş örneklerin erime sıcaklıklarının, (a) T_c'nin ve (b) oksijen içeriğinin (y) değişimine bağlılıklarının eritme sıcaklıkları T_m ile birlikte gösterimi

Şekil 1.28, 820 ° C'de ısıl işlemlere tabi tutulmuş örneklerin erime sıcaklıklarının, (a) T_c'nin ve (b) oksijen içeriğinin (y) değişimine bağlılıklarının eritme sıcaklıkları T_m ile birlikte göstermektedir. Şekil 1.28 (a)'da görüldüğü gibi her örneğin T_c değeri, maksimum değerine ya da doyma seviyesine uzun bir sinterleme süresinden sonra ulaşmaktadır. 1100 ° C'de eritilmiş örnek A'nın en yüksek T_c değeri, 1400 ° C'de eritilmiş örnek B'nin en düşük T_c değerinden daha düşüktür. Böylece T_m, sonuçta oluşan cam seramiğin T_c değerini belirgin bir şekilde etkiler. Şekil 1.28 (b)

aynı örneğin oksijen içeriğinin (y), T_m ve ısıtma süresiyle değişmekte olduğunu göstermektedir. Diğer örnekler pozitif değerler gösterirken, 1100°C de eritilmiş örneğin (örnek A) y değeri negatiftir ve ısıtma süresinin uzatılmasıyla belirgin bir şekilde düşer. Bu sonuçlar ana camdaki Cu(II)/ΣCu oranının, sonuçta oluşacak cam-seramiğin T_c değerini kontrol etmekte çok önemli bir rol oynadığını göstermektedir.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Süperiletkenlikle ilgili yapılan çalışmalar, yeni süperiletken malzemeler bulunmasını içermekle beraber geçiş sıcaklığı T_c' nin yükseltilmesine yöneliktir. Özellikle seramik yüksek sıcaklık süperiletken ailelerinin bulunuşu, çalışmalara oldukça bir ivme kazandırmıştır. İlk amorf süperiletken madde 6 $^{\circ}$K civarında süperiletken hale geçen bizmuttur (Tilley, 1986). Yüksek sıcaklık süperiletken ailesinden biri olan BSCCO sisteminde, Bi_2O_3 cam yapıcı, diğer kalan Sr, Ca ve Cu elementleri cam düzenleyici olarak hareket ederler. Ancak, bu dört elementin yapı içerisinde hacimsel olarak belli bir kritik değerin üzerine çıkması veya çok altına düşmesi durumunda, cam oluşma eğiliminde değişmeler olur. Araştırma grupları BSCCO sisteminin cam oluşum bölgesini iyi yönde geliştirmek ve elektriksel özelliklerini artırmak için sistem içerisine çeşitli katkılar yapmışlardır.

Komatsu ve Tohge, sırasıyla $Bi_{2-x}Pb_xCa_2Cu_3O_{10+y}$ ve $Bi_{1-x}Pb_xSrCaCu_2O_{8+y}$ sistemlerini incelediler (Komatsu, 1989; Tohge, 1989). Bu araştırmacılar tarafından ilk sistemde $0.2 \le x \le 0.6$ ve ikinci sistemde $0.1 \le x \le 0.3$ konsantrasyonları için cam oluşum bölgesinin genişlediği, yüksek sıcaklık fazının hacim kesrinin arttığı ve her iki sistemin kararlı hale geldiği, ayrıca ikinci sistemde x>0.3 konsantrasyonlar için cam oluşum kabiliyetinin azaldığı ve örneklerin elektriksel özelliklerinin kötüleştiği rapor edildi.

Abe ve arkadaşları (1989), Higashida ve arkadaşları (1989), Mandair ve arkadaşları ve son olarak Komatsu ve arkadaşları sisteme alüminyum ekleyerek, Al^{+3}'ün ağ (network)-yapıcı olarak hareket ettiğini ortaya çıkardılar. Ayrıca, $0.1 \le y \le 0.5$ aralığında $BiSrCaCuAl_yO_x$ sisteminin süperiletkenlik özelliklerinde bir değişiklik olmadığını, ancak $0.7 \le y \le 2$ aralığındaki değerlerde camlaşmanın daha kolay olduğunu ve süperiletkenlik özelliklerin kötüleştiğini rapor ettiler.

Blunt ve arkadaşları (1989), Abmann ve arkadaşları (1989), $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+y}$ sistemine %10 değerinde Ga_2O_3 ekleyerek Ga'nın bu sistemde cam yapıcı iyon olarak hareket ettiğini buldular. Yapılan deneylerde, eriyiğin viskositesinin arttığını ve çalışma aralığının genişlediğini bildirirlerken ısıl işlem

sıcaklığı ve kristalleşme süresinin önemli ölçüde azaldığını ve süperiletkenlik özelliğinde önemli bir değişimin gözlenmediğini rapor ettiler.

Yoshimura ve arkadaşları (1989), $Bi_2Sr_2Ca_{2-x}Cd_xCu_3O_y$ sistemini $0.1 \le x \le 2$ için incelediler. Cd konsantrasyonunun düşük olması halinde camsı yapının elde edildiğini, ama bu konsantrasyonun yüksek olması durumunda cam oluşma kabiliyetinin azaldığını ve kristal yapının tetragonalden, ortorombiğe dönüştüğünü bildirmişlerdir.

Hongyo ve arkadaşları (1990), $Bi_2Sr_{1.9}Ca_{2.2}Cu_4Li_{0.5}O_x$ sistemini inceleyerek camsı yapının oluşumu üzerinde lityum'un hiçbir etkisinin olmadığını buldular.

Nasu ve arkadaşları (1990), BSCCO sistemine Nb eklediklerinde yüksek sıcaklık fazının hacim kesrinin biraz arttığını, ama cam oluşma kabiliyetinin şiddetli bir şekilde engellendiğini bildirmişlerdir.

Tsuboi ve arkadaşları (1992), $Bi_{1.6}Pb_{0.4}X_{0.1}Ca_2Cu_3O_7$ sistemini (X; Sb veya Sn) incelediler. Her iki elementinde cam oluşumu üzerinde önemli bir etkide bulunduğunu gözlemlediler. Sb'nin cam geçiş sıcaklığını azalttığını, Sn'nin ise arttırdığını gözlediler. Sn'nin süperiletken faz oluşumunu ve J_c'yi biraz artırdığını bildirdiler.

Sato ve arkadaşları (1992), $Bi_{1.6-x}Pb_{0.4}Mo_xSr_2Ca_2Cu_3O_y$ sistemini $0.05 \le x \le 0.4$ aralıklarında incelediler. Mo'nun sisteme eklenmesinin cam oluşumu üzerine etki etmediğini, ancak küçük miktarda Mo eklenmesinin bile yüksek sıcaklık fazı üzerinde önemli bir etkiye sebep olduğunu rapor etmişlerdir.

Komatsu ve arkadaşları (1996) $0.1 \le x \le 0.4$ aralığındaki $Bi_{1.6}Pb_{0.4-x}Te_xSr_2Ca_2Cu_3O_y$ sisteminde, Te'nin eklenmesinin, sistemin cam yapma kabiliyetini geliştirmediğini, Te miktarının artırılmasıyla cam yapma kabiliyetinin oldukça düştüğünü, ancak ilginç bir şekilde kısmi erime sıcaklığının azaldığını, dolayısıyla daha düşük tavlama sıcaklığı ve daha kısa işleme zamanı ile yüksek sıcaklık fazının arttığını gözlemlediler.

Yakıncı ve arkadaşları (1996), $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+y}$ sistemine %15 vanadyum ekleyerek Vanadyum katkısının sistemin aktivasyon enerjisini yükselttiğini, fakat sistemin elektriksel özelliklerini bozduğunu, daha fazla vanadyum miktarının cam oluşumunu olumsuz etkilediğini rapor etmişlerdir.

Ayrıca, Yakıncı ve arkadaşları (1996), direkt akım uygulama yöntemiyle sinterleme yaparak nominal kompozisyonu $Bi_{1.2}Ga_{0.4}Pb_{0.4}Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+y}$ olan cam seramik çubuk hazırlayıp kompozisyonun geçiş sıcaklığının T_c=107 ° K ve sıfır direncinin T_o=101 ° K olduğunu bildirdiler.

Bundan başka, Yakıncı ve arkadaşları (1999), cam-seramik $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+x}$ yüksek sıcaklık süperiletken çubukların termal iletkenlik özelliklerini de incelemişlerdir. Bunun için $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+x}$ nominal kompozisyonuna sahip cam eriyiği grafit kalıplara dökerek 1mm çaplı ve 25 cm uzunluğunda çubuklar elde ettiler. Cam çubukları uygun ısıl işlemlerden geçirdikten sonra cam-seramik forma dönüşmüş olan bu çubukların, 30-200 ° K sıcaklık aralığında termal ölçümler yaparak Wiedemann-Franz yasası yardımıyla termal iletkenlik, κ(T) hesapladılar. Örneklerin, κ(T) değerlerinin 2.6 ile 7.7 mW/cm ° K arasında değiştiğini ve bu değişimin ısıl işlem zamanına bağlı olduğunu gözlediler. Elde edilen κ(T) değerlerinden, T_c sıcaklığının üzerindeki bölgelerde fonon-kusur saçılmasının, T_c'nin altındaki sıcaklıklarda ise kuvvetli elektron çiftlenim mekanizmasının baskın olduğunun sonucuna varmışlardır. Yine uzun süreli ısıl işlem gören çubuklarda, en iyi elektriksel değerleri T_c=110 ° K ve $T_{sıfır}$=104 ° K sıcaklıklarında elde etmişlerdir.

Balcı ve arkadaşları (1999), BSCCO (n=3) sistemine titanyum katkısının etkisini incelemişlerdir. Bunun için, cam-seramik yöntemi kullanarak $Bi_2Ti_{0.4}Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+y}$ kompozisyonunu hazırlayıp değişik sıcaklık ve zaman periyotlarında ısıl işleme tabi tuttular. X-ışını kırınım yöntemi ile yaptıkları analiz sonucunda titanyumun yapıda önemli değişikliklere yol açtığını gözlemlediler. Direnç-sıcaklık ölçümleri sonucunda, sistemin geçiş sıcaklığının, T_c= 50 ° K olduğunu rapor etmişlerdir.

Kocabaş (1999), BiPbSrCaCuO süperiletken seramiklerde Cu yerine Pr katkısının yapısal karakteristiklere etkisini incelemiştir. Bunun için yaptığı çalışmada $Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr_2CaCu_{3-x}Pr_xO_y$ seramik yapısına katıhal reaksiyon yöntemi ile x=0.0, 0.10, 0.15 ve 0.20 molar oranlarında Pr katkılamıştır. X-ışınları kırınım

desenlerinden yapıya ait fazların katkı oranlarına göre değişimlerini saptamıştır. Pr nin katkılanmasının sonucunda yapının deşik konsantrasyonundaki değişimlere bağlı olarak yapısal parametrelerinde belirgin farklılıklar gözlemiştir. Ayrıca AFM (Atomic Force Microscope) fotoğraflarındaki girintilerden de katkı ile birlikte yüzey pürüzlülüğünün belirgin bir şekilde arttığını gözlemiştir.

Varilci ve arkadaşları (1999), elektron ışın buharlaştırma tekniği ile BiPbSrCaCuO ince filmini hazırlayarak sinterleme sıcaklığının kristal yapı üzerine etkilerini araştırmışlardır. İnce filmleri 845°C ve 860°C sıcaklıklarda sinterlenmelerinin sonucunda, Bi-2223 ve Bi-2212 fazlarının karışık durumda olduklarını gözlemişlerdir. Kritik sıcaklığın 105°K civarında, kritik akım yoğunluğunun 6.10^4 A/cm^2 değerinde olduğunu bulmuşlardır.

Aksan ve arkadaşları (1999), daldırma yöntemi ile hazırlanmış Bi-Sr-Ca-Cu-O süperiletken kalın filmlerde manyetik yönlendirme çalışmışlardır. Çalışmalarında, Bi-(2223) süperiletken toz numuneleri katı-hal reaksiyon metodu kullanarak hazırlayıp hazırlanan ham tozları, gerekli ısıl işlemlerden sonra organik sıvı içerisinde çözelti haline getirmişlerdir. %9 yittrium, stabilize zirkonyum tutucuları çözelti içerisine daldırarak 50-300 μ kalınlığında filmler elde etmişlerdir. Filmleri daha sonra yönlendirmek amacıyla, 15, 30 ve 60 gün süreyle 0.5 T'lık magnetik alan sağlayan magnetler arasına koymuşlardır. Magnetler arasından çıkarılan filmleri, yüksek sıcaklıklarda ısıl işleme tabi tutarak X-ışınları kırınım desenlerini ve sıcaklık-direnç ölçümlerini yaparak karakterize etmişlerdir. XRD sonuçlarından, yönelme süresi arttıkça filmlerin kristaloğrafik yapısının daha düzenli hale geldiğini elektriksel direnç ölçümleri sonuçlarından ise uzun süre yönlendirilmeye tabi tutulan filmlerin daha keskin bir düşüşle süperiletken oldukları sonucuna varmışlardır.

Deniz ve arkadaşları (2001) farklı sinterleme koşullarında hazırlanan K katkılı Bi-(2223) sisteminin süperiletkenlik özelliklerinin karakterizasyonunu çalışmışlardır. Bi tabanlı (2223) fazındaki yüksek sıcaklık süperiletken seramik yapılarında, Sr yerine x=0.01, 0.02, 0.03 ve 0.04 molar oranlarında K katkısı yapılarak elde edilen $Bi_{1.6}Pb_{0.3}Sb_{0.1}Sr_{2-x}K_xCa_2Cu_3O_y$ yapısının süperiletkenlik özelliklerini, R-T ve ac-magnetik duygunluk ölçümleriyle incelemişlerdir. Örnekleri, katı-hal reaksiyon yöntemiyle ve karşılaştırmak üzere iki farklı sinterizasyon

koşulunda hazırlamışlardır. 850 ˚C sıcaklıkta 192 saat sinterlenen örneklerde, 840˚C de 120 saat sinterlenen örneklere göre, yüksek T_c fazının daha baskın olduğunu ve katkı oranının artmasıyla birlikte süperiletken hale geçiş sıcaklığının yükseldiğini ve geçişin daha keskin olduğunu görmüşlerdir.

Koçan ve arkadaşları (2001), Pb katkılı BiSrCaCuO seramik süperiletkenlerde pelletleme basıncının yapısal karakteristiklere olan etkilerini çalışmışlardır. Çalışmalarında katıhal reaksiyon yöntemi ile hazırladıkları $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_2Cu_3O_y$ seramik süperiletken örneklerin pelletleme basıncına bağlı olarak yapısal değişimlerini incelemişlerdir. Örnekleri 200, 400, 600, 800 ve 1000 MPa basınç altında pelletlemişler ve aynı ısıl işlemlere tabi tutmuşlardır. Pelletleme basıncına bağlı olarak örneklerin kritik sıcaklık, faz değişimleri ve grainlerinin yapısını; direnç-sıcaklık, X-ışını difraksiyonu ve SEM mikrofotoğrafları ile belirlemişlerdir. Pelletleme basıncına bağlı olarak belirgin değişimler oluştuğunu gözlemişlerdir.

Şakiroğlu ve arkadaşları (2001), BiPbSrCaCuO süperiletken seramik yapılarda Ca yerine Zn ve Ag katkısının yapısal karakteristiklere etkisini çalışmışlardır. Çalışmalarında, katı-hal reaksiyon yöntemi ile hazırlanan Bi-tabanlı süperiletken seramiklerde farklı iyonik yarıçaplara sahip Zn ve Ag katkı atomlarının, Ca yerine katkılanmasıyla yapısal karakteristiklerdeki değişikliklerin incelenmesi ve karşılaştırılmasını amaçlamışlardır. Bu amaçla hazırlanan bulk örneklerin karakterizasyonu; direnç-sıcaklık, X-ışını difraksiyonu, SEM mikrofotoğrafları ve örneklerin yoğunluklarının ölçümleriyle yapılmıştır. Deney sonuçları; katkı atomlarının iyonik yarıçapları ve katkı oranlarına bağlı olarak kritik sıcaklık ve kristal örgü parametrelerinde belirgin değişikliklerin oluştuğunu göstermiştir.

Güldeste (2001), $(Bi, Pb)_2Sr_2Ca_2Cu_3O_y$ ince filmlerde ara yüzey yapısı ve büyüme kusurlarını çalışmıştır. MgO tek kristali üzerine Rf-sputtering tekniği ile büyütülmüş, yüksek derecede c-ekseni boyunca yönelmiş süperiletken $(Bi, Pb)_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+x+4}$ (n=1, 2, 3) ince filmlerin mikroyapısını, yüksek ayırma güçlü transmisyon elektron mikroskobu (HRTEM) ile incelemiştir. Filmlerde birim hücrelerin düzenli istiflenmesini içeren düzenli yapıya rağmen, kimyasal istiflenme hataları dislokasyonlar düşük, yüksek açılı ve çift (twist) tane sınırları gözlemiştir.

MgO tek kristalinin hemen üzerindeki taneler hemen hemen kusursuz olmakla birlikte, ara yüzeyden uzakta sözü edilen kusurların daha belirgin olduğunu tespit etmiştir. Filmin büyük kısmı arada büyümüş (2212) fazı ile birlikte (2223) fazından ibaret iken, bu faz ile MgO tek kristali arasında, daha kalın (2212) faz tabakası tarafından izlenmiş ince (2201) faz tabakası gözlemiştir.

Yılmazlar ve arkadaşları (2001) Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O (2223) süperiletken sistemine Sm_2O_3 katkısının sistem üzerine etkilerini çalışmışlardır. $Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr_2Ca_{2-x}R_xCu_3O_y$ örneklerini katı-hal tepkime yöntemiyle hazırlayıp uygun tavlama sıcaklığının belirlenmesi için hazırlanan tozların DTA analizlerini yaptılar. DTA analizleri sonuçlarından, katkısız örnek için tavlama sıcaklığının 860°C ve Sm katkılı örnek için 960°C olduğunu belirlemişlerdir. XRD sonuçlarından ana yapı içerisindeki Sm_2O_3 katkı miktarının artırılmasıyla süperiletken yapıda yüksek sıcaklık fazından (2223) düşük sıcaklık fazına (2212) geçiş olduğunu gözlediler. Sm_2O_3 katkısının daha fazla olması durumunda sistemin tamamıyla (2201) fazına geçiş yaptığını belirlediler. Fakat, örnekleri ara öğütmelere ve sıcaklık ayarlamalarına tabi tuttukları zaman, örneklerin tekrar (2201) fazından (2212) fazına dönüş yaptığını gözlediler.

Kölemen ve arkadaşları (2001), Bi-temelli yüksek sıcaklık süperiletkenlerine, Potasyum katkısının etkilerini incelemişlerdir. Başlangıç kompozisyonu $Bi_{1.74}Pb_{0.26}Sr_2Ca_3Cu_4O_7$ ve $Bi_{1.74}Pb_{0.26}Sr_{1.9}K_{0.1}Ca_3Cu_4O_7$ olan yüksek sıcaklık süperiletkenlerini katı-hal tepkimesi metodu ile hazırladılar. Malzemelerin, özdirenç-sıcaklık değişimini, XRF ile element analizini, XRD ile yapısal analizini ve I-V akım voltaj karakteristiğini incelemişlerdir. Yapılan incelemelerden yararlanarak (2212)-düşük sıcaklık fazına sahip malzeme için özdirenç-sıcaklık eğrisinden sıfır direnç geçiş sıcaklığı, T_c, XRD analizinden faydalanarak örgü parametreleri (a, b, c) ve I-V akım voltaj karakteristiğinden yararlanarak kritik akım yoğunluğu J_c'yi belirlemişlerdir.

Karaca ve arkadaşları (2001) Amonyum-Nitrat yöntemi ile üretilen Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O süperiletken yapıya Zn ilave ederek X-ışınları kırınım desenleri ve mikroyapı analizi çalışmışlardır. Bunun için, Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O süperiletken yapıya ağırlıkça %3, 5, 10, 20, 30 ve 50 oranlarında Zn ilavesi yapmışlardır. X-ışınım

kırınım desenlerinden süperiletken malzemenin karekteristik pikleri kullanılarak örgü parametrelerini hesapladılar. SEM mikroyapı fotoğraflarını kullanarak katı (bulk) yapıdaki süperiletkenin tane şekillenimlerini incelediler. İncelemeleri sonucunda artan ilave oranı ile c-örgü parametresinin arttığını ve mikro yapı fotoğraflarındaki tanelerin küçüldüğünü gözlediler.

Aksan ve arkadaşları (2001), Bi-2212 sisteminde Ca yerine Cd katkılamasının sistemin fiziksel, termal ve elektriksel özelliklerine etkisini incelediler. Çalışmalarında, $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+y}$ ve $Bi_2Sr_2Ca_{0.6}Cd_{0.4}Cu_2O_{8+y}$ nominal kompozisyonlu cam çubukları eriyik-döküm (melt-casting) yöntemi ile hazırladılar. Gerekli ısıl işlemlerden sonra, çektikleri XRD eğrilerinde sisteme yapılan Cd katkılaması ile, n=2 fazından n=1 fazına dönüşüm olduğunu gözlediler. DTA ölçümlerinden Cd ile birinci kristalleşme sıcaklığı ve erime sıcaklığında azalma olurken, ikinci kristalleşme sıcaklığında artma olduğunu gördüler. Kristalleşme kinetiklerini Kissenger Metodu ile incelediler ve kristalleşme işin aktivasyon enerjisinin katkılama ile azaldığını belirlediler. R-T ölçümlerinden, x=0.4 miktarındaki Cd katkılı örneğin, 840°C de 120 saatlik ısıl işleme tabi tutulduktan sonra, geçiş sıcaklıklarını, T_c=53°K ve T_o=50°K olarak elde ettiler. Ca yerine katkılanan Cd'nin sistemin elektronik yapısını bozduğunu ve bununla birlikte diğer fiziksel özelliklerin de deforme olduğunu rapor etmişlerdir.

Balcı ve arkadaşları (2001), BSCCO sisteminin termal karakterizasyonu üzerine çalışma yapmışlardır. Çalışmalarında, cam seramik yöntemi kullanıp BSCCO sisteminde (3223) ve (2223) kompozisyonlarını hazırlayarak parça ve toz numunelerin termal analizleri için DTA, DSC, TGA ölçümleri yapmışlardır. Bu kompozisyonlara ait aktivasyon enerjilerini Augiss-Bennett, Tdhor ve Kissenger modellerini kullanarak hesaplamışlardır. Ayrıca kristalleşme mekanizmasını, termal analiz sonuçlarını kullanarak araştırmışlardır.

Yakıncı ve arkadaşları (2001), Vanadyum katkılı $Bi_{1.8}V_{0.2}Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+z}$ cam-seramik yüksek sıcaklık süperiletkeninin termal özelliklerini incelemişlerdir. Cam-seramik $Bi_{1.8}V_{0.2}Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+z}$ süperiletken malzemesini, eriyik-döküm (melt casting) yöntemi ile hazırlayıp termal iletkenlik ölçümlerini yaptılar. Elde ettikleri değerlerin ısıl işlem zaman ve sıcaklık kombinasyonlarına bağlı olarak 3.1 ve 8.8

mW/cm°K arasında değiştiği sonucuna vardılar. Örgü termal iletkenliğini (κ_L) farklı sıcaklıklarda hesaplayarak, değerinin 1.7 ile 7.7 mW/cm°K arasında değiştiğini buldular.

Aksan ve arkadaşları (2001), $Bi_{1.8}V_{0.2}Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+z}$ cam seramik yüksek sıcaklık süperiletken çubukların karakterizasyonu üzerine çalışmışlardır. $Bi_{1.8}V_{0.2}Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+z}$ nominal kompozisyonlu cam-seramik örnekleri, eriyik-döküm yöntemiyle 40 cm uzunluğunda ve 10 mm çapında hazırladılar. Sinterleme işlemini cam çubuklara dc akımlar uygulayarak yaptılar. En iyi T_c sıcaklığını 110°K olarak ve T_0 sıcaklığını ise 105°K'de elde ettiler. Maksimum transport akım yoğunluğunu, 4.2°K'de 39700 A/cm^2 olarak hesapladılar.

Ancak BiSrCaCuO sistemi üzerine yapılan çalışmalar sadece cam seramik hazırlama yöntemi ile sınırlı kalmamış, katıhal ve sol-jel hazırlama metotları kullanılarak da BiSrCaCuO sistemler başarı ile elde edilerek, farklı katkı maddeleri de kullanılarak değişik fiziksel özellikler ölçülmüştür (Chanda, 1996; Harsanyi, 1996).

Yukarıda anlatıldığı üzere, Bi-tabanlı süperiletken malzemelere yapılan katkılar, sistemin süperiletkenlik özelliklerinde önemli değişikliklere neden olmaktadır. Özellikle, elektriksel özelliklerine etkiyerek geçiş sıcaklıklarını değiştirebilmektedir.

1986 yılından itibaren süperiletkenlerin fiziksel özellikleri hakkında çok miktarda çalışma yapılmıştır. Bu çalışmaların birçoğunda süperiletken malzemelerin magnetik özellikleri incelenmiştir. Şimdi magnetik özelliklerle ilgili çalışmaların özetini yapalım.

Jeffries ve arkadaşları (1989), tanecikli $YBa_2Cu_3O_{7-x}$'de doğrusal olmayan magnetik davranışı incelediler. Tanecikler arası zayıf bağlanmanın Josephson eklemlerine benzer bağlardan oluştuğunu önerdiler.

Xenikos ve Lemberger (1990), YBCO tek kristallerinde T_c'ye yakın sıcaklıklarda doğrusal olmayan magnetik davranışı gözlediler. Doğrusal olmayan magnetik davranışın ana kaynağının akı sürüklenmesi ile açıklanabileceğini önerdiler.

Ji ve arkadaşları (1990), kritik akımın alan bağımlılığını hesaba katarak Bean modelini geliştirdiler. Ayrıca basitleştirilmiş Kim modelini kullanarak, M-H eğrileri için analitik denklemler türettiler. Bu denklemlerin analitik olarak yazılması, alınganlık bileşenlerinin Fourier katsayıları gibi, basitçe integral alınarak bulunabilmesine yardımcı olmaktadır. Bu modelde kritik akım yoğunluğu, yerel alanla ters orantılıdır. Bu bağıntılardan χ_n'i nümerik olarak hesaplayıp deneysel verilerle karşılaştırmasını yaptılar.

Ishida ve Goldfarb (1990), YBCO süperiletkenlerinde, harmonik duygunlukların alan ve sıcaklık bağımlılıklarını ayrıntılı olarak incelediler ve deneyle teori arasında iyi bir uyum gözlediler.

Fabbricatore ve arkadaşları (1994), polikristal BSCCO süperiletkenlerinde temel ve yüksek mertebeden harmonik duygunluk ölçümlerini alanın farklı frekanslarında gerçekleştirerek sonuçların Bean ve Kim modeline göre incelemelerini yaptılar. Modeller ile deneysel sonuçlar arasında çıkan uyuşmazlıkların genellikle yüksek mertebeden harmonik duygunluk ölçüm sonuçlarında etkili olduğunu, bununda akı dinamiklerinin güçlü bir şekilde frekansa bağlı olmasından kaynaklandığını gösterdiler.

Shatz ve arkadaşları (1994), çalışmalarında kritik akımın alan bağımlılığını kullanarak bir model geliştirdiler. Kritik durum modeli yardımıyla, harmonik duygunluklar için analitik denklemler türettiler. Bunun sonucunda harmonik duygunlukları, malzemeye uygulanan alternatif alanın nüfuz derinliği ile belirlenebilen δ parametresinin fonksiyonu olarak tanımladılar. Shatz ve arkadaşları, teorik çalışmaları örneklemek için, süperiletken yüzeyine paralel, kararlı bir H_{dc} alanı içerisinde bulunan sonlu bir süperiletken dilimi göz önüne aldılar. Harmonik duygunlukları ölçmek için $H_{ac}\sin\omega t$ ile tanımlanan küçük bir alternatif alanının, H_{dc} alanını küçük bir pertürbeye uğratacağı düşünülebilir ($H_{ac}<<H_{dc}$). Bu model de Bean ve diğer kritik durum modellerinde olduğu gibi, magnetik özelliklerde gözlenen frekans bağımlılığını açıklamada yetersiz kalmaktadır.

AC duygunluğun frekans bağımlılığı hakkında pek çok makale yayınlanmıştır. Takacs ve Gömöry (1989), yüksek sıcaklık süperiletkenlerinde ac

duygunluğun frekans bağımlılığı ile ilgili çalışmalarında kritik hal denklemindeki akım terimine büyük viskoziteli akı akışı terimini ilave ettiler.

Kritik hal denklemindeki akım yoğunluğu terimine akı sürüklenmesi terimi ilave edildiğinde, tanecikler arası magnetik alan profilinde bir değişime neden olacağı ise, Müler tarafından gösterilmiştir (1990). Bu değişim, frekans artırıldığında, ac-kayıp tepelerinin veya ac-duygunluğun sanal kısmının daha yüksek sıcaklığa doğru kayması şeklinde kendini göstermektedir.

Lofland ve arkadaşları (1992), farklı tanecik boyutuna sahip malzemelerde frekans ile tepe sıcaklığı T_p'nin değişiminin tanecik boyutları tarafından etkilendiğini gösteren bir çalışma yapmışlardır.

Prozov ve arkadaşları (1992), magnetik durulma etkisini de içeren kritik durum modelleri çerçevesinde süperiletken malzemenin ac-magnetik tepkisini analiz etmişlerdir.

Lee ve Kao (1996), farklı yüksek sıcaklık süperiletkenlerde enerji kayıp tepelerinin frekans bağımlılığını incelemişler ve kritik durum modelinde akı sürüklenmesi etkilerini içeren bir modelle sonuçlarını analiz etmişlerdir.

Qin ve arkadaşları (1997, 1999), akı sürüklenmesi denklemini nümerik olarak çözmek suretiyle yüksek sıcaklık süperiletkenlerinin ac-duygunluklarının frekans bağımlılıklarını açıkladılar.

Aksu ve arkadaşları (1999), BSCCO(2223) yüksek sıcaklık süperiletkenlerinde akı difüzyonu ve E(J) karakteristikleri ile ilişkisini incelemişlerdir. BSCCO(2223) süperiletken numunesinde düşük alan AC akı nüfuzu deneylerini, 20-140 $^{\circ}$K sıcaklık aralığında 1-20 Oe alan ve 5-10 kHz frekans aralığında yapmışlardır. AC akı nüfuzunu, yüksek mertebeden harmonik duygunluklar yardımı ile çalışmışlardır. Bu ölçümler alan, frekans ve sıcaklık bağımlılığı gösterdiğinden, bu bağımlılıklardan dolayı E(J) karakteristiklerini, bazı yaklaşıklıklar altında magnetik ölçümlerden çıkarmışlardır. Deneysel olarak elde edilen E(J)'lerle, magnetik ölçümlerden elde edilen E(J)' leri karşılaştırmış ve bunlar arasında benzerlikler ve farklılıkları özetlemişlerdir.

Karaca ve arkadaşları (2001), silindir şekilli Bi-Sr-Ca-Cu-O numunenin kaldırma kuvveti ölçümlerini yapmışlardır. Bunun için, Amonyum Nitrat yöntemi ile üretilmiş Bi-Sr-Ca-Cu-O süperiletken tozları soğuk baskı ile silindir şekline getirmişlerdir. X-ışını kırınım desenleri yardımı ile malzemenin karakterizasyonunu yapıp örgü parametrelerini hesaplamışlardır. Kaldırma kuvveti ölçüm düzeneğini kullanarak, sıfır alan soğutmalı (ZFC) işlemi ile kaldırma kuvvetinin uzaklığa bağımlılığını incelemişlerdir. Amonyum Nitrat yöntemiyle üretilmiş Bi-Sr-Ca-Cu-O süperiletken silindirde uzaklığa bağlı kaldırma kuvvetinin histerezisinin, eritme-yönlendirme yöntemiyle üretilen süperiletkenlerinkinden daha küçük boyutta olduğunu gözlemlemişlerdir.

Çelebi ve arkadaşları (2001), Nd katkılı Bi-(Pb)-Sr-Ca-Cu-O yüksek sıcaklık süperiletkenlerinde ac duygunluk ölçümleri üzerine çalışmalar yapmışlardır. Nominal kompozisyonu $Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr_2Ca_{1-x}Nd_x$ Cu_3O_y olan malzemeyi katı-hal tepkime yöntemi ile çubuk şeklinde hazırlamışlardır. Kompleks ac-duygunluk ölçümlerini sıcaklığın ve ac alanın fonksiyonu olarak yapmışlardır. Sisteme Nd katkısını, ac-duygunluk ölçüm sonuçlarını baz alarak değerlendirmişler, Nd miktarının artmasıyla geçiş sıcaklığının düştüğünü rapor etmişlerdir. AC-duygunluk sonuçlarından, kritik akım yoğunluğunun sıcaklık bağımlılığı inceleyerek, T_c'deki azalma önemsiz olmasına rağmen, x=0.02 değerinde en iyi süperiletkenlik özellikleri gözlemlediklerini bildirmişlerdir.

Çelebi ve arkadaşları (2001), yüksek sıcaklık $Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr_2(Ca_{0.98}Nd_{0.02})Cu_3O_y$ süperiletkende ac-duygunluğun frekansa bağlılığını araştırdılar. Katı-hal tepkimesiyle hazırladıkları ve dikdörtgen çubuk şeklinde kesilen, başlangıç kompozisyonu $Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr_2(Ca_{0.98}Nd_{0.02})Cu_3O_y$ olan yüksek sıcaklık süperiletkeninde frekansın, ac alan genliğinin ve sıcaklığın fonksiyonu olarak ac duygunluk ölçümlerini gerçekleştirdiler. Elde edilen grafiklerden, ac alan genliği arttıkça, tanecik-içi ve tanecikler-arası ac kayıp piklerinin daha düşük sıcaklıklara kaydığının ve frekans arttıkça, tanecik-içi ve tanecikler-arası ac kayıp piklerinin hem daha yüksek sıcaklıklara kaymakta hem de ac kayıp piklerinin maksimumlarının artmakta olduğu sonuçlarını çıkarmışlardır. Ayrıca kayıp piklerinin maksimum uygulanan alana göre çizildiğinde bir vadi (çukur) oluştuğunu gözlemişlerdir. Ayrıca bazı

seçilmiş ac alanlarda, tanecik sınırlarında aktivasyon enerjisini ac kayıp piklerinden elde etmişler ve deneysel sonuçları kritik hal modeli (CSM) çerçevesinde yorumlamışlardır.

Gencer ve arkadaşları (2001), BSCCO(2223) seramik süperiletkeninde lineer ve yüksek harmonik duygunlukları incelemişlerdir. Sıvı amonyum nitrat metoduyla üretilen BSCCO(2223) seramik yığın silindirik süperiletken numunede düşük alanda lineer ve yüksek harmonik duygunlukları 15°K ile 120°K arasında ölçmüşlerdir. Sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçtükleri lineer ve yüksek harmoniklerin, hem ac alan genliğine hem de frekansa bağımlılık gösterdiğini gözlediler. Gözlenen bu bağımlılıkları, Bean Modeli çerçevesinde yorumlayarak, uygun sıcaklıklarda kritik akım yoğunluklarını belirlediler. Numunenin elektrik özelliklerinin belirlenmesi için de yüksek mertebeden harmonik duygunluk ölçümleri, iki farklı alanda (H_{ac}=160 ve 320 A/m), tek bir sabit frekansta (f=1 kHz) yapmışlardır. Ayrıca, numunedeki akı dinamiklerini araştırmak için farklı sabit sıcaklıklarda tek bir frekansta akım-voltaj verilerini elde ettiler. Bu deneysel verilerle 3. harmonik duygunluk ölçümlerinden elde edilen E(J) karakteristiği karşılaştırılarak numunenin magnetik ve elektriksel özellikleri arasındaki bağlantıları araştırdılar.

Özetle, frekans bağımlılığının ihmal edilecek kadar küçük olduğu durumlarda Bean ve benzeri modeller, gözlenen fiziksel bağımlılıkları açıklamada oldukça başarılı bir şekilde kullanılabilmektedir.

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Giriş

Yüksek sıcaklık seramik süperiletkenlerinin özellikleri, hazırlanma yöntemlerine göre farklılık göstermektedir. Bu nedenle, seramik süperiletkenler amaca yönelik olarak değişik yöntemlerle hazırlanmaktadır. Bu yöntemlerden bazıları, katıhal tepkime yöntemi, çözelti-jel yöntemi, cam-seramik yöntemi, eritme-döküm yöntemi, ince film ve kalın film üretme yöntemleridir. Bu yöntemlerin birbirlerine göre üstün tarafları bulunmaktadır. Yöntemlerin ortak hedefleri ise küçük parçacık boyutuna sahip istenilen stokiyometride homojen örneklerin elde edilmesidir.

Bu bölümde, malzemeyi üretme tekniği olan katıhal-tepkime yöntemi detaylı bir şekilde anlatılmış ve malzemenin hazırlanışı hakkında bilgi verilmiştir. Ayrıca bu çalışmada kullanılan standart deneysel işlemler ve cihazlar tanıtılmıştır.

3.2. Katıhal Tepkime Yöntemi

Katıhal tepkime yöntemi, kolaylığı ve ucuzluğu bakımından süperiletkenlik araştırma grupları tarafından en geniş kullanım alanına sahip olanıdır. Bu yöntemde bileşikler oksit, karbonat, nitrat gibi başlangıç maddeleri ile hazırlanır. Başlangıç maddelerinin saflığı uygun sonuçlar elde edebilmek için şarttır. Başlangıç maddeleri, uygun oranlarda karıştırılır ve ince tozlar haline getirmek için öğütülür. Oda sıcaklığında kararlı olan bu tozlar, süpeliletken sisteme bağlı olarak (BSCCO sistemi için, 775-850 $^{\circ}$C sıcaklık aralığında) kalsine edilir. Karıştırma, öğütme ve kalsine adımları birkaç kez tekrar edilir ve bu işlem süresince örnekte renk değişimi gözlenir. Son olarak, toz numune tablet haline getirilerek, yine süperiletken sistemine bağlı olarak, farklı sıcaklık ve sürelerde tavlanır. Miktarı, hazırlanan sisteme ve amaca göre değişmekle birlikte ısıl işlem süresince ortama oksijen verilmelidir. Bu yöntemde dikkat edilmesi gereken önemli noktalardan biri, yeterli derecede kristalleşmenin olabilmesi ve yapı içerisindeki iç gerilmenin ortadan kaldırılabilmesi

için soğuma aşamasının düşük soğuma hızında yapılmasıdır. Bir diğer önemli nokta da öğütme sırasında mümkün olduğu kadar ince tozların elde edilmesidir. Özellikle BSCCO sistemlerinin mikro yapılarının, oksijen miktarlarının ve süperiletken geçiş sıcaklıklarının, sentezleme süreçlerine bağlı olarak değişim gösterdiği birçok araştırma grubunca ifade edilmiştir. Bu maddelerin sentezlenme aşamasında uygulanması gereken adımlar aşağıdaki şekilde özetlenebilir:

i) İstenilen stokiyometride karıştırılan yüksek saflıktaki başlangıç maddeleri 850-900 °C'da hava ortamında reaksiyona tabi tutulmalı,

ii) Örnekler tekrar öğütülerek **(*i*)** adımı yinelenmeli**,**

iii) **(*ii*)** adımında elde edilen tozlar tekrar öğütülüp amaca uygun şekilde tablet haline getirilerek, fırınlanmalıdır. Oksijen akışında 900-970 °C arasında tavlanan örnekler oksijenin yapıya girdiği sıcaklık olan 450-500 °C'a soğutulmalı ve bu sıcaklık aralığında bir süre bekletildikten sonra düşük soğutma hızı kullanılarak oda sıcaklığına soğutulmalıdır. Sentezlenmesi gereken numune miktarı fazlaysa, **(*ii*)** adımı, elde edilmek istenilen faza tam dönüşüm sağlanana kadar tekrar edilmelidir.

3.3. Örneklerin Hazırlanması

3.3.1a. $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{1.97}Sm_{0.03}Cu_3O_{12}$ Bileşiğinin Hazırlanması

% 99 saflıktaki Bi_2O_3, PbO, $SrCO_3$, $CaCO_3$, Sm_2O_3 ve CuO $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{1.97}Sm_{0.03}Cu_3O_{12}$ kompozisyonunu elde etmek için uygun stokiyometrik oranlarda tartıldı ve agat havanda iyice karıştırıldı. Bu kompozisyon;

$$0.85Bi_2O_3+0.3PbO+2SrCO_3+1.97CaCO_3+0.015Sm_2O_3+3CuO \rightarrow$$

$$Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{1.97}Sm_{0.03}Cu_3O_{12}$$

denklemine göre belirlendi. $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{1.97}Sm_{0.03}Cu_3O_{12}$ başlangıç karışımını hazırlamak için kullanılan kimyasal maddeler, Aldrich Chemical Co'dan temin edildi ve malzeme ölçümlerde kullanılmak üzere 20 gram olarak hazırlandı.

3.3.1b. $Bi_{1.7}Pb_{0.3-x}Gd_xSr_2Ca_2Cu_3O_{12}$ (x=0.0; 0.010; 0.050; 0.075; 0.1) Bileşiğinin Hazırlanması

Kompozisyonu oluşturan malzemelerin oksit ve karbonat bileşikleri olan BiO_2, PbO, Gd_2O_3, $SrCO_3$, CaO, CuO % 99 saflıktaki malzemeyi elde etmek için kullanıldı. Başlangıç karışımını hazırlamak için bileşiklerin miktarları mol oranlarına göre aşağıdaki reaksiyon denklemi ile hesaplandı.

$$0.8\,Bi_2O_3 + (0.3 - x)PbO + xGd_2O_3 + 2SrCO_3 + CaO + 3CuO \rightarrow Bi_{1.7}Pb_{0.3-x}Gd_xSr_2Ca_3Cu_4O_{12}$$

Her bir katkı için 20 gr'lık örnek hazırlandı. Kompozisyonu oluşturacak tozlar hassas sayısal terazide tartıldı. Daha sonra, Gd_2O_3, tozları hariç diğer tozlar bir havan içerisine yerleştirilip, homojen bir karışım elde edebilmek için "Restch" marka öğütücüde yaklaşık bir saat süre ile öğütüldü. Bunun sonucunda elde edilen toz karışım, platin bir potaya konularak yaklaşık 1200 ^oC yüksek sıcaklıkta iki saat boyunca tutularak erimeleri sağlandı. Pota içerisinde elde edilen eriyik, hızlı bir şekilde fırından alınarak, daha önceden soğutulmuş olan bir bakır plaka üzerine döküldü ve başka bir kalıpla hızlı bir şekilde üzerine bastırılarak aniden soğuması sağlandı. Bu işlemden sonra 1-3 mm kalınlığında siyah renkli parlak camlar elde edildi. Çok ince tabakalar şeklinde elde edilen malzeme, öğütme aleti kullanılarak öğütüldü. Öğütülme aşamasında, katkı malzemesi olan Gd_2O_3 karışıma katıldı ve homojen karışım elde edilmesi açısından yaklaşık iki saat öğütüldü. x=0.01 örneği A; x=0.05 örneği B; x=0.75 örneği C ve x=0.1 örneği D olarak isimlendirilmiştir.

3.3.2. Toz Karışımın Kalsinasyonu

Uygun miktarlarda tartılan tozlar, homojen bir karışım elde etmek için, yaklaşık olarak iki saat kadar agat havanda elle karıştırıldı. Hemen sonra Retsch

marka öğütücüde yaklaşık iki saat kadar daha karıştırıldı. Daha sonra bu karışım, alimüna (Al_2O_3) potaya konularak, programlanabilir Protherm fırına yerleştirildi. Örnek konulan fırın, oda sıcaklığından 5°C/dak. hızla 800°C'ye kadar ısıtıldı ve bu sıcaklıkta 24 saat bekletildi. Daha sonra 5°C/dak. hızla oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Elde edilen bileşiğin siyah bir renkte ve külçeleşmiş olduğu görüldü. Kalsinasyon olayı, toz karışımın ilk ısıl-kimyasal işlemini oluşturmaktadır. Kalsinasyon işlemi yardımıyla oksit toz karışımın içerisindeki karbondioksitlerin sıcaklıkla ayrışması sağlanır.

3.3.3. Tabletlerin Sinterlenmesi

Kalsinasyon işleminden sonra başlangıç malzemesi ve katkı yapılmış olan malzemeler yine Retsch marka öğütücüde yaklaşık iki saat kadar daha karıştırılmak suretiyle iyice öğütüldü. Öğütme işleminden sonra bu tozların her biri, yaklaşık 4 ton basınç altında 13 mm çapında ve 1-1.5 mm kalınlığında tabletler haline getirildi. Süperiletken fazı elde etmek, karışımı oluşturan atomlar arasındaki bağları kuvvetlendirmek, polikristalleri meydana getirmek ve kristal kusurlarını azaltmak için tabletlerin sinterlenmesi gerekir.

Hazırlanan tabletler, oda sıcaklığında fırına konuldu ve 5°C/dak. hızla 860°C'ye kadar ısıtıldı. Bu sıcaklıkta 50 saat sinterlendikten sonra 5°C/dak. hızla oda sıcaklığına soğutuldu. Oda sıcaklığına kadar soğutulmuş olan bu örnekler fırından çıkarıldı. Ara öğütme işlemine tabi tutulan bu örnekler yine Retsch marka öğütücüde yaklaşık iki saat kadar daha karıştırılmak suretiyle iyice öğütüldü. Malzemenin bazı yapısal özelliklerini iyileştirmek için, örneğin kısmen homojenliği sağlanmamışsa veya içinde gözenekler oluşmuş ise bunları ortadan kaldırmak için ara öğütme işlemi uygulandı. Ara öğütme işlemi yapılmış örnekler tekrar yaklaşık 4 ton basınç altında 13 mm çapında ve 1-1.5 mm kalınlığında tabletler haline getirildi. Hazırlanan tabletler, oda sıcaklığında fırına konuldu ve 5°C/dak. hızla 860°C'ye kadar ısıtıldı. Bu sıcaklıkta 200 saat sinterlendikten sonra 5°C/dak. hızla oda

sıcaklığına soğutuldu. Sinterleme işleminden sonra tabletlerin siyah renkli oldukları gözlendi.

3.4. Deneysel Ölçümler

3.4.1. X-Işını Difraksiyonu Analizi

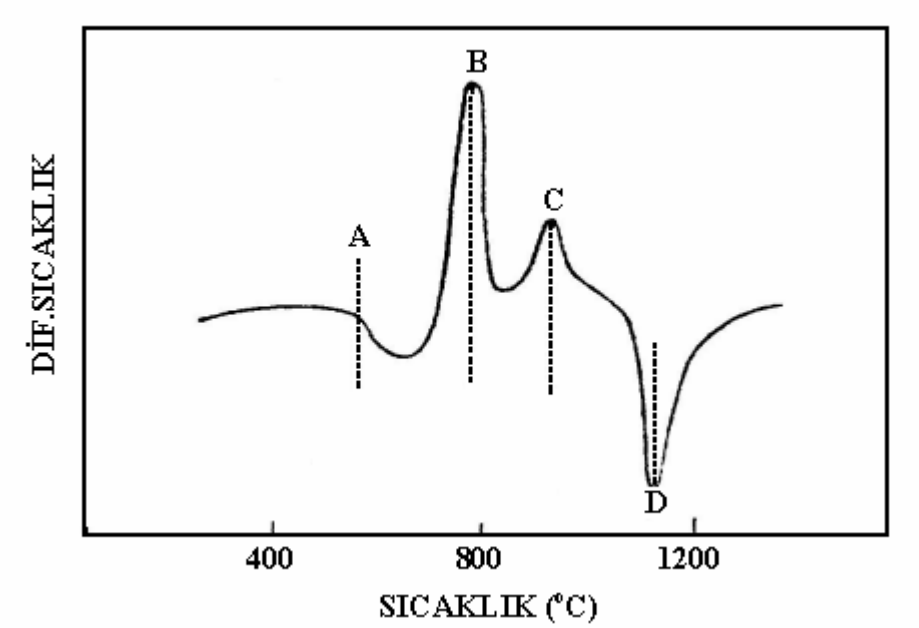
X-ışınları difraksiyon analizi kristal yapıların incelenmesinde oldukça önemli bir tekniktir. Bilindiği gibi kristal maddeler keskin bir x-ışını kırınım deseni vermelerine rağmen camlar (amorf maddeler) keskin çizgiler olmaksızın oldukça geniş bir pik verirler. Bu yüzden XRD analizi camların kristalleşmesini incelemek için harika bir imkan sağlar. Bu teknik, cam-seramik numunede bulunan mevcut değişik fazların miktarları hakkında yaklaşık bir fikir vermesinin yanında piklerin genişliğinden de kristal boyutunun ölçülmesi imkanı sağlar. Çalışma süresince Rigaku RadB model bilgisayar kontrollü CuK_{α} (λ=1.5405A) ışımasına sahip difraktometre kullanılmıştır. Tarama hızı 3^{o}/dak. olarak $2\theta=3^{o}$ den 60^{o} ye kadar alındı. Ölçümler sırasında cam ve cam-seramik numuneler ince toz haline getirildi ve bir cam çerçeve üzerine preslenerek alındı. Alınan bu difraktogramlar bilinen indisleme metodları kullanılarak analiz edildi.

3.4.2. Diferansiyel Termal Analiz

Bir kristal veya camsı maddedeki yapısal değişiklikler veya kimyasal reaksiyonlar, ısı şeklinde bir enerjinin alınması veya verilmesi ile olur. Bir madde kristalleştiği zaman, düzgün kristal örgünün serbest enerjisi düzensiz sıvı durumundakinden daha az olduğundan bir ekzotermik olay ortaya çıkar. Bunun tersine olarak bir materyalin (kristalin) erimesi endotermik bir olaya sebep olur. Bundan başka iki madde arasındaki kimyasal reaksiyonlar da ekzotermik veya endotermik olaya sebep olabilirler. DTA yüksek sıcaklıklarda numunelerde meydana gelen faz dönüşümleri ve reaksiyonlar hakkında bize bilgi verir. DTA'nın çalışma prensibi ise kısaca şöyledir. Materyal homojen ince toz haline getirildikten sonra

küçük bir kaba yerleştirilir. Bu kap genellikle platin veya kullanılan materyale bağlı olarak alimüna, alüminyum gibi kaplar olabilir. Bu kabın hemen yanına alüminyum oksit gibi ekzotermik veya endotermik pik göstermeyen bir referans toz numune içeren aynı cins ikinci bir kap konulur. Termoçiftler bu iki kaba tutturulmuş ve elektromotor güç kaynağına ters bağlanmıştır. Her iki kap özel bir programa göre (sabit oranda) ısıtılır. Referans maddeye ve örnek maddeye ısı akışı farklı olduğundan, örnek ile referans madde arasındaki sıcaklık farkı, örnekte bir kimyasal reaksiyon, faz değişimi veya yapısal değişim gibi bir olay gerçekleştiği zaman gözlemlenecektir. Isı akışı (mJ/sn cinsinden) bu sıcaklık farkının ölçülmesi ile dolaylı olarak elde edilir. Ekzotermik olaylar elde edilen eğrinin üzerindeki tümsekler olarak gösterilir. Eğer bu olaylarda ΔH (füzyon ısısı) pozitif ise (Endotermik pik) örnek ısı alıyor, ΔH negatif ise (Ekzotermik pik) örnek ısı veriyor demektir.

Şekil 3.4.2.1, bir camın DTA eğrisini göstermektedir. Sıcaklık artarken DTA eğrisindeki ısı akışından dolayı başlangıçta bir çukur gözlenmektedir ki bu durum cam geçiş sıcaklığı T_g olarak adlandırılır. Sıcaklığın artması ile A noktasından itibaren oldukça keskin ekzotermik pikler görülmektedir ki bunlar çeşitli kristal fazların oluşmasına karşılık gelmektedir (B ve C noktaları) ve T_x ile gösterilir. Yüksek sıcaklıkta işaretlenmiş bulunan endotermik pik ise (D noktası) kristal fazın erime başlangıcını göstermektedir ve T_m ile gösterilir. Bu çalışmada, ağırlıkları 20-30 mg arasında değişen toz numuneler, bilgisayar kontrollü Shimadzu 50 model analizör kullanılarak incelendi.



Şekil 3.1 Bir camın diferansiyel termal analiz eğrisi

3.4.3. Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC)

DSC'nin çalışma prensibi DTA ile aynıdır. DSC bir maddenin birinci veya ikinci faz dönüşümlerine eşlik eden özel ısı ve entalpi değişimini hızlı hesaplamak için etkili ve güçlü bir tekniktir. DSC, DTA'da olduğu gibi numuneye ait cam geçiş sıcaklığı T_g, kristalleşme sıcaklığı T_x ve erime sıcaklığı T_m gibi karakteristik geçişlerin bir ısısal spektrumunu elde etme imkanı sağlar. Bu karakteristik sıcaklıklar farklı ısıtma oranları ile değişir. Pik yerinin bu değişimden faydalanarak aktivasyon enerjisi hesaplamaları yapılabilir. Ayrıca camların kararlılığı da DSC sonuçlarından hesaplanabilir.

Bu ölçümlerde deneyler süresince ağırlıkları 20-30 mg arasında değişen toz numune alüminyum kap kullanılarak yürütüldü ve farklı ısıtma oranları takip edildi. Analizör olarak da yine Shimadzu 50 model DSC cihazı kullanıldı.

3.4.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Optik mikroskobun cam-seramik çalışmalarında sınırlı bir değeri vardır. Çünkü bu numunelerde bulunan kristallerin çoğu bu mikroskobun ayırma gücünün altındadır. Numunenin çekirdeklenmesi safhasında tanecikler çok küçülür ve tam olarak ısıl işleme tabi tutulmuş cam-seramiklerde bile kristallerin çoğu 1μ veya daha küçük boyutlarda hatta bazıları da birkaç yüz Angstrom boyutundadırlar. Bundan ötürü yüksek çözme gücüne sahip elektron mikroskobuna ihtiyaç vardır. Bu mikroskoplar yüksek büyütmelerde (200000) ilginç yapısal özelliklerin incelenmesine imkan sağlar. Açıkçası camların kristalleşmesi ve çekirdeklenmesi süresince meydana gelen değişiklikler hakkında elektron mikroskobu bize çok faydalı bilgiler verir.

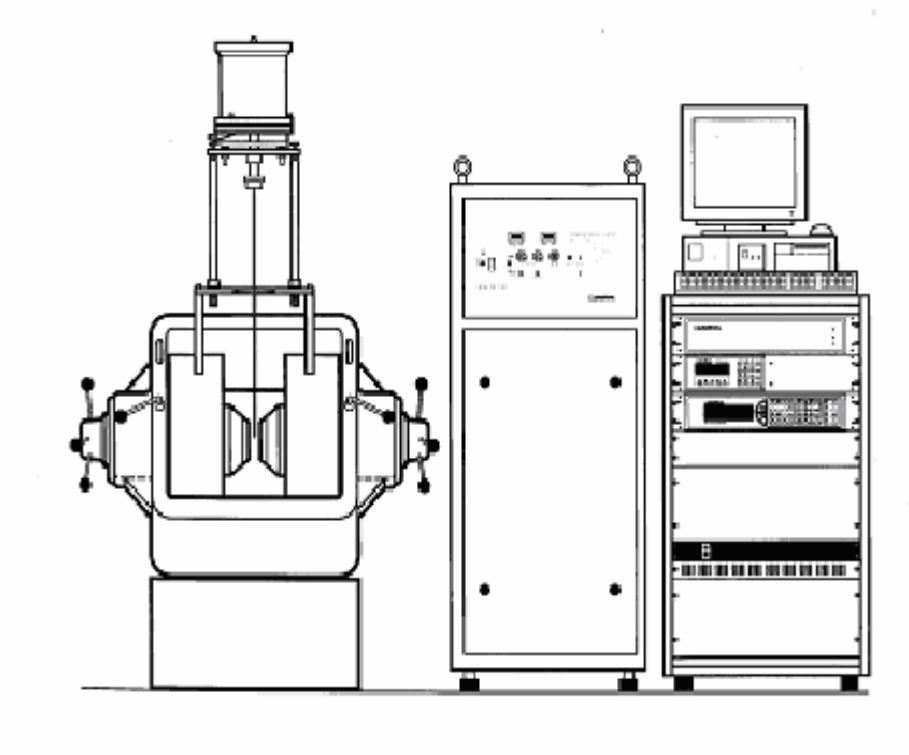
Cam-seramiklerin elektron mikroskobu incelemelerini yürütmek için numune hazırlamak büyük dikkat gerektirir. Bunun için, önce hızlı soğutulmuş cam parça numuneler ve farklı şartlar altında ısıl işleme tabi tutulmuş numuneler ($1cm^2$ boyutunda) elmas pasta kullanılarak iyice parlatıldı ve bir tutucuya yerleştirildi. İletkenliği sağlamak ve iyi görüntü elde etmek için tüm numuneler karbon (bazıları altın) ile kaplandıktan sonra analiz için hazır hale getirildi. Analizler S250 Cambridge ve Jeol 6400 SEM olmak üzere iki değişik model mikroskopla yapıldı. Bu mikroskopta enerji dağılımlı x-ışınları analiz (EDAX) cihazı mevcuttu ve bununla numunelerin farklı yerlerinden EDAX analizi yapıldı.

3.4.5. Elektriksel Direnç Ölçümleri

Isıl işleme tabi tutulmuş örneklerin elektriksel özellikleri, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak direncin ölçülmesi ile yapıldı. Bunun için dc standart dört nokta yöntemi kullanıldı ve kontaklar gümüş boya ile yapıldı. Dikdörtgenler prizması şeklinde kesilen örneklere, gümüş pasta kullanılarak, bakır tellerle kontak yapıldı. Ölçüm hatalarını en aza indirebilmek için, kontakların aynı hat üzerinde yer almalarına ve kontaklar arası mesafenin de eşit olmasına dikkat edildi. Deneyler Helyum soğutma sistemli Oxford model kroyostatla yapıldı. Bu numuneler

300°K'den 70°K'e kadar yavaşça soğutularak ölçümler alındı. Bu soğutma esnasında alınan veriler doğrudan bilgisayara taşınarak sıcaklığa karşı direncin grafiği çizildi.

3.4.6. Titreşen Örnek Magnetometresi (VSM)



Şekil 3.2 Model 7304 elektromagnet LakeShore VSM sistemi

Malzemelerin magnetik ölçümleri, en az elektriksel ve kristalografik ölçümleri kadar önemlidir. Bildiğimiz gibi tüm malzemeler dışardan uygulanan bir magnetik alana karşı tepki vermektedirler. Dışardan uygulanan bu magnetik alan, malzeme içerisinde bir magnetizasyona neden olmaktadır ki her malzeme uygulanan alana karşı kendine özgü bir magnetizasyona sahiptir. Bu durum malzemenin uygulanan alana karşı göstermiş olduğu duyarlılıkla ilişkilidir. Buna malzemenin duygunluğu denmektedir. Yani magnetizasyonun, uygulanan alana oranı dM/dH malzemenin duyarlılığının yani duygunluğunun bir ölçüsüdür. Bu durumda dışardan

uygulanan alanın büyüklüğünün, malzemede oluşan magnetizasyonla yani malzemenin duygunluğu ile yakından ilişkilidir diyebiliriz. Bunun yanı sıra uygulanan alanın, hangi sıcaklıkta uygulandığı da önemlidir. Çünkü, bilindiği gibi düşük sıcaklık fiziğinde kritik T_c sıcaklığının altında ve üstünde malzeme farklı özelliklere sahiptir ve bu T_c sıcaklığı faz dönüşümünün olduğu sıcaklıktır. Elbette malzeme farklı fazlarda farklı tepkiler verecektir.

Ürettiğimiz örneklerin magnetik ölçümleri 7304 model LakeShore VSM sisteminde yapıldı (şekil 3.2). 15-300 ° K sıcaklık aralığında ve maksimum 1.45Tesla alanda çalışan VSM sistemimiz ile istenilen sıcaklık ve magnetik alanda ölçüm yapılabilmektedir. Ölçümler 8, 15, 30, 45, 60, 75 ve 90 ° K olmak üzere yedi farklı sıcaklıkta ve 0-4000 Gauss magnetik alan arlığında yapıldı. Bu farklı yedi sıcaklıkta malzemeye ait dM/dH'a karşı T ve M'ye karşı H eğrilerinin yanı sıra histeresiz eğrileri de elde edildi.

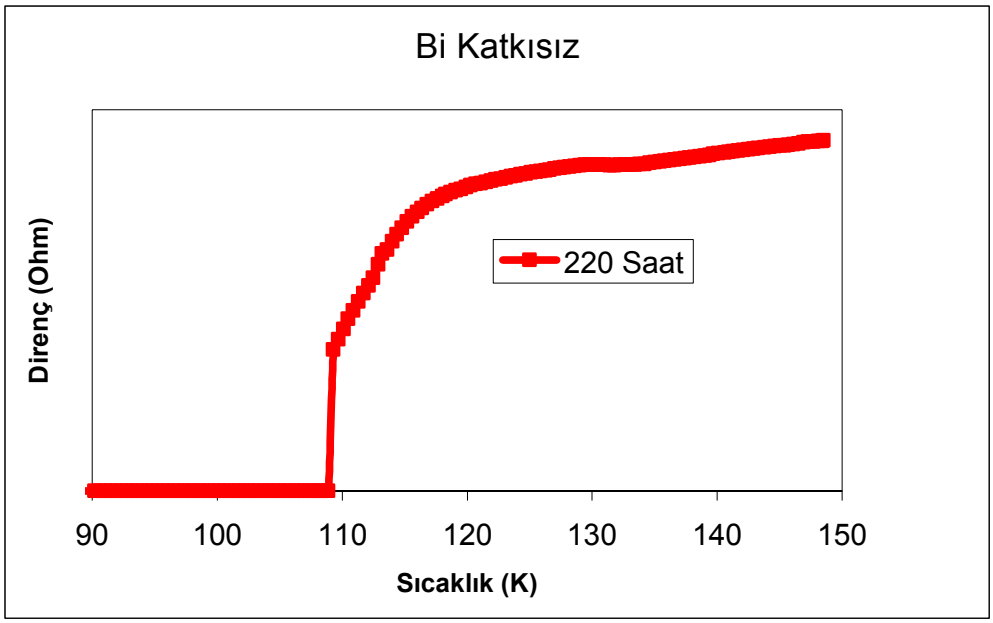
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Giriş

Bu bölümde, Sm katkılı $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{1.97}Sm_{0.03}Cu_3O_{12}$ ve $Bi_{1.7}Pb_{0.3-x}Gd_xSr_2Ca_3Cu_4O_{12}$ (x=0.01, 0.05, 0.075, 0.1) süperiletken malzemelerinin yapısal ve fiziksel özellikleri; XRD difraktogramları, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) fotografları, elektriksel direnç R-T, kritik akım yoğunluğu J_c, mıknatıslanmanın alanla değişimi M-H, dinamik duygunluk dM/dH eğrileri ve histeresiz eğrileri verilerinin analizleri yardımıyla değerlendirilecektir.

4.2. $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{1.97}Sm_{0.03}Cu_3O_{12}$ Örneğinin Elektriksel Direnç Ölçüm Sonuçları

$Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_2Cu_3O_{12}$ katkısız malzemesinin keskin bir süperiletkenlik özellik gösterdiği bilinmektedir. Katı hal tepkime yöntemiyle hazırlanan katkısız $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_2Cu_3O_{12}$ örneğine ait R-T eğrisi Şekil 4.2.1' de gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi $T_{c.onset}$ sıcaklığı yaklaşık 116 K civarında iken, $T_{c.offset}$ sıcaklığı 109 K'dir. Ayrıca süperiletken hale geçiş aralığı olan $\Delta T(T_{c.onset}- T_{c.offset})= 7^\circ$ K'dir.

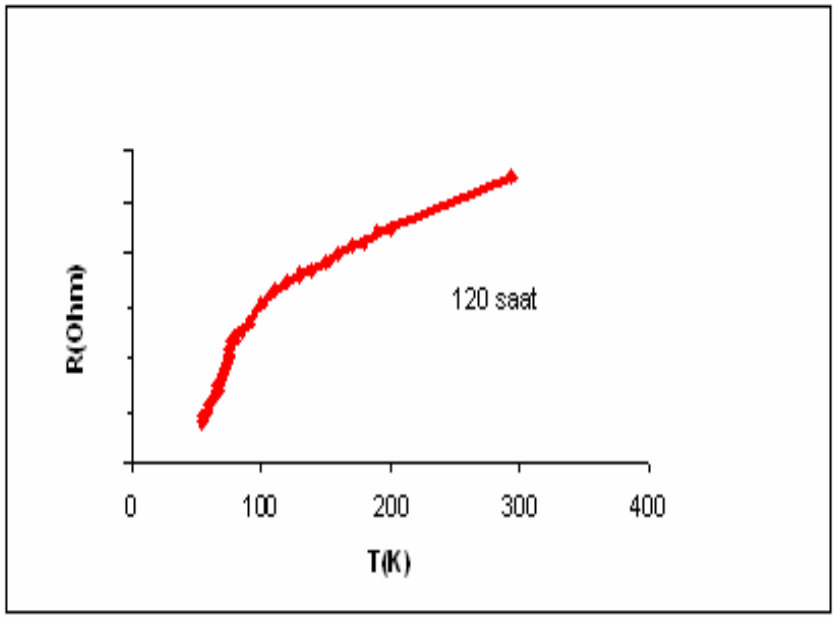


Şekil 4.1 Katkısız $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_2Cu_3O_{12}$ örneğine ait R-T eğrisi

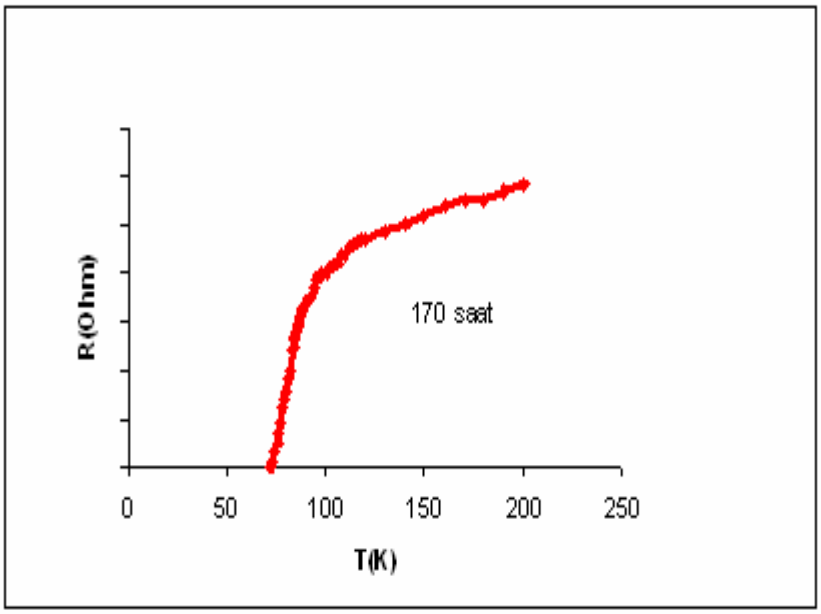
Bu tez kapsamında, $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{1.97}Sm_{0.03}Cu_3O_{12}$ kompozisyonu için sinterleme sürelerinin elektriksel dirence etkileride araştırılmıştır. Şekil 4.2a, b ve 2c'de sırasıyla sinterleme süreleri 120, 170 ve 220 saat olan örneklerin elektriksel direnç-sıcaklık eğrileri verilmiştir. Bu eğrilerden, 120 saat sinterlenen örnek için $T_{c.onset}$=90 ° K, $T_{c.offset}$= 54 ° K ve süperiletken hale geçiş aralığı $\Delta T(T_{c.onset}- T_{c.offset})$= 36 ° K'dir. 170 saat sinterlenen örnek için, $T_{c.onset}$=100 ° K, $T_{c.offset}$=70 ° K ve süperiletken hale geçiş sıcaklığı $\Delta T(T_{c.onset}- T_{c.offset})$= 30 ° K'dir. Son olarak sinterleme süresi 220 saat olan örnek için $T_{c.onset}$=107 ° K olurken $T_{c.offset}$= 93 ° K'dir. Süperiletken hale geçiş sıcaklığı ise $\Delta T(T_{c.onset}- T_{c.offset})$= 14 ° K'dir. Görüldüğü gibi sinterleme süresinin artmasıyla $T_{c.onset}$ ve $T_{c.offset}$ sıcaklıkları da artmakta fakat süperiletken hale geçiş sıcaklıkları ΔT azalmaktadır. Bu geçişler Tablo 4.2.1'de görülmektedir. Elde edilen bu sonuçlar literatürle uyum içerisindedir (Nanda, 1996; Kishore, 1993).

Sinterleme Süreleri(saat)	**$T_{c.onset}$($^\circ$K)**	**$T_{c.offset}$($^\circ$K)**	**$\Delta T(T_{c.onset}-T_{c.offset})$ ($^\circ$K)**
120	90	54	36
170	100	70	30
220	107	93	14

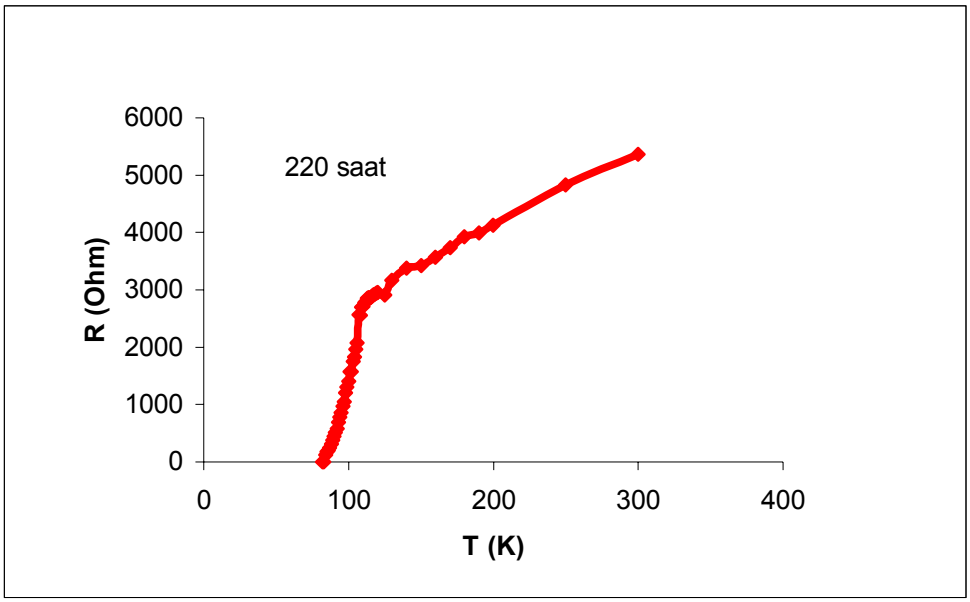
Çizelge 4.2.1. 120, 170 ve 220 saat sinterlenmiş $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{1.97}Sm_{0.03}Cu_3O_{12}$ örneklerin $T_{c.onset}$ ve $T_{c.offset}$ geçiş sıcaklıkları



Şekil 4.2a. 120 saat sinterlenmiş $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{1.97}Sm_{0.03}Cu_3O_{12}$ süperiletken örneğine ait direnç-sıcaklık eğrisi



Şekil 4.2b. 170 saat sinterlenmiş $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{1.97}Sm_{0.03}Cu_3O_{12}$ süperiletken örneğine ait direnç-sıcaklık eğrisi



Şekil 4.2c. 220 saat sinterlenmiş $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{1.97}Sm_{0.03}Cu_3O_{12}$ süperiletken örneğine ait direnç-sıcaklık eğrisi

Sinterleme süresinin artmasıyla örneğin kristalleşmesinin daha iyi gerçekleştiği ve süperiletken fazların daha çok oluştuğu bu süperiletken fazlarında T_c'de bir artışa neden olduğu düşünülmektedir. Yüksek sıcaklık fazlarının ısıl işlem uygulama süreleriyle oluşma düzeni $2201 \rightarrow 2212 \rightarrow 2223$ şeklinde bir sıra izler. 120 saat sinterlenen örnekte ana faz çoğunlukla 2201 fazı, 170 saat sinterlenen örnekte 2212 fazı ve 220 saat sinterlenen örnekte ise ana faz çoğunlukla 2223 fazıdır. 220 saatten sonra sistem oldukça fazla süperiletken fazlar içerir ve tanecikler arası bağlantılar oldukça güçlüdür. Buna da T_c'de bir artışla birlikte süperiletkenlik geçişin güçlenmesi eşlik eder.

Ayrıca Yılmazlar ve arkadaşları (2002) Sm katkılı çalışmalarında katkı miktarının artırılmasıyla kritik geçiş sıcaklığının azaldığını ve x= 0.5 katkı miktarından sonra malzemenin tamamen yarıiletken özellik gösterdiğini gözlemişlerdir. Yoshida ve arkadaşları (2001) benzer bir çalışmada sistemdeki Ca'nın yerine Pr, Nd, Sm, Eu ve Gd katkılamış ve katkının belli bir oranından sonra örneklerin yarıiletken özellik gösterdiğini bulmuşlardır.

Ca'nın iyonik yarıçapı 1.97 A ve Sm'nin iyonik yarıçapı 1.81 A olduğundan $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{1.97}Sm_{0.03}Cu_3O_{12}$ süperiletken malzemesinde Ca'nın yerine Sm'nin geçtiği düşünülürse, sistemin kristal yapısında bir bozulma meydana gelmesi kaçınılmazdır. Bu da elektronik yapıda bir bozulmaya neden olacaktır. Bu bozulmadan dolayı da sistemin direncinde bir artış ve T_c sıcaklığında bir azalma meydana gelecektir. Difüzyon yoluyla süperiletken fazları izole eden Sm miktarının artmasıyla izolasyonu daha da arttırdığı, iletim yollarının bloke edildiği ve Sm'un yapıya tamamen yarıiletken özellik kazandıracağı düşünülmekte olup bu sonuçlar XRD ve SEM sonuçları ile de desteklenmiştir.

Üretilen $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{1.97}Sm_{0.03}Cu_3O_{12}$ örneğinin $T_{c.offset}$ deneysel değeri, aynı zamanda

$$T_{c.offset} = \frac{1.10^2}{1 + (x/0.488)^{0.38}} \qquad (4.2.1)$$

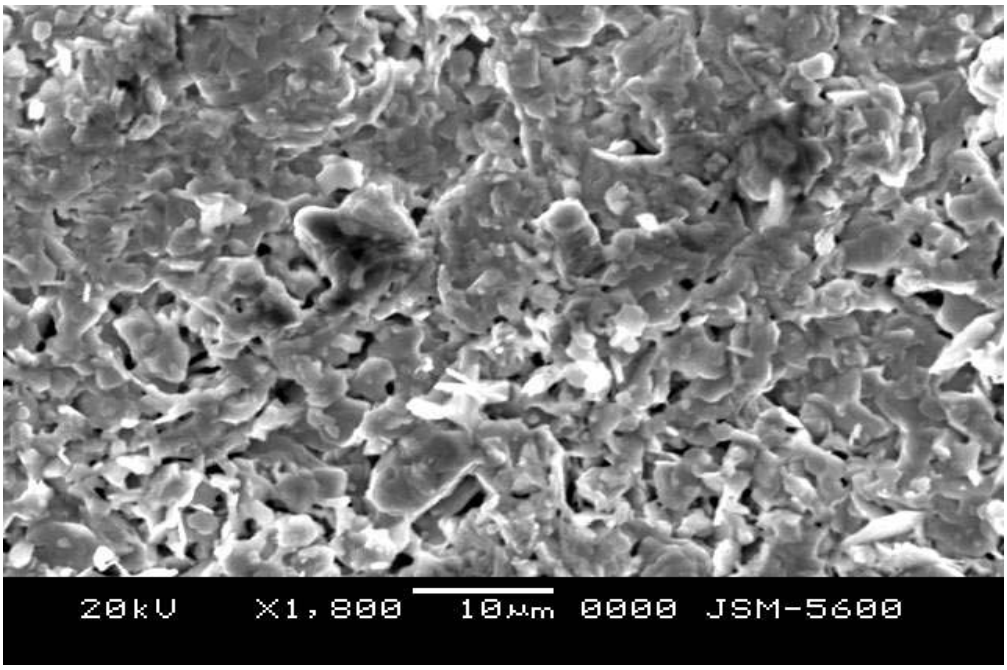
teorik bağıntısıyla (Yılmazlar, 2002) elde edilen değerle de uyum içerisindedir. Yapılan teorik hesaplama sonucunda x=0.03 değeri için $T_{c.offset}$ = 89 °K olarak bulunmuştur.

4.3. $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{1.97}Sm_{0.03}Cu_3O_{12}$ Örneğinin Elektron Mikroskobu Ölçüm Sonuçları (SEM Analizi)

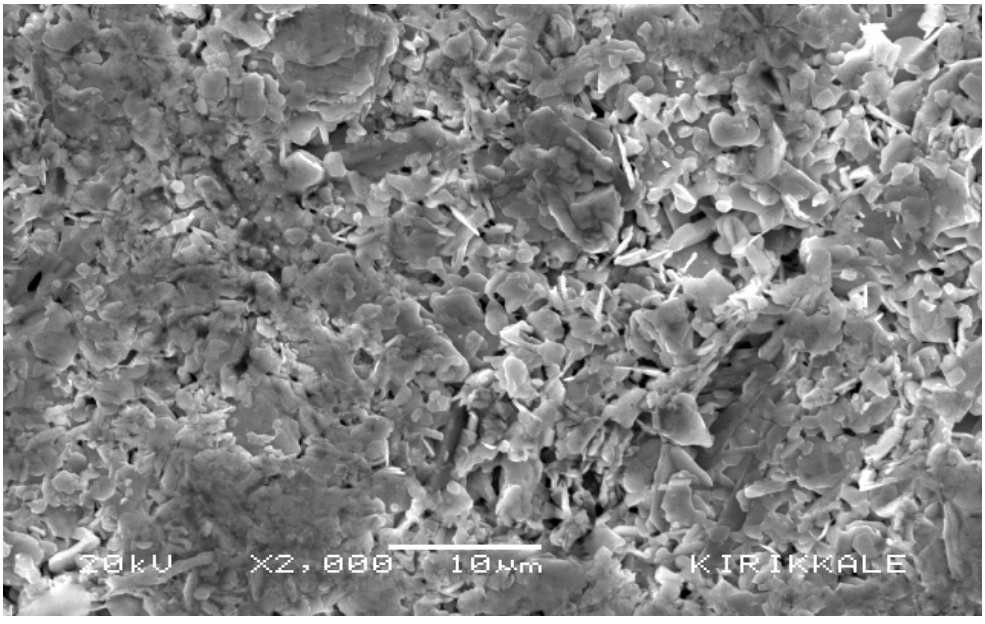
Mikroskopik ölçümler materyallerde ısıl işlemler süresince meydana gelen değişiklikler hakkında (çekirdeklenme, kristal büyümesi, atomik yüzdeler ve kristal yapı gibi) bize ayrıntılı bilgiler sağlamaktadır. Bu bölümde, elde edilen seramik numuneler, ısıl işleme tabi tutularak yapılarında ne gibi değişikliklerin olduğu SEM çalışmalarıyla analiz edildi. Katkısız $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_2Cu_3O_{12}$ ve Sm katkısı yapılarak üretilen $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{1.97}Sm_{0.03}Cu_3O_{12}$ süperiletken örneklerin SEM fotoğrafları Şekil 4.3a ve 4.3b'de görülmektedir. SEM fotoğrafları, 1 cm'lik ölçek 10 μm'yi gösterecek şekilde ve 1800 ile 2000 kez büyütme yapılarak çekilmiştir.

Şekil 4.3.1a ve 1b'de katkısız $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_2Cu_3O_{12}$ ve Sm katkılı $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{1.97}Sm_{0.03}Cu_3O_{12}$ süperiletken örneklerine ait SEM fotoğraflarında yapının tabakalı biçimde olduğunu açıkça görülmektedir. Bu tip yapılanma BSCCO sisteminin genel yapısıdır. Katkısız örneğin daha homojen, yoğun ve az poroziteye sahip olduğu, süperiletkenlik özelliklerinin daha iyi oluştuğu ve aynı zamanda iğnemsi yapı içermediği görülmektedir. Katkılı örnekte ise homojenliğin biraz bozulduğu ve bazı tanelerin büyüdüğü ve az da olsa iğnemsi bir yapının olduğu görülmektedir. Bu sonuçlardan yola çıkarak, katkılama sonucunda örneğin süperiletkenlik özelliklerinin olumsuz etkilendiğini söyleyebiliriz. Bu durum yapılan diğer analizlerle de ortaya konmuştur. Ayrıca porozitenin bir miktar arttığı ve süperiletken tanelerin birbirlerinden koptuğu görülmektedir. x>0.03 katkı değerleri için bu örneklerin süperiletkenlik özelliklerinin gitgide bozulacağı ve özellikle x= 0.5 katkı değerinden sonra süperiletkenliğin tamamen yok olacağı düşünülmektedir. Nitekim bu konuda yapılmış çalışmalarda bu yönde sonuçlar elde edilmiştir (Yılmazlar, 2002). x=0.03 katkı değeri için yaptığımız SEM analizi, elektriksel

direnç ölçümü ve ileriki bölümlerde bahsedeceğimiz XRD sonuçlarıyla da uyum içerisindedir.



Şekil 4.3a. Katkısız $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_2Cu_3O_{12}$ örneğine ait SEM fotoğrafı

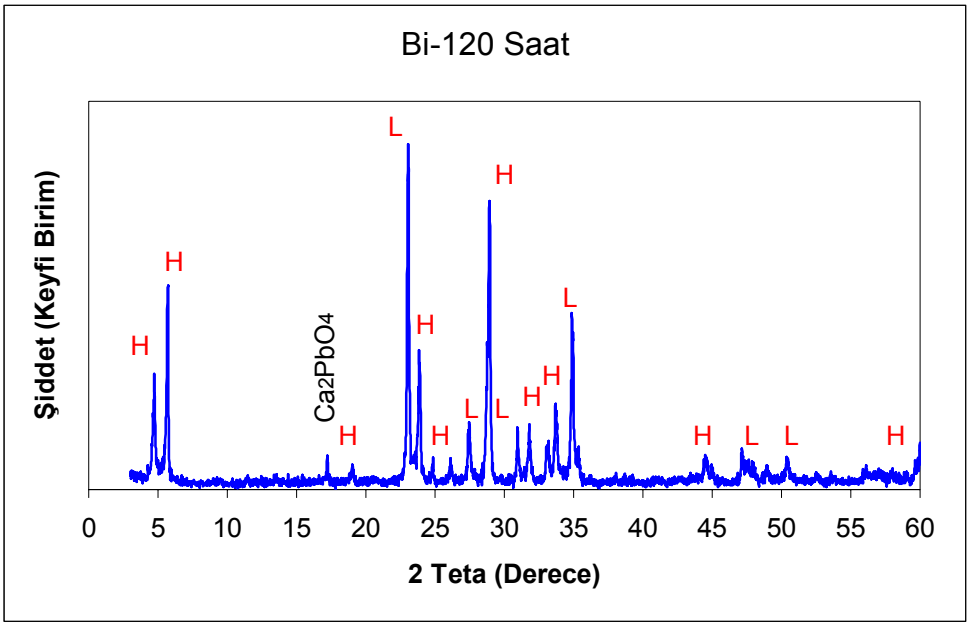


Şekil 4.3b Katkılı $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{1.97}Sm_{0.03}Cu_3O_{12}$ örneğine ait SEM fotoğrafı

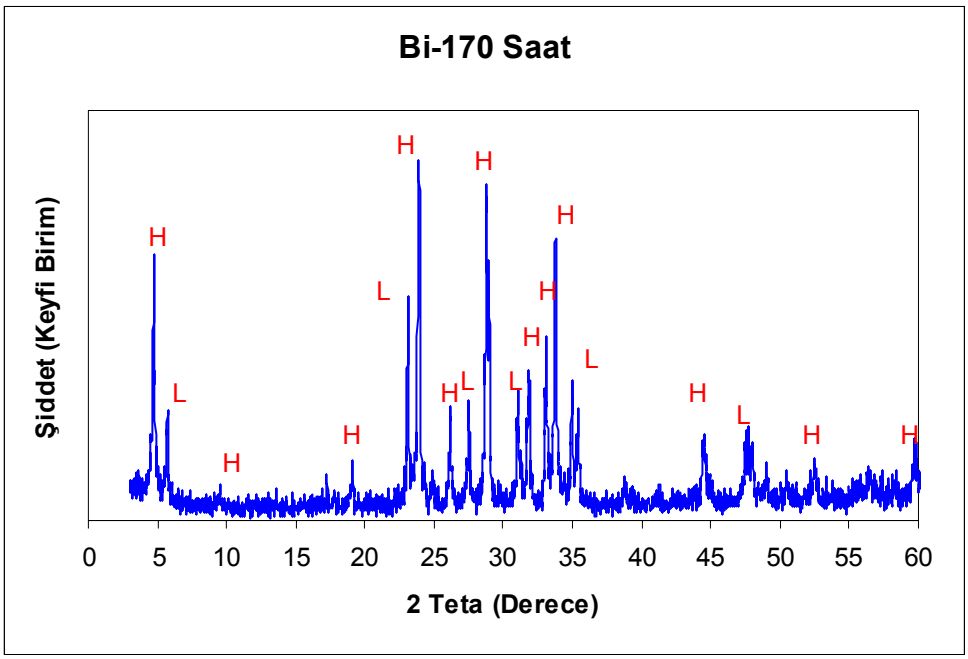
4.4. $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{1.97}Sm_{0.03}Cu_3O_{12}$ Örneğinin X-Işınları Difraksiyonu Sonuçları

Seramik süperiletken malzemelerin kristal yapısının incelenmesinde X-ışınları analizleri büyük bir kolaylık sağlar. Bu numunelerin, çekirdeklenme safhasından son kristalleşme safhasına kadar olan tüm kristalleşme olayları XRD ile takip edilebilir. Bu analizler, işlem süresince numunelerde değişik kristal fazların ortaya çıkmasındaki ardışıklığın belirlenmesinde ve uygun sıcaklık şartlarını tanımlamakta da büyük faydalar sağlar. Aşağıda katkısız $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_2Cu_3O_{12}$ süperiletken örneği ve sırasıyla 120, 170 ve 220 saatlik üç farklı sinterleme süresindeki Sm katkılı $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{1.97}Sm_{0.03}Cu_3O_{12}$ örneğine ait XRD sonuçları verilmiştir.

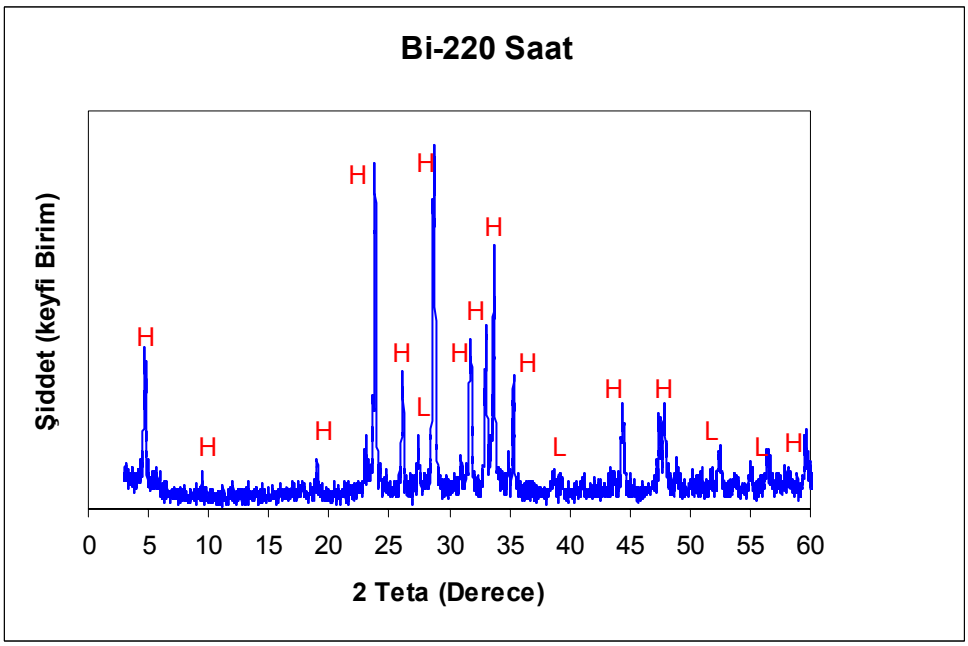
Klasik katıhal tepkime yöntemi ile hazırlanan ve 860 °C'de 120, 170 ve 220 saat sürelerde sinterlenen $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_2Cu_3O_{12}$ katkısız örneklerin $5^\circ \le 2\theta \le 60^\circ$ aralığındaki X-ışını kırınım desenleri şekil 4.4a,b ve c'de görülmektedir.



Şekil 4.4a. 120 saat ısıl işlem görmüş katkısız $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_2Cu_3O_{12}$ süperiletken örneğine ait XRD ışınları kırınım desenleri



Şekil 4.4b. 170 saat ısıl işlem görmüş katkısız $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_2Cu_3O_{12}$ süperiletken örneğine ait XRD ışınları kırınım desenleri



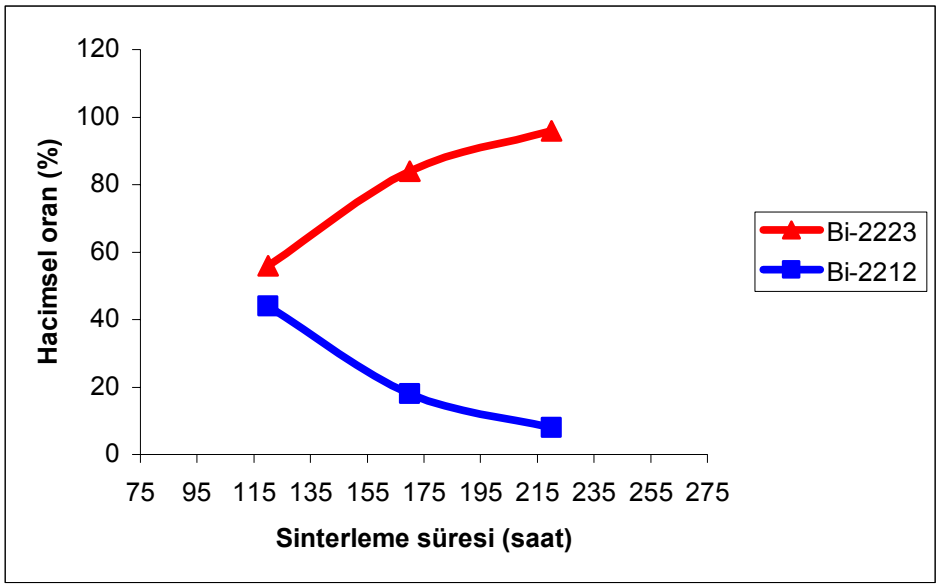
Şekil 4.4c. 220 saat ısıl işlem görmüş katkısız $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_2Cu_3O_{12}$ süperiletken örneğine ait XRD ışınları kırınım desenleri

X-ışını kırınım desenlerindeki piklerin karekterizasyonu Maeda ve arkadaşlarının (1990) verdikleri X-ışını kırınım desenlerinden yararlanılarak yapıldı. 120 saatlik tavlamayla elde edilen örneğin ana fazının (2212) olduğu ve içerisinde çok az da olsa (2223) fazının da bulunduğu görüldü. Tavlama süresinin artırılması ile ana fazın azaldığı, buna karşın (2223) fazının ise arttığı gözlendi. Bu durum açık bir şekilde şekil 4.4.2 de görülmektedir. Buradaki düşük sıcaklık (2212) ve yüksek sıcaklık (2223) fazlarının hacimsel oranları, Chiu ve arkadaşları (1994) tarafından aşağıda da verilen bağıntılar yardımıyla hesaplandı. Buradaki I_H, yüksek sıcaklık fazındaki piklerin şiddetlerini, I_L ise düşük sıcaklık fazındaki piklerin şiddetlerini göstermektedir.

$$V_{(2223)} = \frac{\sum I_H}{\sum I_H + \sum I_L} \tag{4.4.1}$$

$$V_{(2212)} = \frac{\sum I_H}{\sum I_H + \sum I_L} \tag{4.4.2}$$

120 saatlik sinterleme sonucunda elde edilen katkısız örneklerin X-ışını kırınımı desenlerinde (şekil 4.4.1a), $2\Theta=17.6^\circ$ de ortaya çıkan ve istenmeyen faz olarak adlandırılan Ca_2PbO_4 fazına ait pike rastlandı. Ancak 120 saatin üzerindeki sinterlemelerde bu pikin ortadan kalktığı gözlendi. 220 saatlik sinterleme sonunda yüksek sıcaklık (2223) fazının en yüksek değere ulaştığı görüldü. Böylece $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_2Cu_3O_{12}$ kompozisyonu için optimum sinterleme süresinin 220 saat olduğu söylenebilir. Katkısız $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_2Cu_3O_{12}$ örnekte 220 saatlik sinterleme sonucu elde edilen yüksek sıcaklık faz oranının % 96 olduğu görüldü. 860 $^\circ$C'de 220 saat sinterlenerek elde edilen ve ana fazı (2223) olan katkısız örneğin örgü parametreleri en küçük kareler metodu kullanılarak ve bilgisayar proğramı yardımı ile $a = 5.413\,\mathring{A}$ ve $c = 37.326\,\mathring{A}$ olarak hesaplandı ki bu sonuç literatürle uyum içerisindedir (Yılmazlar, 2002).

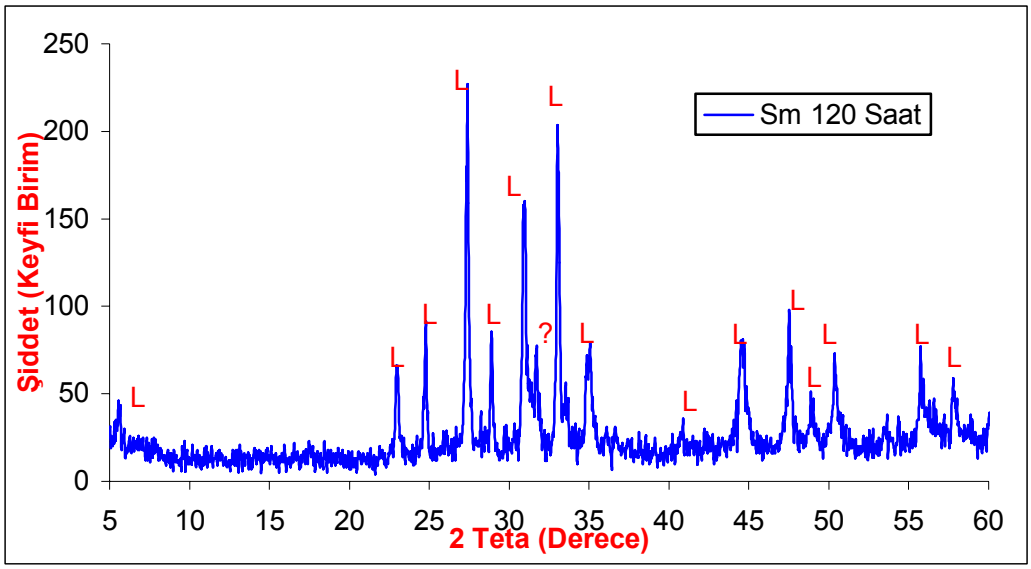


Şekil 4.5 860 ˚C'de $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_2Cu_3O_{12}$ kompozisyonun, sinterleme süresinin fonksiyonu olarak, yüksek sıcaklık (2223) ve düşük sıcaklık (2212) fazlarının değişimi

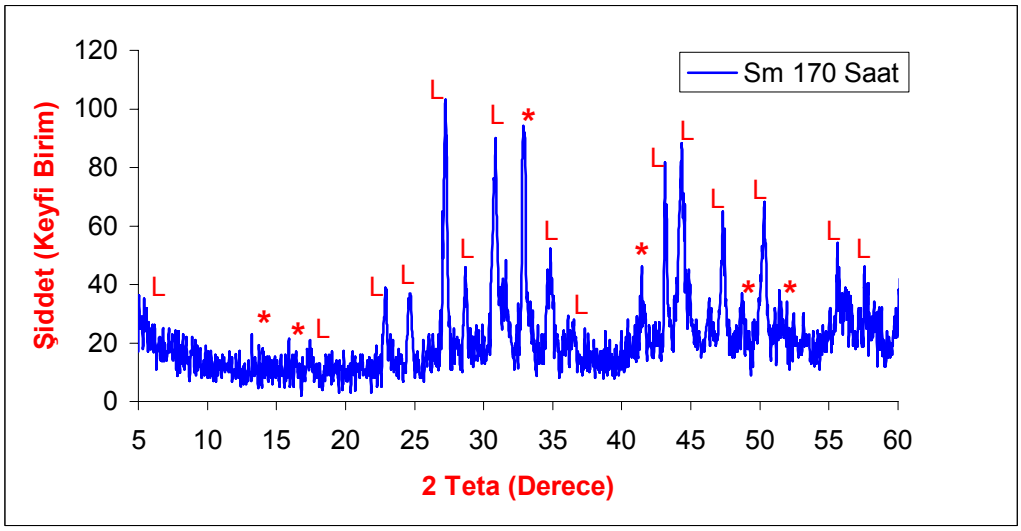
Katıhal tepkime yöntemiyle hazırlanan ve 860 ˚C'de 120, 170 ve 220 saat ısıl işlem gören katkılı $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{1.97}Sm_{0.03}Cu_3O_{12}$ örneklerine ait, $5^\circ \le 2\theta \le 60^\circ$ aralığında elde edilen X-ışınları kırınım desenleri sırasıyla, şekil 4.6a, b ve c' te görülmektedir. Bu kırınım desenlerinin karekterizasyonu da, Maeda ve arkadaşlarının (1990) yaptıkları çalışmalarında elde ettikleri X-ışınları kırınım desenleri baz alınarak yapıldı. 120 saat ısıl işlem gören numunenin sadece düşük sıcaklık fazı (2212) içerdiği, herhangi bir yüksek sıcaklık fazına (2223) sahip olmadığı bulunmuştur. Bu durum, ana yapı içerisine giren Sm iyonlarının örneğin taşıyıcı yoğunluğu miktarını azaltarak, düşük sıcaklık fazı kazandırması şeklinde yorumlanmıştır. 2Ɵ=5.7˚de görülen düşük sıcaklık karekteristik piki bu numunede gözlenmiştir. 2Ɵ=17.6˚de ortaya çıkan ve istenmeyen faz olarak adlandırılan Ca_2PbO_4 safsızlık fazına ait pike de rastlanmıştır. Yaklaşık olarak 2Ɵ=32˚'de ortaya çıkan ve indislenemeyen bir pikin varlığı da göze batmaktadır. Elde edilen bu sonuçlar Kishore'nin (1993) çalışmalarından elde ettiği sonuçlarla uyum içerisindedir. 860 ˚C'de 120 saat sinterlenerek elde edilen ve ana yapısı (2212) olan

bu örneğin örgü parametreleri en küçük kareler metodu kullanılarak $a = 5.41\,\mathring{A}$ ve $c = 30.8\,\mathring{A}$ olarak bulunmuştur.

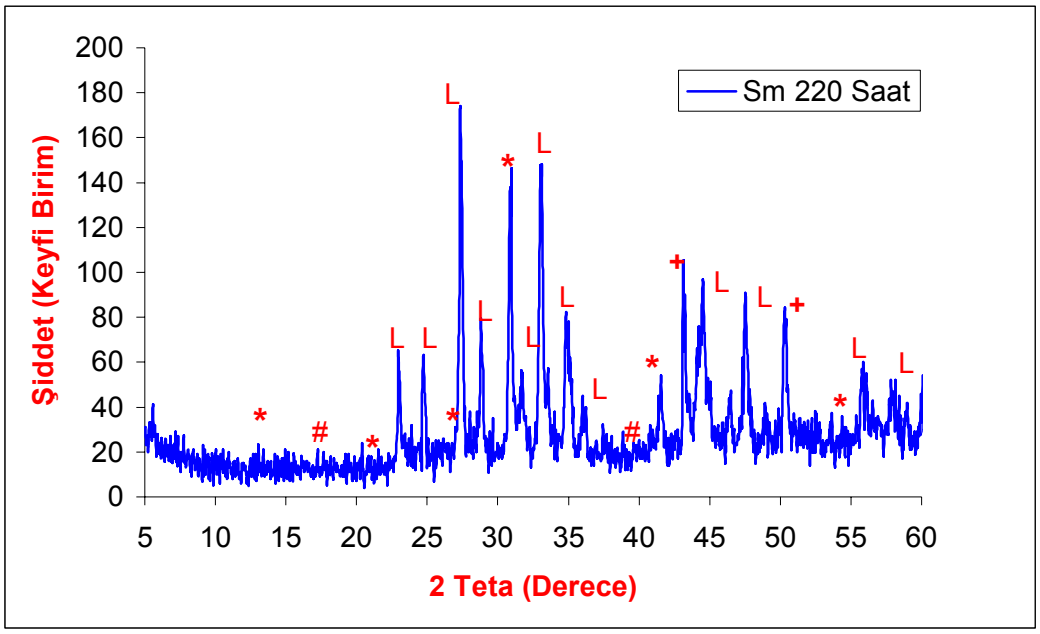
Isıl işlem süresinin artmasıyla, 860 °C'de 170 saat sinterlenen numunenin X-ışınları kırınım deseni şekil 4.6b'de görülmektedir. Görünüş olarak, ortaya çıkan bazı yeni piklerden dolayı 120 saat sinterlenen örneğe göre bir takım farklılıklar gözlenmektedir. Ayrıca piklerin şiddetlerinde gözle görülür bir azalma olmaktadır. Bu durum ısıl işlem süresindeki artışa bağlı olarak, daha önce oluşan bazı fazların bozularak yeni fazları oluşturmuş olabileceği olarak düşünüldü. Gerçektende yapılan analizler sonucunda bu numunede oluşan yeni piklerin tamamen $Sr_7Ca_7Cu_{24}O_{41}$ safsızlık fazlarına ait olduğu bulunmuştur. Bu örneğin kristal yapısının tetragonal ve örgü parametrelerinin ise $a = 5.41\,\mathring{A}$ ve $c = 30.84\,\mathring{A}$ olduğu bulunmuştur. Ana yapı içerisindeki safsızlık fazlarının kristal yapılarının orthorambik ve örgü parametrelerinin ise $a = 11.37\,\mathring{A}$, $b = 12.98\,\mathring{A}$ ve $c = 27.39\,\mathring{A}$ olduğu bulunmuştur. En yüksek ısısal işlem süresi olan 220 saatlik sinterlemeye tabi tutulan numunenin X-ışınları kırınım deseni şekil 4.4.3c'de verilmiştir. Bu örneğin, özellikle düşük şiddete sahip olan piklerinin şiddetinin daha da yükseldiği görülmektedir. Artan ısıl işlem süresine bağlı olarak yapının daha da düzenli hale geldiğini bu duruma bakarak söyleyebiliriz. $2\Theta=32^\circ$, $2\Theta=34^\circ$, $2\Theta=39^\circ$, $2\Theta=42^\circ$ ve $2\Theta=47^\circ$'de ortaya çıkan piklerin, yapılan analizler sonucunda $SrCaCu_3O_x$ safsızlığına ait olduğu bulunmuştur. Ayrıca örnek içerisindeki $2\Theta=43.5^\circ$'de ortaya çıkan ve daha önceki numunelerde tanımlanamayan pikin Cu iyonuna ait olduğu bulunmuştur. Yine daha önceki örneklerde bulunan ve $2\Theta=32^\circ$'de gözlenen pikin $SrCaCu_3O_x$ safsızlık fazına ait olduğu, yapılan analizler sonucunda bulunmuştur. $2\Theta=41.5^\circ$'de meydana gelen pikin $Sr_8Cu_{12}O_{22}$ safsızlık fazına ait olduğu yine analiz sonucunda bulunmuştur. Örneğin kristal yapısının tetragonal ve örgü parametrelerinin ise $a = 5.41\,\mathring{A}$ ve $c = 30.8\,\mathring{A}$ olduğu hesaplanmıştır.



Şekil 4.6a. 860 °C'de 120 saat ısıl işlem gören katkılı $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{1.97}Sm_{0.03}Cu_3O_{12}$ örneğine ait, $5^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ aralığında elde edilen X-ışınları kırınım deseni



Şekil 4.6b. 860 °C'de 170 saat ısıl işlem gören katkılı $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{1.97}Sm_{0.03}Cu_3O_{12}$ örneğine ait, $5^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ aralığında elde edilen X-ışınları kırınım deseni. *, $Ca_7Sr_7Cu_{24}O_{41}$ safsızlık fazı



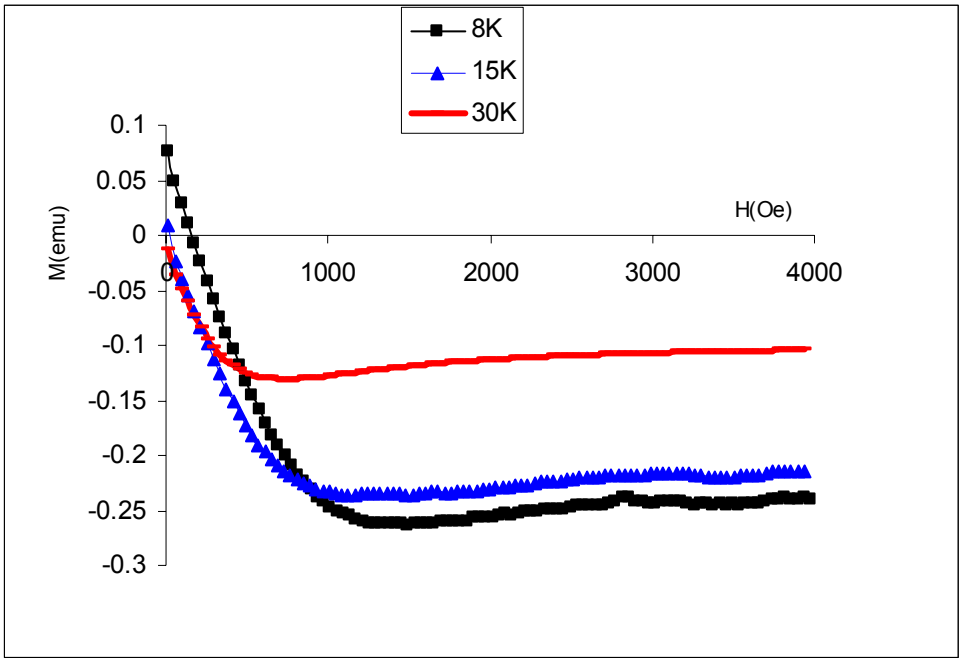
Şekil 4.6c. 860 °C'de 220 saat ısıl işlem gören katkılı $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{1.97}Sm_{0.03}Cu_3O_{12}$ örneğine ait, $5^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ aralığında elde edilen X-ışınları kırınım deseni. *, $Sr_8Cu_{13}O_{22}$ ve #, $CaSrCu_3O_x$ safsızlık fazları, +, Cu iyonu

4.5. $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{1.97}Sm_{0.03}Cu_3O_{12}$ Örneğinin D.C. Magnetik Ölçümleri

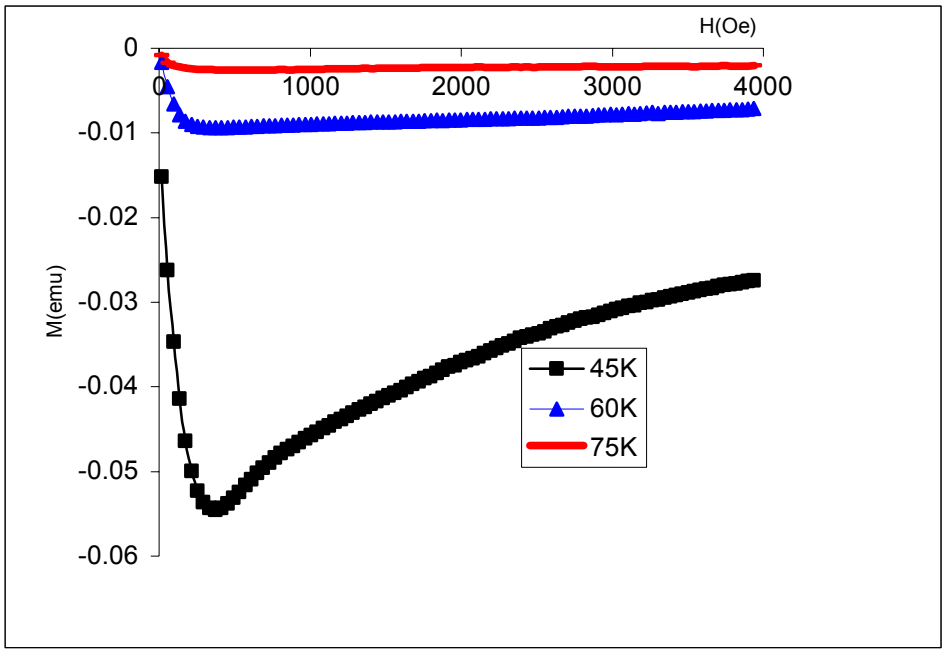
Samaryum (Sm) iyonları, zayıf paramagnetik özelliğe sahiptir ve Sm katkısının malzemenin magnetik özelliklerinde küçük değişikliklere neden olduğu düşünülürken, süperiletkenlik özelliklerinde daha büyük değişikliklere neden olduğu düşünülmektedir.

Şekil 4.7 ve 4.7, farklı sabit sıcaklık değerlerindeki M-H eğrilerini göstermektedir. Eğrilerin minimum pozisyonlarından H_c kritik alan değerlerini elde etmek mümkündür. Bu H_c değerinin üzerindeki değerlerde, akı çivileme etkisi azalmakta ve Sm^{3+} iyonunun paramagnetik katkısı önem kazanmaktadır. Sm^{3+} iyonunun 0.84 μ_B gibi küçük bir magnetik momente sahip olması nedeniyle, düşük sıcaklıklarda ve alanlarda mıknatıslanmaya katkısının önemli olmayacağı, yalnızca süperiletkenlik kısmında bazı değişikliklerin gözlenmesi beklenmektedir. Fakat, şekil 4.5.2'den görüldüğü üzere, 45 °K'de yapılan ölçümlerde, H_c'nin üzerinde paramagnetik katkının önemli olduğu görülmektedir. Burada, uygulanan H_a alanın artmasıyla mıknatıslanma azalmaktadır. Şekil 4.5.1 ve 4.5.2'deki M-H eğrilerinden

görüldüğü gibi sistem bir II. Tip süperiletken yapısındadır. Çünkü kritik alan H_c değerinden sonra alanın artmaya devam etmesine rağmen süperiletkenlik hala devam etmektedir. Bunun yanı sıra $H>H_c$ durumunda ve sıcaklığın artmasıyla diamagnetizma etkisi azalmaktadır. M-H eğrisi daha yüksek sıcaklık değerleri 60 ° K ve 75 ° K'de daha geniş bir düzlüğe sahiptir. Bu şartlar altında, bu iki sıcaklık için H_c kritik alanını, bu eğrilerden elde etmek oldukça zordur. Fakat 8 ° K, 15 ° K, 30 ° K ve 45 ° K gibi daha düşük sıcaklık değerlerinde H_c değerleri 1200 Oe'ten 400 Oe değerine kadar değişmektedir. T=75 ° K sıcaklık değerinde, H_c değerinin çok küçük olduğu ve hatta sıfıra yaklaştığı söylenebilir. M-H eğrisinin maksimum değeri numunelerin tanecik sınırlarına, kristal yapı içerisindeki örgü kusurlarına kuvvetlice bağlıdır.

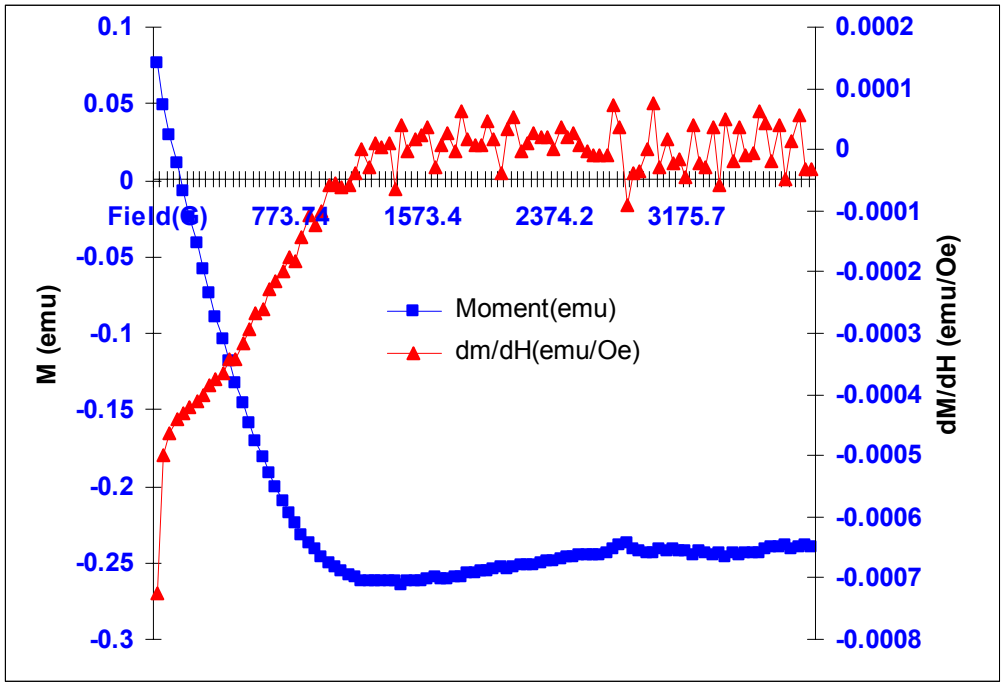


Şekil 4.7 8, 15 ve 30 ° K sıcaklıklarda C örneğine ait uygulanan magnetik alana karşı mıknatıslanma eğrileri

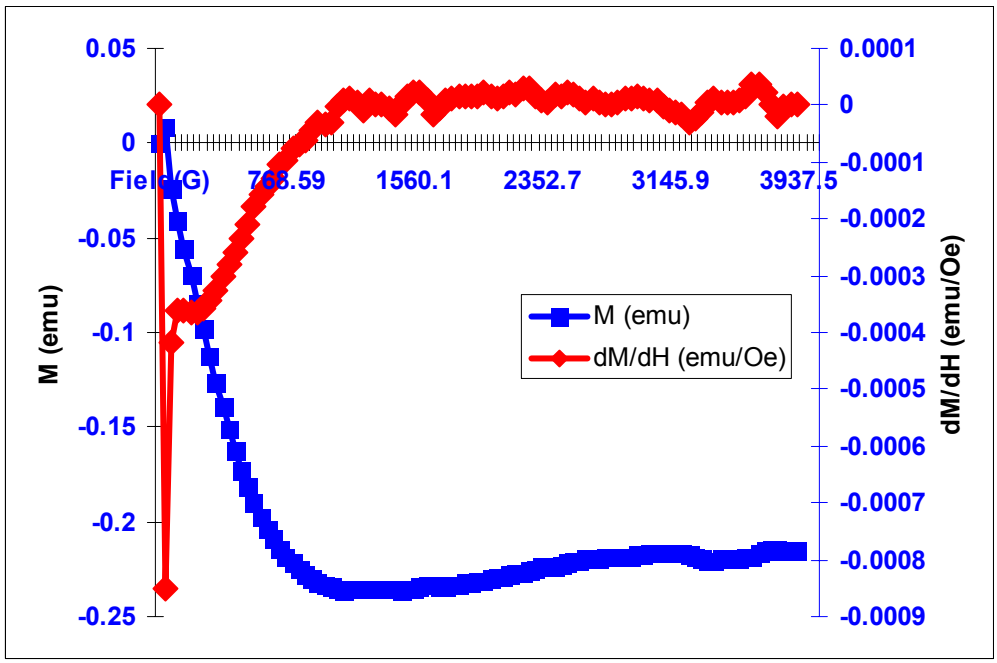


Şekil 4.7 45, 60 ve 75 ° K sıcaklıklarda C örneğine ait uygulanan magnetik alana karşı mıknatıslanma eğrileri

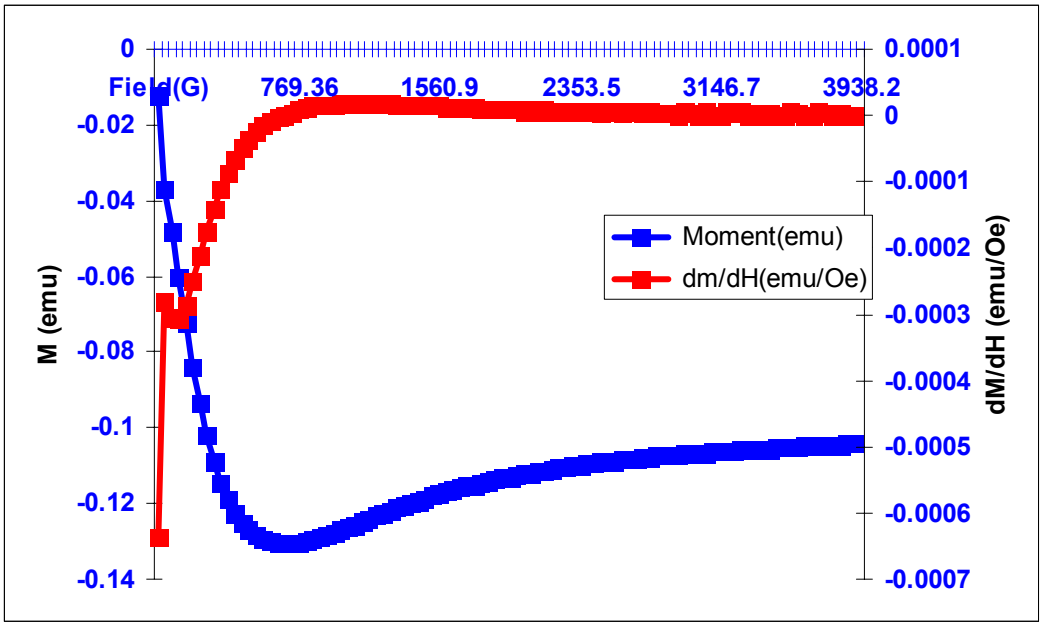
Şekil 4.8a, b, c, d, e ve f sırasıyla 8 ° K, 15 ° K, 30 ° K, 45 ° K, 60 ° K ve 75 ° K sıcaklıklarda M-H eğrilerine ait verilerden bilgisayar kontrollü hesaplanarak elde edilen dinamik duygunluk eğrilerini, dM/dH, uygulanan magnetik alanın fonksiyonu olarak göstermektedir. dM/dH, dinamik duygunluk değerinin büyüklüğü süperiletkenlik hacmiyle ilgilidir ki bu hacim Sm^{3+} iyonunun eklenmesiyle ve sıcaklığın artırılmasıyla azalmaktadır. Şekiller karşılaştırıldığında sıcaklığın artırılmasıyla eğrilerin eğiminde bir azalmanın oluştuğu görülür ki bu da sıcaklığın artmasıyla numunelerin süperiletkenlik hacminin azaldığı anlamına gelmektedir. Şekillerden de görüldüğü gibi, H_c'nin altında dM/dH negatiftir. $T>T_c$ durumunda, örneğin dM/dH değeri pozitif olup bu paramagnetik bir davranışa karşılık gelmektedir. Artan magnetik alan ile birlikte dM/dH'taki azalma, örneğin içindeki süperiletken bölgenin azalmasını ve paramagnetik bölgelerin büyümesini göstermektedir.



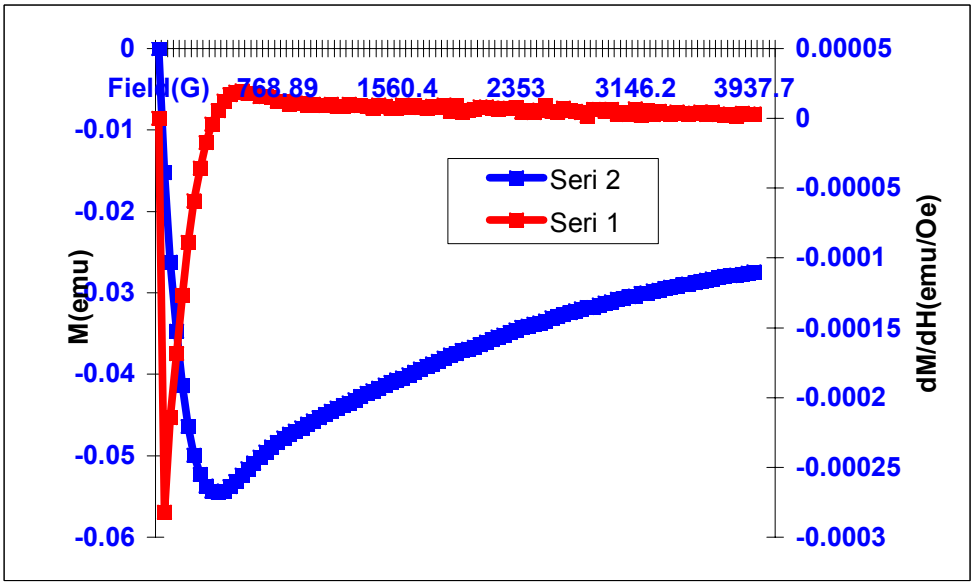
Şekil 4.8a. $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{1.97}Sm_{0.03}Cu_3O_{12}$ süperiletken örneğine ait 8 ° K sıcaklıkta dinamik duygunluk, dM/dH eğrisi



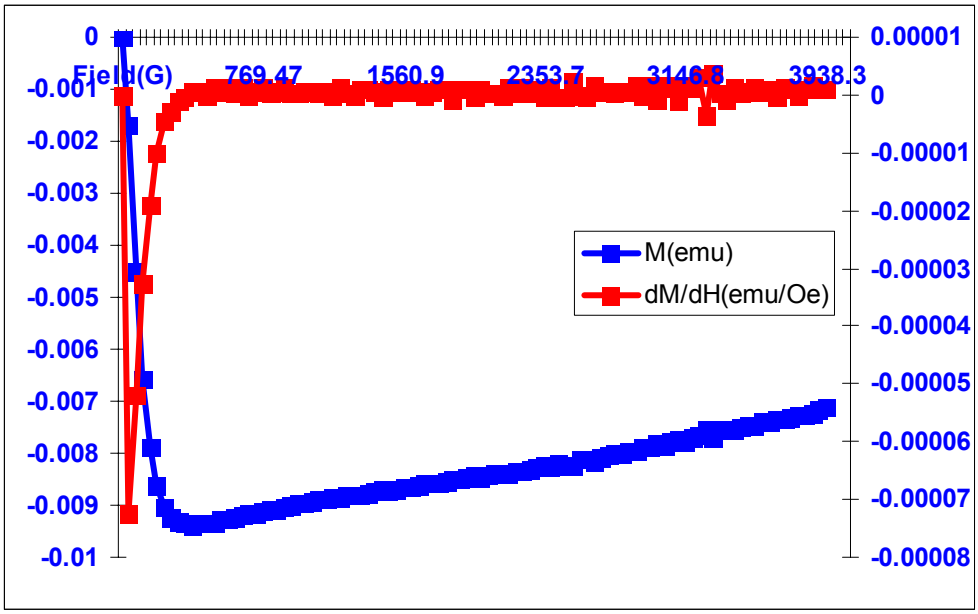
Şekil 4.8. $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{1.97}Sm_{0.03}Cu_3O_{12}$ süperiletken örneğine ait 15 ° K sıcaklıkta dinamik duygunluk, dM/dH eğrisi



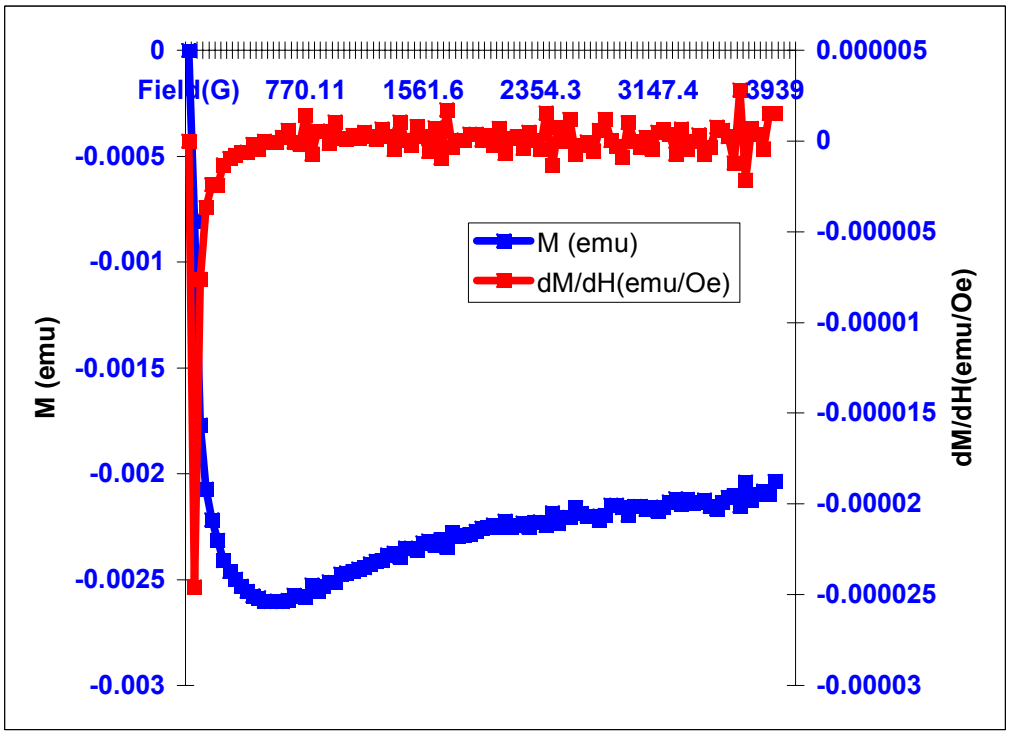
Şekil 4.8c. $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{1.97}Sm_{0.03}Cu_3O_{12}$ süperiletken örneğine ait 30° K sıcaklıkta dinamik duygunluk, dM/dH eğrisi



Şekil 4.8d. $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{1.97}Sm_{0.03}Cu_3O_{12}$ süperiletken örneğine ait 45° K sıcaklıkta dinamik duygunluk, dM/dH eğrisi

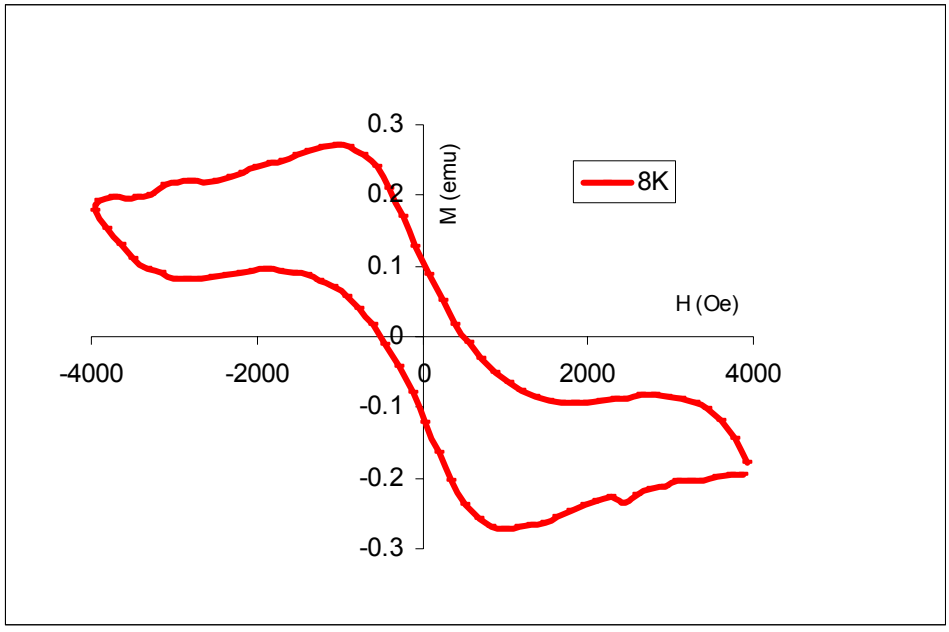


Şekil 4.8e. $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{1.97}Sm_{0.03}Cu_3O_{12}$ süperiletken örneğine ait 60°K sıcaklıkta dinamik duygunluk, dM/dH eğrisi

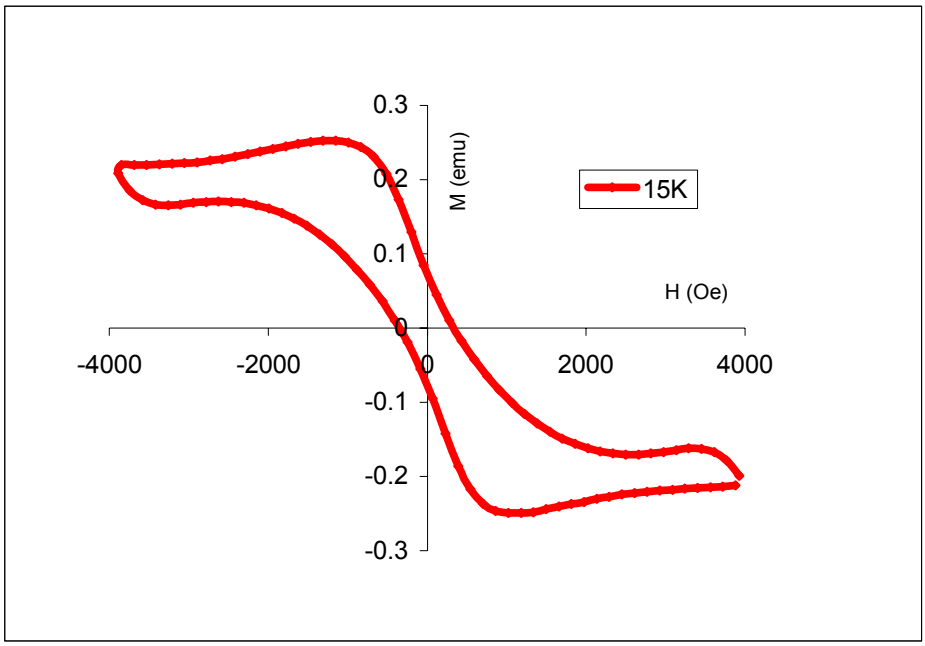


Şekil 4.8f. $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{1.97}Sm_{0.03}Cu_3O_{12}$ süperiletken örneğine ait 75°K sıcaklıkta dinamik duygunluk, dM/dH eğrisi

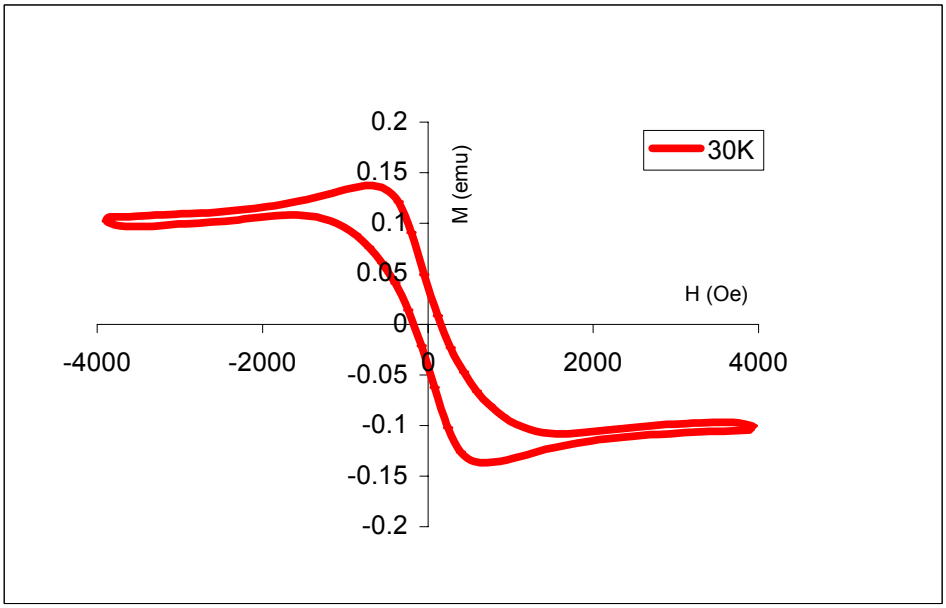
Farklı sıcaklıklarda ölçülen histeresiz eğrileri, şekil 4.a, b, c, d, e ve f'de sırasıyla 8 ° K, 15 ° K, 30 ° K, 45 ° K, 60 ° K ve 75 ° K sıcaklık değerleri için görülmektedir. Tüm histeresiz eğrileri sıfır alan soğutmalı olarak elde edilmiştir. Açıkça görülmektedir ki histeresiz eğrilerinin alan boyutları, artan sıcaklık değerleriyle birlikte azalmaktadır. Bunun yanı sıra özellikle 2000 Oe ile 4000 Oe arasındaki uygulanan H alanlarında M'nin alanla bağımlılığı oldukça zayıftır. Sm^{3+} iyonunun paramagnetik katkısının etkileri, uygulanan alanın 500 Oe'ten daha büyük değerleri için daha belirgin olup bu alan değerlerinde M'nin büyüklüğünde bir azalma olduğu görülmektedir görülmektedir. Bu durumu, T=45 ° K sıcaklığı için, şekil 4.8a ve 4.b'de görmek mümkündür. Ayrıca, paramagnetik katkı, şekil 4.5.1 ve 4.8a'dan da görüldüğü üzere, 8, 15 ve 30 ° K sıcaklıklarında çok fazla değildir. Şekil 4.8a, b ve c'ye göz atıldığında üç farklı sıcaklık değerine ait histeresiz eğrilerinin boyutlarında da göze çarpan farklılıklar olduğu görülür. Kritik alan H_c değerleri 8, 15 ve 30 ° K için sırasıyla 1000 Oe, 862 Oe ve 557 Oe olarak bulundu.



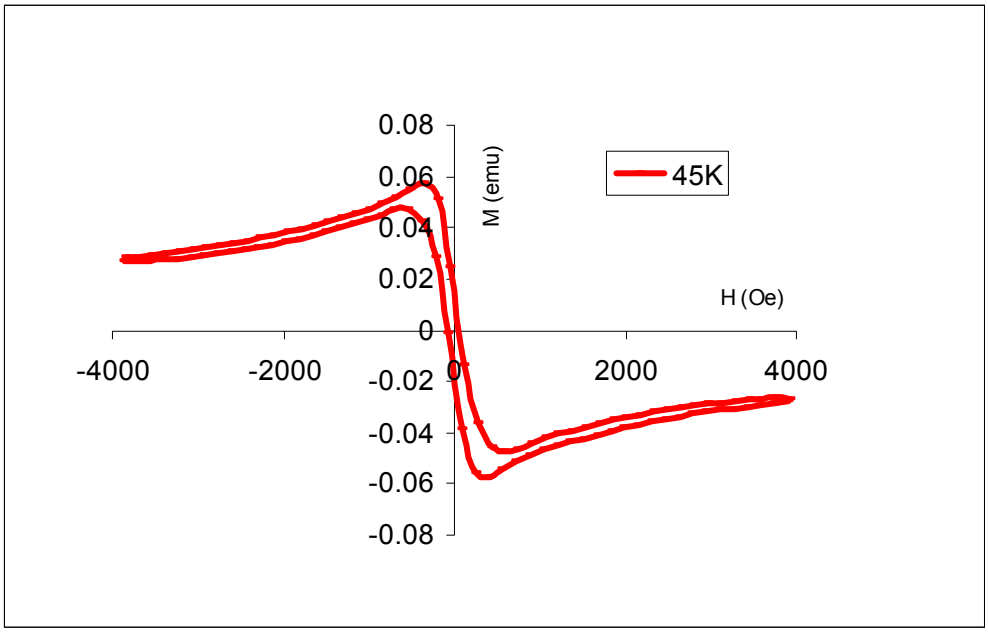
Şekil 4.9a. $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{1.97}Sm_{0.03}Cu_3O_{12}$ süperiletken örneğine ait 8 ° K sıcaklıkta elde edilen histeresiz eğrisi



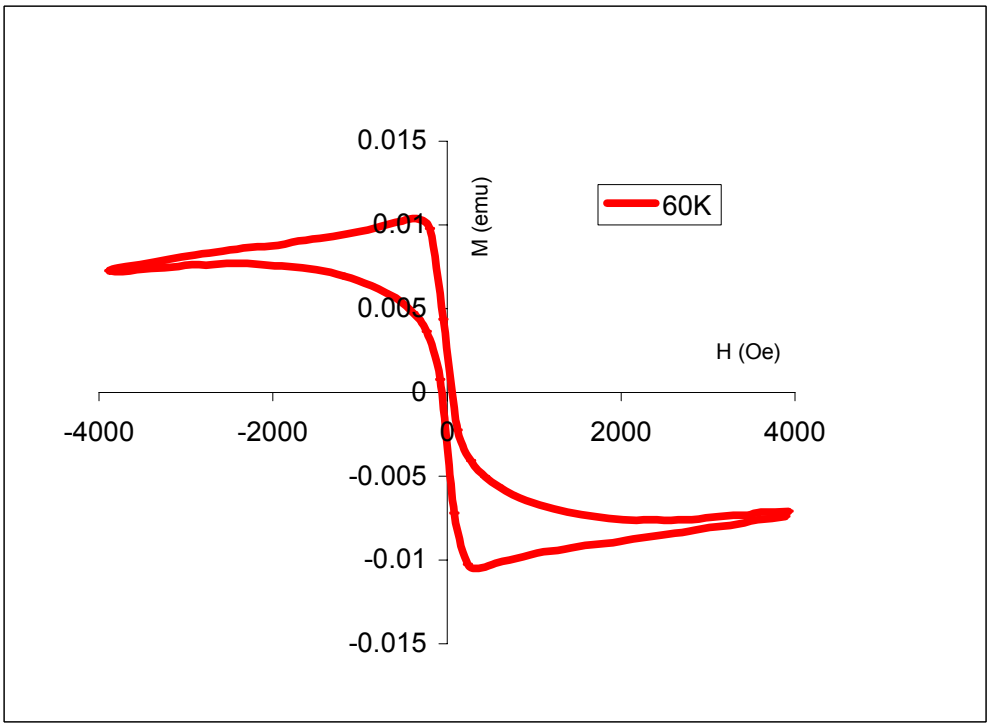
Şekil 4.9b. $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{1.97}Sm_{0.03}Cu_3O_{12}$ süperiletken örneğine ait 15 °K sıcaklıkta elde edilen histeresiz eğrisi



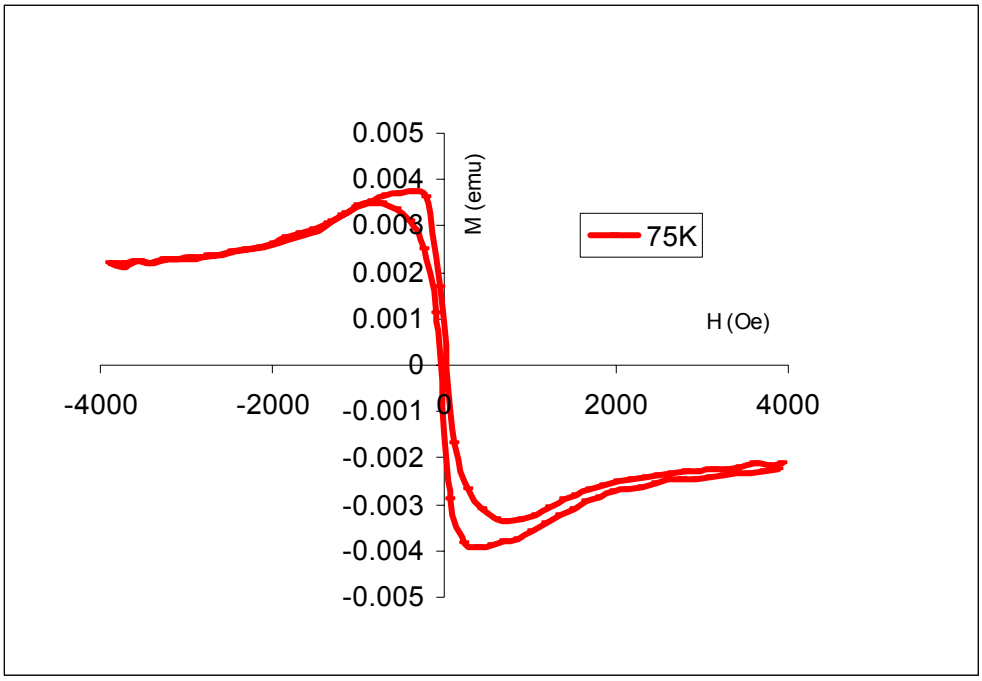
Şekil 4.9c. $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{1.97}Sm_{0.03}Cu_3O_{12}$ süperiletken örneğine ait 30 °K sıcaklıkta elde edilen histeresiz eğrisi



Şekil 4.9d. $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{1.97}Sm_{0.03}Cu_3O_{12}$ süperiletken örneğine ait 45 ˚K sıcaklıkta elde edilen histeresiz eğrisi



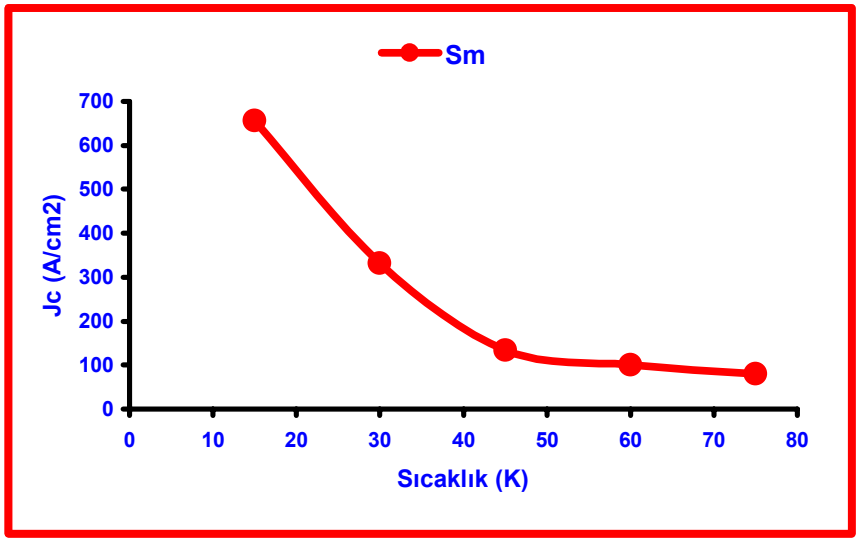
Şekil 4.9e. $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{1.97}Sm_{0.03}Cu_3O_{12}$ süperiletken örneğine ait 60 ˚K sıcaklıkta elde edilen histeresiz eğrisi



Şekil 4.9f. $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{1.97}Sm_{0.03}Cu_3O_{12}$ süperiletken örneğine ait 75 ° K sıcaklıkta elde edilen histeresiz eğrisi

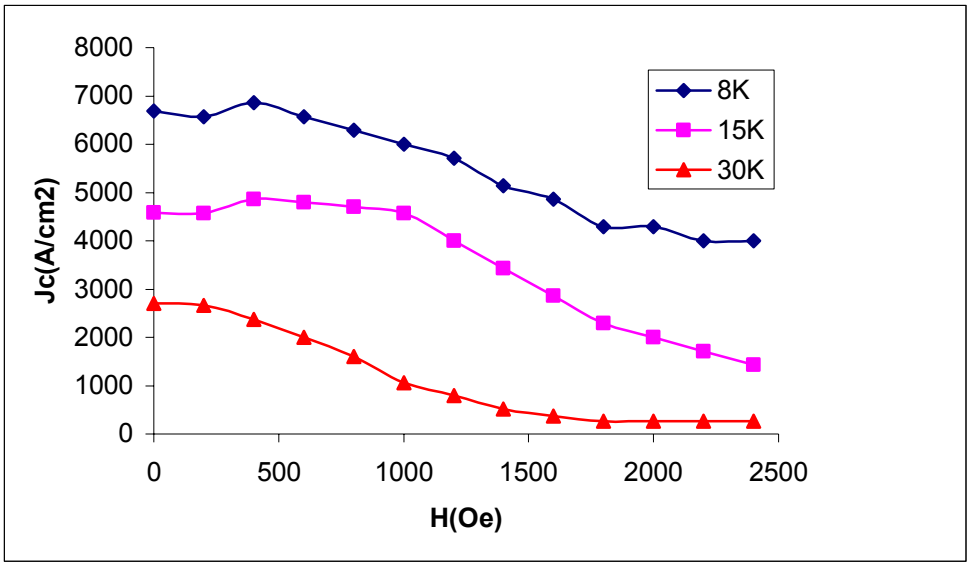
Açıkça görülmektedir ki, H_c kritik alandan daha büyük bir H alanının uygulanması, örneğin içine akı çizgilerinin girmesine neden olur ve bu histeresiz eğrilerinde bir daralma meydana getirir. Daha yüksek sıcaklıklarda, Şekil 4.5.4a ve 4b'de görüldüğü gibi, benzer sonuçlar gözlenmiştir. Fakat mıknatıslanma farkının büyüklüğü yani $\Delta M(H,T)=(M^- - M^+)$ artan sıcaklıkla birlikte daha da küçülmüştür. Burada M^+ ve M^-, sırasıyla, uygulanan H_a magnetik alanının sabit değerinde mıknatıslanmadaki artma ve azalmayı göstermektedir. Bean kritik durum modeline göre, mıknatıslanma $\Delta M(H,T)$'deki bu fark, süperiletken malzemenin $J_c(H,T)$ kritik akım yoğunluğuyla doğrudan orantılıdır (Bean, 1947). Kritik akım yoğunluğu, J_c, süperiletkenin bir intrinsik (içsel) parametresi değildir. Ayrıca, yüzey etkileri var olan $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{1.97}Sm_{0.03}Cu_3O_{12}$ gibi bir sistemde malzemedeki kritik akımları düşünürken, bu yüzey akımlarına dikkat etmek gerekir. Bununla beraber, Bean'in kritik durum modeli sistemdeki çivileme merkezlerindeki gerilmelerinin bir gösterimini sağlamaktadır. Magnetik alanın uygulandığı, küçük dikdörtgen şeklindeki süperiletken bir örnek için $J_c=20\ \Delta M/d$ olarak verilir, burada d örneğin genişliğidir ki bizim süperiletken örneğimiz için bu değer 0.1 cm'dir. Daha önce

belirttiğimiz gibi, şekil 4.9a ve 9b, sabit magnetik alanda, ΔM değerinin artan sıcaklık değeriyle azaldığını ve bu azalmanın daha yüksek magnetik alanlarda hızlı bir şekilde olduğunu gösterir. Şekil 4.9'te H=0 için kritik akım yoğunluğu J_c'nin T sıcaklığına karşı grafiği görülmektedir. Şekilden de açıkça görüldüğü gibi artan sıcaklık değeriyle kritik akım yoğunluğu J_c azalmaktadır. $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{1.97}Sm_{0.03}Cu_3O_{12}$ sisteminin kritik akım yoğunluğu J_c değeri şekilde den görüldüğü gibi 8 ° K ve 50 ° K sıcaklık aralığında güçlü bir sıcaklık bağımlılığı göstermektedir ve 75 ° K sıcaklık değerinden sonra J_c değeri 200 Acm^{-2} olarak görülmektedir. 50 ° K'in altındaki sıcaklık değerinde kritik akım yoğunluğu J_c'nin güçlü sıcaklık bağımlılığı sistemdeki akı hareketlerinin ısıl aktivitesiyle açıklanabilir. Şu ana kadarki sonuçlar $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{1.97}Sm_{0.03}Cu_3O_{12}$ sistemi için akı çivilenmesinin etkin olduğunu göstermektedir. Sıfır alandaki en yüksek kritik akım yoğunluğu J_c'nin değerleri 8 ° K, 15 ° K ve 30 ° K için sırasıyla 6300 Acm^{-2} , 5500 Acm^{-2} ve 2800 Acm^{-2} olarak tespit edilmiştir. Buradan kritik akım yoğunluğu J_c'nin süperiletken bir malzeme içerisindeki kusurlar ile ilişkili olduğu ve yüksek J_c değeri malzemelerdeki yüksek akı çivilenmesinin varlığını gösterdiği ve sistemdeki çivileme etkisinin düşük sıcaklıklarda daha güçlü olduğu sonucuna ulaşılabilir

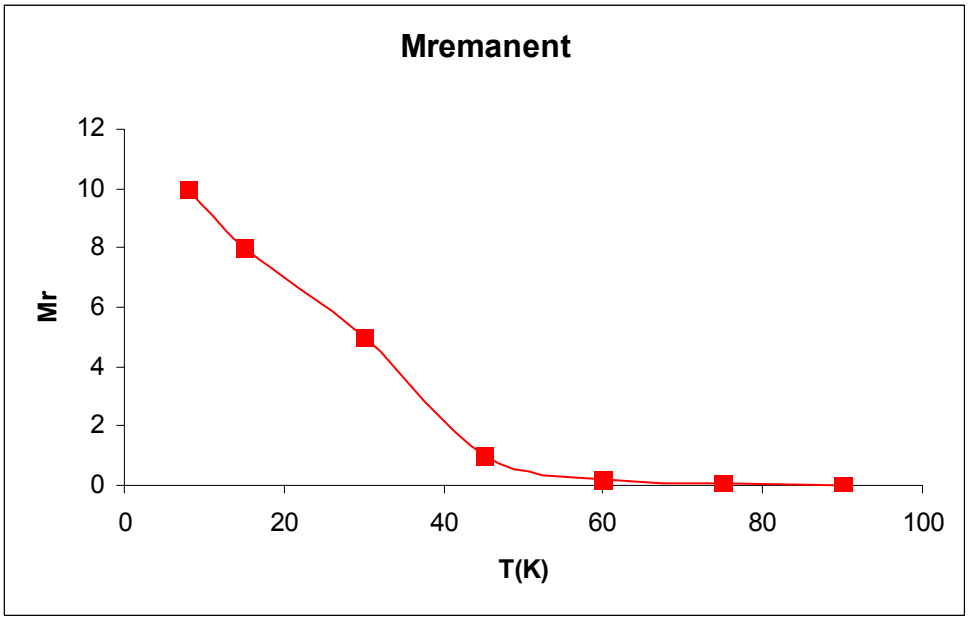


Şekil 4.10. $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{1.97}Sm_{0.03}Cu_3O_{12}$ sistemi için kritik akım yoğunluğunun sıcaklıkla değişim eğrisi

Şekil 4.10, $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{1.97}Sm_{0.03}Cu_3O_{12}$ sistemi için 8°K, 15°K ve 30°K sıcaklık değerlerinde J_c değişimini, alanın bir fonksiyonu olarak göstermektedir. J_c değerleri histeresiz eğrilerinin H≠0 olmayan kısımlarından türetilmiştir. Şekil 4.10'dan da görüldüğü gibi J_c değerleri artan magnetik alan ve sıcaklık değerleri ile düzgün bir düşüş gösterir. J_c'nin davranışında, artan alan ve sıcaklıkla, alışılmadık bir değişim yoktur. Bununla birlikte grafikten de görüldüğü gibi yüksek alanlarda J_c'nin değişimi hemen hemen eksponensiyel olarak azalma şeklindedir. Bu alan bağımlılığı açıkça göstermektedir ki akı çivilenme etkisi artan alanla birlikte düşüş göstermektedir.



Şekil 4.10. $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{1.97}Sm_{0.03}Cu_3O_{12}$ sistemi için kritik akım yoğunluğunun farklı sabit sıcaklıklardaki alanla değişim eğrileri değişim eğrisi



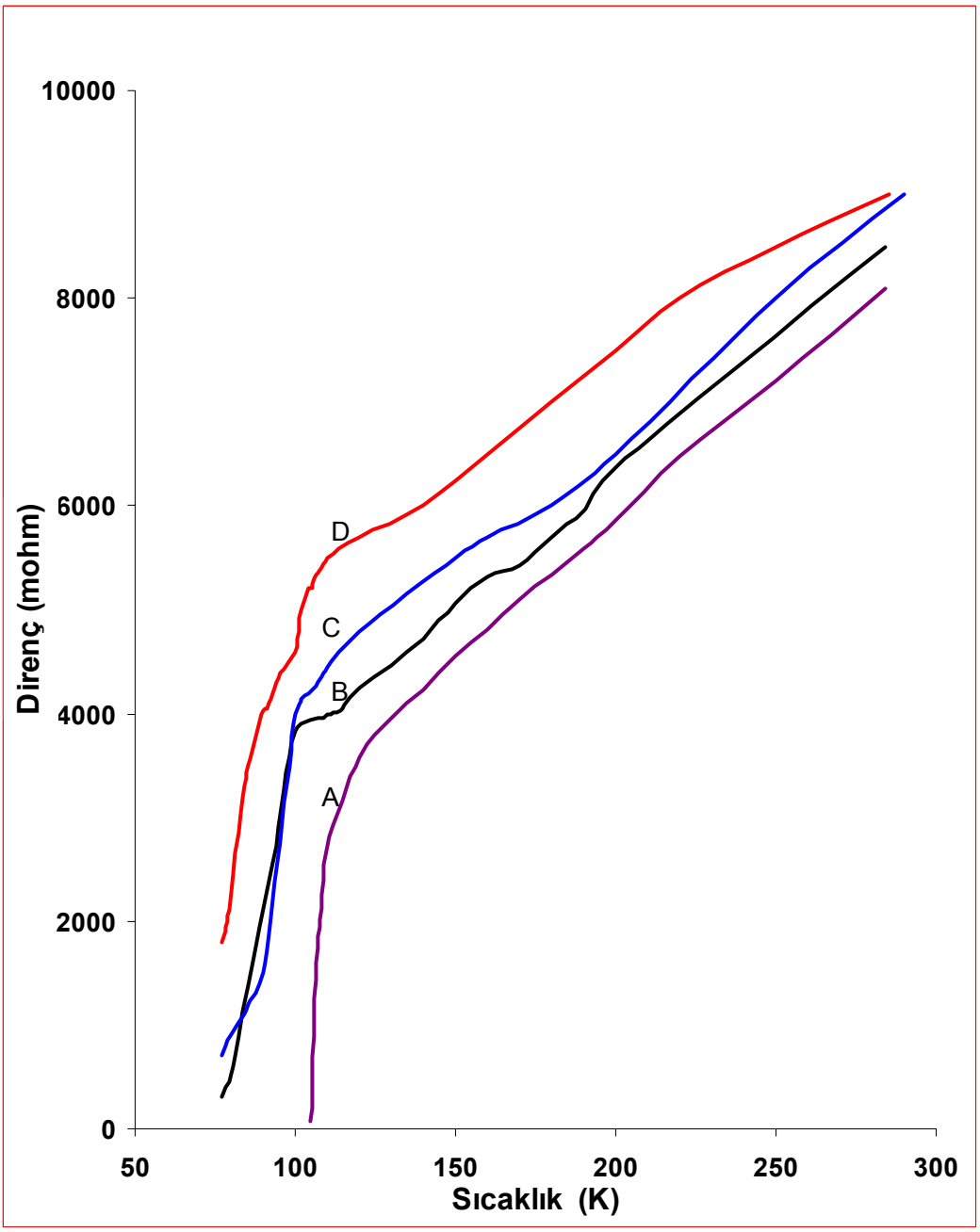
Şekil 4.11 $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{1.97}Sm_{0.03}Cu_3O_{12}$ sistemi için kalıcı mıknatıslanma M_r'nin farklı sabit sıcaklıklarla değişim eğrisi

Şekil 4.11 kalıcı mıknatıslanma M_r'nin sıcaklıkla değişimini göstermektedir. Beklendiği gibi, düşük sıcaklıklarda daha büyük kalıcı mıknatıslanma görülmektedir. M_r-T'nin davranışı Şekil 4.5.5'teki J_c-T ile uyum içerisindedir.

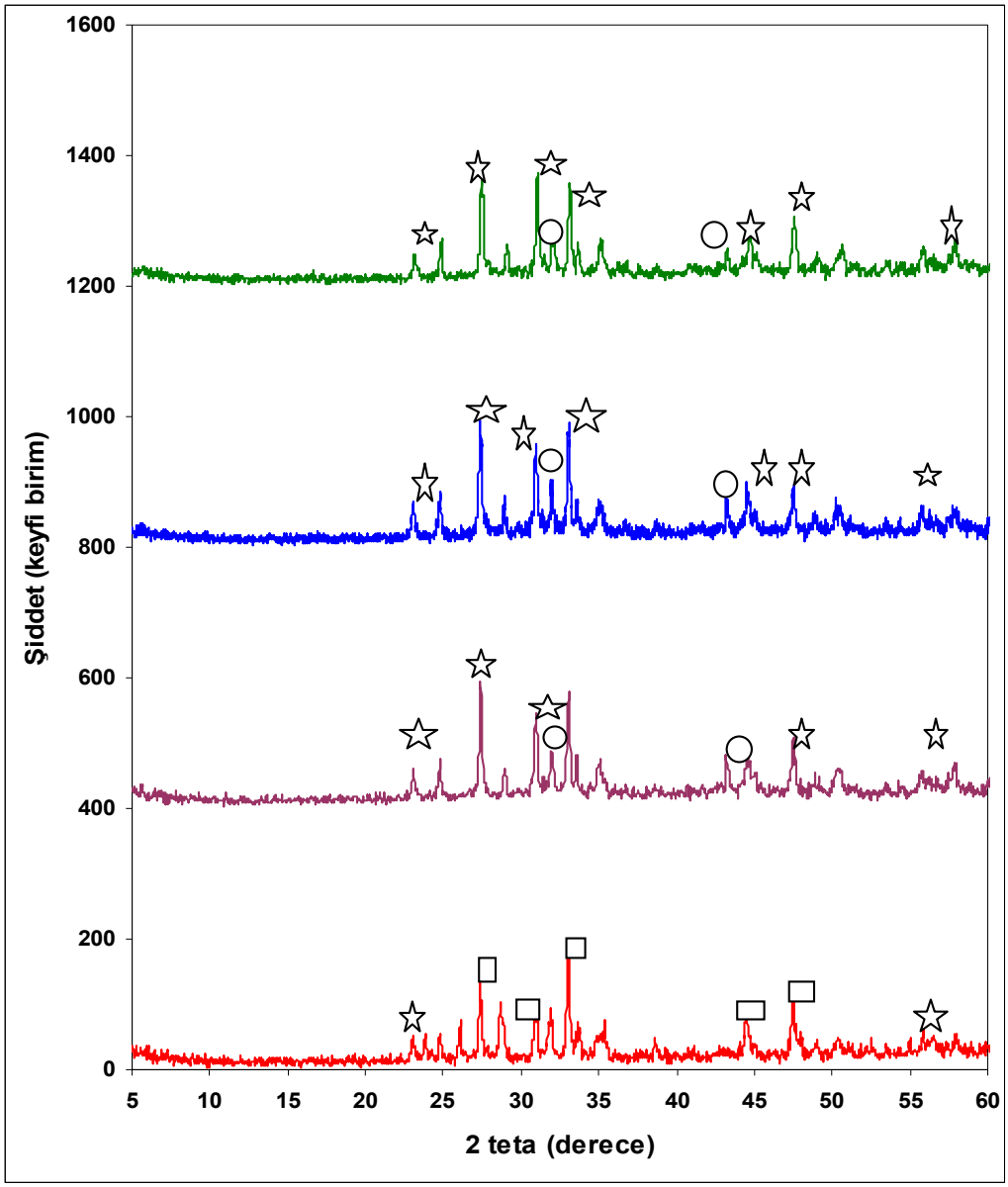
4.6. $Bi_{1.7}Pb_{0.3-x}Gd_xSr_2Ca_3Cu_4O_{12}$ Örneğinin Elektriksel Direnç Ölçüm Sonuçları

Şekil 4.11 Gd katkılı A, B, C ve D örneklerine ait R-T grafiğini göstermektedir. A örneği (x=0.01) için $T_{c.onset}$ =110 ° K'de iken $T_{c.offset}$=104 ° K'dir. Süperiletkenlik geçiş aralığı ΔT=6 ° K civarındadır ve bu örnek için R-T eğrilerinden yüksek-T_c fazının baskın olduğu anlaşılmaktadır. Gd konsantrasyonunun artmasıyla, $T_{c.onset}$ sıcaklıklarının B, C ve D örnekleri için azaldığı açık bir şekilde görülmektedir. Bu örneklerde (2212) fazıyla birlikte genel safsızlık fazları da oluşmuştur. Tanecikler ve safsızlıklar arasındaki zayıf bağların oluşumu daha düşük bir geçiş sıcaklığı oluşturmaktadır.

Direnç ölçüm sonuçları göstermiştir ki; BSCCO sisteminde Gd konsantrasyonunun artmasıyla sistemin süperiletkenlik özellikleri olumsuz etkilenmektedir.



Şekil 4.13 120 saat sinterlenmiş $Bi_{1.7}Pb_{0.3-x}Gd_xSr_2Ca_3Cu_4O_{12}$ süperiletken örneğine ait direnç-sıcaklık eğrisi



Şekil 4.13 120 saat ısıl işlem görmüş $Bi_{1.7}Pb_{0.3-x}Gd_xSr_2Ca_3Cu_4O_{12}$ süperiletken örneğine ait XRD (x=0.01, 0.05, 0.075, 0.10)□, (2223); *, (2212); o, (SrCaCuO)

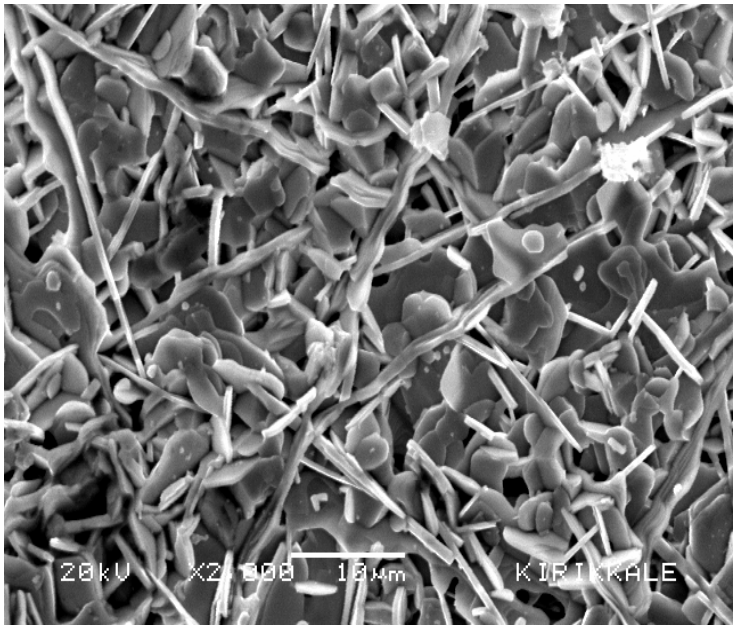
4.7. $Bi_{1.7}Pb_{0.3-x}Gd_xSr_2Ca_3Cu_4O_{12}$ X-Işınları Difraksiyon Ölçüm Sonuçları

Gd katkılı A, B, C ve D örneklerine ait XRD kırınım desenleri Şekil 4.13'de görülmektedir. A örneği için XRD desenlerinde (2223) fazının baskın olduğu ve safsızlıkların yokluğu dikkat çekmektedir. XRD kırınım verilerine göre, küçük kareler tekniği kullanılarak, birim hücre boyutları A, B, C ve D örnekleri için

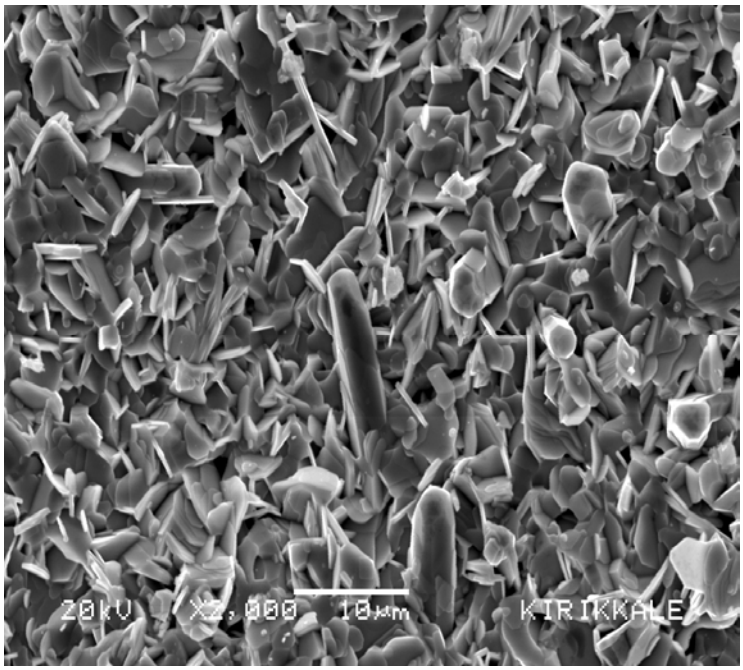
sırasıyla a=5.4A, c=37.2A; a=5.4A, c=30.7A; a=5.4A, c=30.64A; a=5.4A, c=30.6A olarak bulunmuştur. x-konsantrasyonunun artmasıyla c-parametresinde bir düşüş gözlenmiştir ki bu CuO_2 düzlemlerindeki deşik konsantrasyonunun azalmasıyla bağlantılıdır.

4.8. $Bi_{1.7}Pb_{0.3-x}Gd_xSr_2Ca_3Cu_4O_{12}$ Elektron Mikroskobu Ölçüm Sonuçları (SEM Analizi)

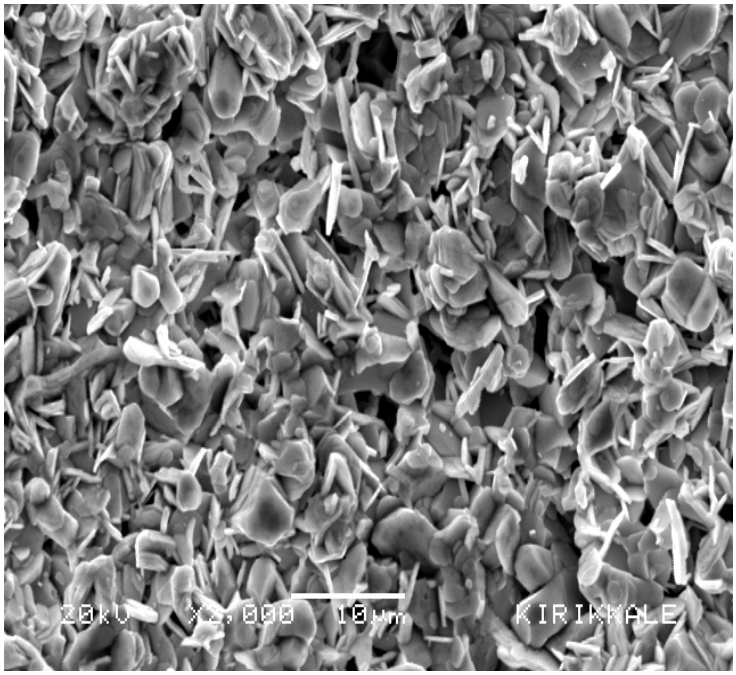
Farklı Gd konsantrasyonlarındaki A, B, C ve D örneklerine ait SEM fotoğrafları sırasıyla Şekil 4.15a, b, c ve d'de görülmektedir. Şekil 4.14a'da A örneğine ait SEM fotoğrafında iğnemsi ve tanecikli yapının her ikisi bir arada gözükmektedir. Burada iğnemsi yapı daha baskındır ve örnek üniform bir görünümdedir. (2223) fazı örnekte baskın durumdadır. Bu sonuç XRD kırınım desenleriyle de uyum içerisindedir. B, C ve D örneklerinde sadece tanecikli yapı gözlenmiştir (Şekil 4.15b, c ve d). A örneği yalnızca yüksek sıcaklık fazına sahipken B, C ve D örneği düşük sıcaklık fazları ve safsızlıklar içermektedir. Gd konsantrasyonunun artmasıyla porozitelerin hacminde artma olmuştur. Bu nedenden dolayı B, C ve D örneklerinde düşük sıcaklık fazı baskındır.



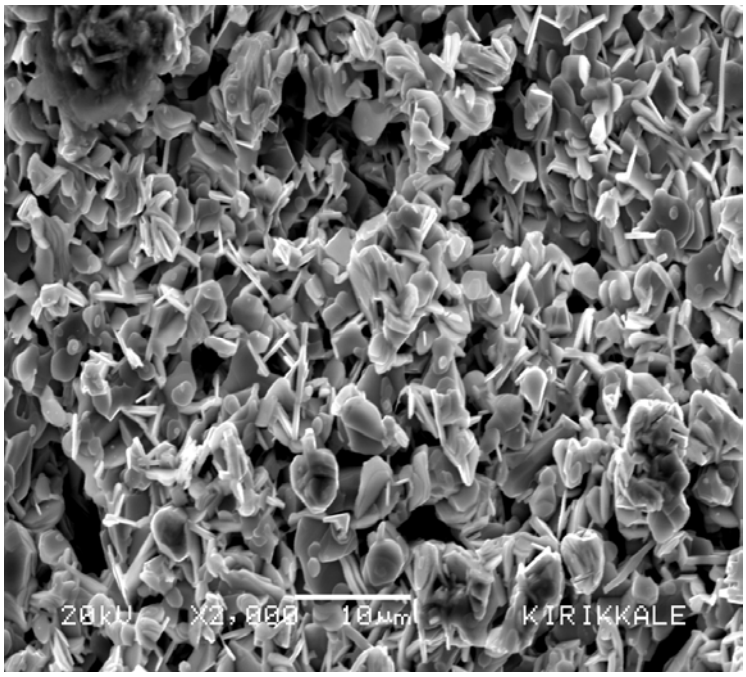
Şekil 4.15a. Katkılı $Bi_{1.7}Pb_{0.3-x}Gd_xSr_2Ca_3Cu_4O_{12}$ örneğine ait SEM fotoğrafı (x=0.01)



Şekil 4.15b. Katkılı $Bi_{1.7}Pb_{0.3-x}Gd_xSr_2Ca_3Cu_4O_{12}$ örneğine ait SEM fotoğrafı (x=0.05)



Şekil 4.15c. Katkılı $Bi_{1.7}Pb_{0.3-x}Gd_xSr_2Ca_3Cu_4O_{12}$ örneğine ait SEM fotoğrafı (x=0.75)



Şekil 4.15d. Katkılı $Bi_{1.7}Pb_{0.3-x}Gd_xSr_2Ca_3Cu_4O_{12}$ örneğine ait SEM fotoğrafı (x=0.10)

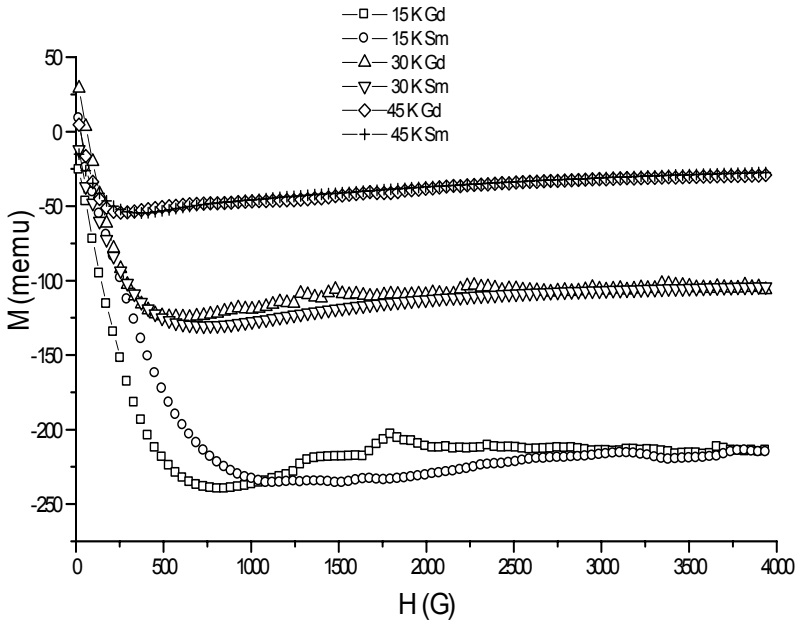
4.9. $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{2-x}RE_xCu_3O_{10+y}$ Bileşiğine Yapılan Sm ve Gd Katkılarının Magnetik Özelliklere Etkilerinin Karşılaştırılması

Bu kısımda amacımız; $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{2-x}RE_xCu_3O_{10+y}$ bileşiğinde Ca^{2+} yerine, Sm^{3+} ve Gd^{3+} iyonlarının optimum miktarlarının katkılanması sonucunda manyetik özelliklerde meydana gelen değişiklikleri karşılaştırmaktır. Sonuçlar üzerinde demagnetizasyon etkisini azaltmak amacıyla, örnekler 1x1x7 mm boyutunda ince ve kalınlığına göre boyu uzun hazırlanmıştır. Magnetik ölçümler olarak; magnetik moment, magnetik histeresis eğrisi ve dinamik duygunluk (dM/dH) verileri 15-75°K sıcaklık aralığında elde edilmiştir. Her ölçüm arasında örnekler süperiletkenlik geçiş sıcaklığının üzerine soğutulmuş, böylece herhangi bir akı tuzaklanması engellenmiştir, yani; (ZFC; Zero Field Cooled) Sıfır Alan Soğutma şartları her sıcaklıktaki ölçüm için sağlanmıştır.

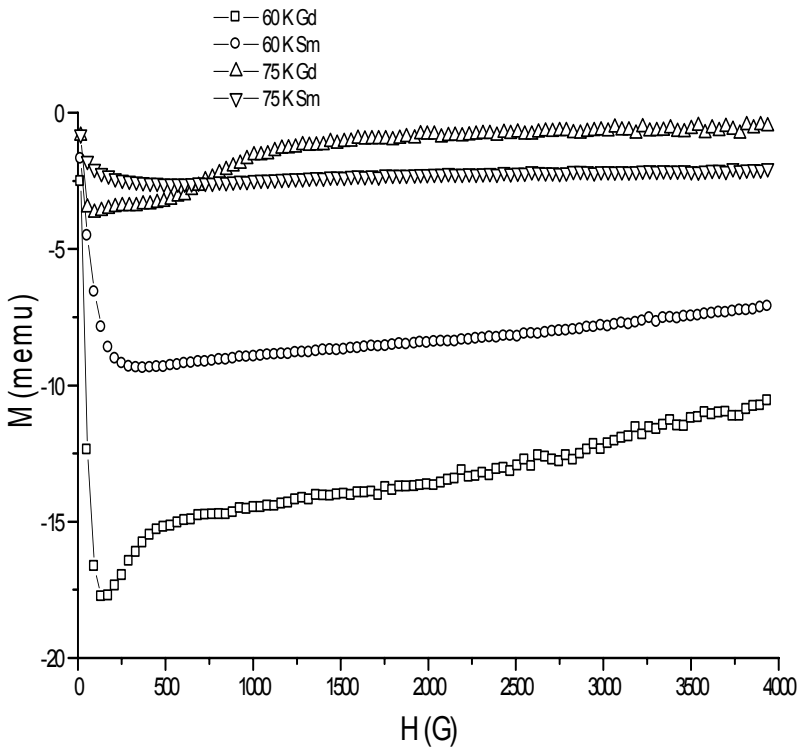
4.9.1 M-H Eğrilerinin Kıyaslanması

Mıknatıslanma ölçümleri uygulanan magnetik alanın fonksiyonu olarak 15, 30, 45, 60 ve 75°K sıcaklıklarında yapılmıştır. Elde edilen eğriler Şekil 4.16a ve b'de görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi, mıknatıslanmanın büyüklüğü maksimum değere yaklaştığında ki bu H_c kritik alana karşılık gelen bir değerde oluşur, örneğe akı girişi başlamış demektir. Diğer bir deyişle, eğrideki minimum $T<T_c$ değerlerinde H_c'nin pozisyonunu gösterir. Şekil 4.16a'dan görüldüğü gibi azalan sıcaklıkla birlikte M-H eğrisinin minimum değeri yüksek alan değerlerine doğru kayar. Ayrıca, H_c'den daha büyük alanlardaki bu durumda örneğe magnetik alan girişi artar, magnetik momentin büyüklüğü monoton bir azalma gösterir. Bu da beklendiği gibi örneğimizin bir II. Tip süperiletken olduğunu gösterir. Bundan başka, belirtmeliyiz ki Şekil 4.16b'de görüldüğü gibi 60-75°K sıcaklıklarda yapılan ölçümlere göre Sm katkılı örneğin M mıknatıslanması, Gd katkılı örneğe göre daha düşüktür, özellikle 75°K'de düşük alanlarda üst üste binme gözlenmiştir. Muhtemelen bu sıcaklıklar civarında Sm katkılı örnekteki çivileme merkezlerinin etkisi, Gd katkılı örnekle karşılaştırıldığında, daha yüksek Sm konsantrasyonu

nedeniyle azalır. 60°K'nin üzerindeki sıcaklıkta, Gd katkılı örneğin mıknatıslanma eğrisinin minimum konumu y-eksenine oldukça yaklaşıktır ki bu aynı sıcaklıkta Sm katkılı örnekle karşılaştırıldığında daha düşük bir kritik alan gösterir anlamındadır (Şekil 4.16b). Ayrıca, 75°K'de Gd katkılı örnek için alınan sinyal 1000 Oe'in üzerinde çok zayıftır ki bu muhtemelen süperiletkenlik geçiş sıcaklığına yaklaşmasından dolayıdır ($T_{zero}\approx 76^{\circ}K$). Aynı davranış Sm katkılı örnek içinde 90°K civarında geçerlidir ($T_{zero}\approx 91^{\circ}K$).



Şekil 4.16a. 15, 30 ve 45°K sıcaklıklarda Sm ve Gd katkılı örneklere ait uygulanan magnetik alana karşı mıknatıslanma eğrileri



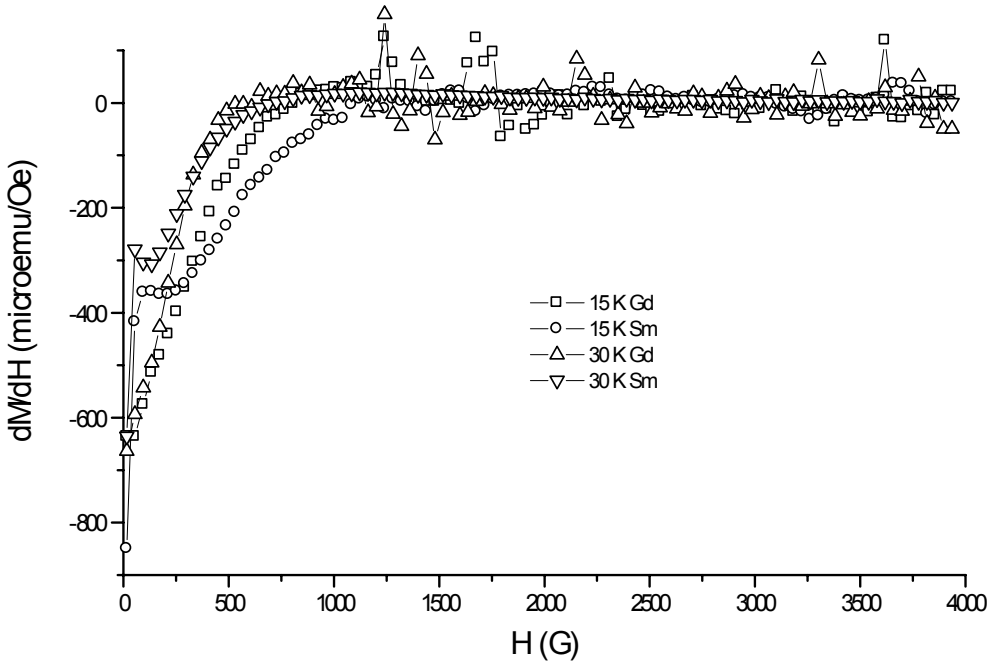
Şekil 4.17. 60 ve 75 °K sıcaklıklarda Sm ve Gd katkılı örneklere ait uygulanan magnetik alana karşı mıknatıslanma eğrileri

4.9.2. dM/dH Eğrilerinin Karşılaştırılması

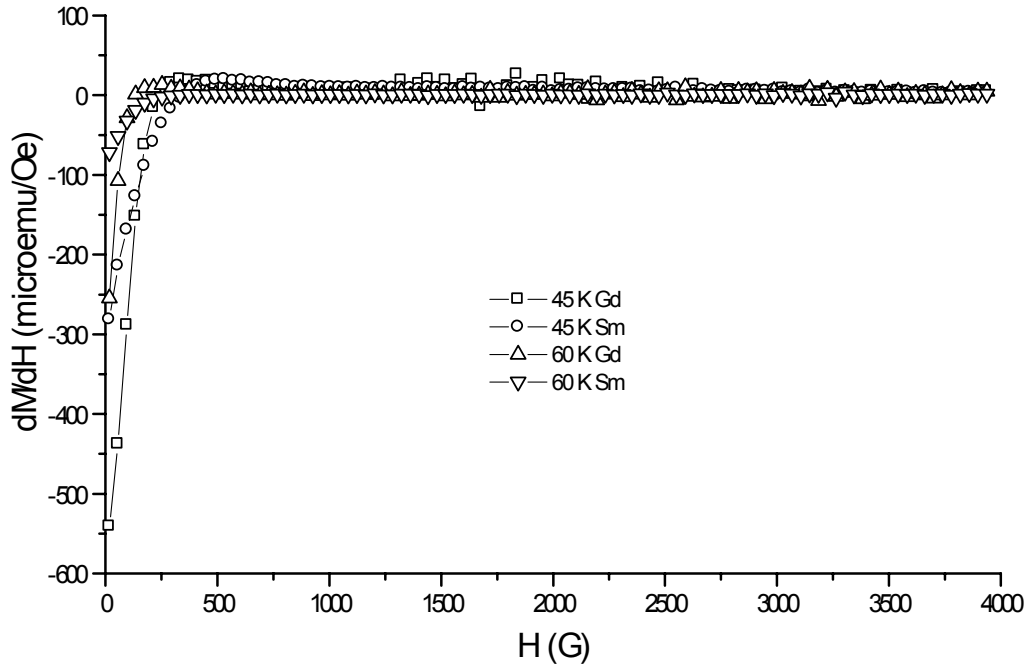
Gd ve Sm katkılı örnekler için, $T<T_c$ farklı sıcaklık değerlerinde dinamik duygunluk, dM/dH değerleri Çizelge 4.18'de verilmiştir. Beklendiği gibi dM/dH büyüklük değerleri artan sıcaklıkla birlikte azalmaktadır. Şekil 4.18a ve b, $T<T_c$ sıcaklıkları için uygulanan magnetik alana karşın dM/dH'ın değişimini göstermektedir. Şekillerden de görüldüğü ve beklendiği gibi dM/dH, H_c değerlerinin altında negatiftir. Uygulanan alanın artmasıyla dM/dH'ın büyüklüğündeki azalma, örnekler içerisindeki süperiletken bölgelerin boyutlarının azaldığını ve paramagnetik bölgelerin büyüdüğünü gösterir. Gd katkılı örnek H_c ' nin üzerindeki değerlerde pozitif bir eğim gösterir ki bu paramagnetik davranışın bir sonucudur.

Çizelge 4.9.2.1. Farklı sıcaklık değerlerinde Sm ve Gd katkılı örnekler için dM/dH değerleri

Örnekler	Sıcaklık (°K)	dM/dH x 10^{-4} (emu / Oe)
Gd (0,01)	15	-2,83
Gd (0,01)	30	-2,17
Gd (0,01)	45	-2,14
Gd (0,01)	60	-1,31
Gd (0,01)	75	-0,41
Sm (0,03)	15	-2,09
Sm (0,03)	30	-1,78
Sm (0,03)	45	-1,45
Sm (0,03)	60	-0,25
Sm (0,03)	75	-0,16



Şekil 4.18a. 15 ve 30°K sıcaklıklarda Sm ve Gd katkılı örneklere ait uygulanan magnetik alana karşı dM/dH eğrileri

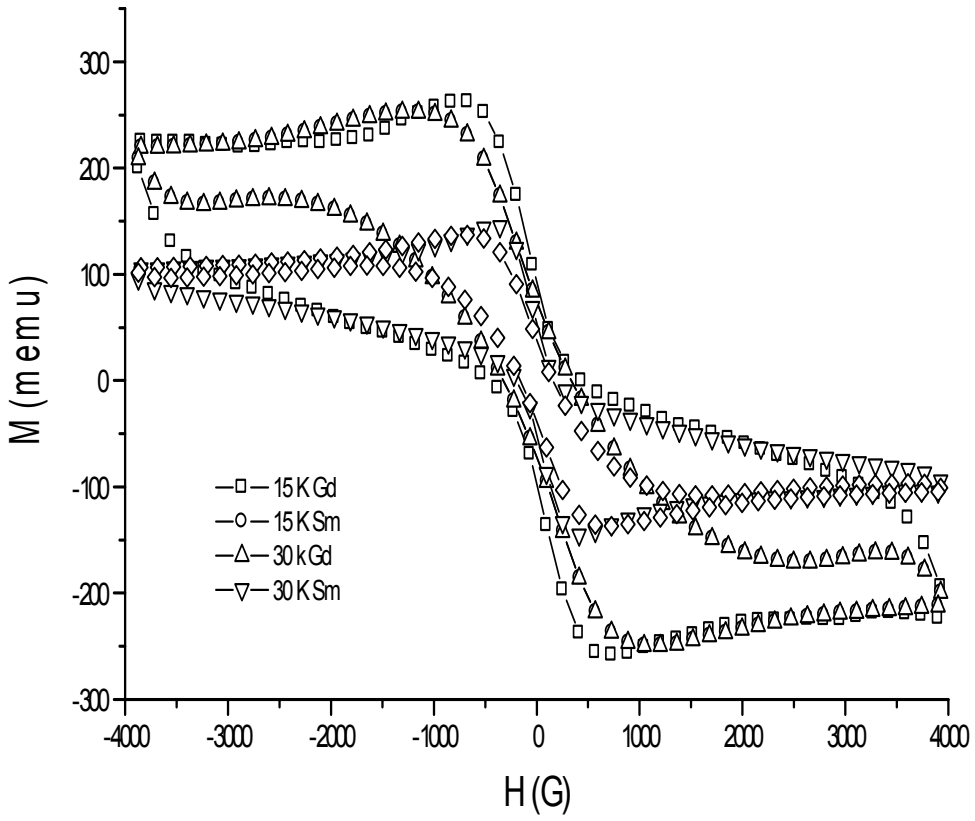


Şekil 4.19b 45 ve 60°K sıcaklıklarda Sm ve Gd katkılı örneklere ait uygulanan magnetik alana karşı dM/dH eğrileri

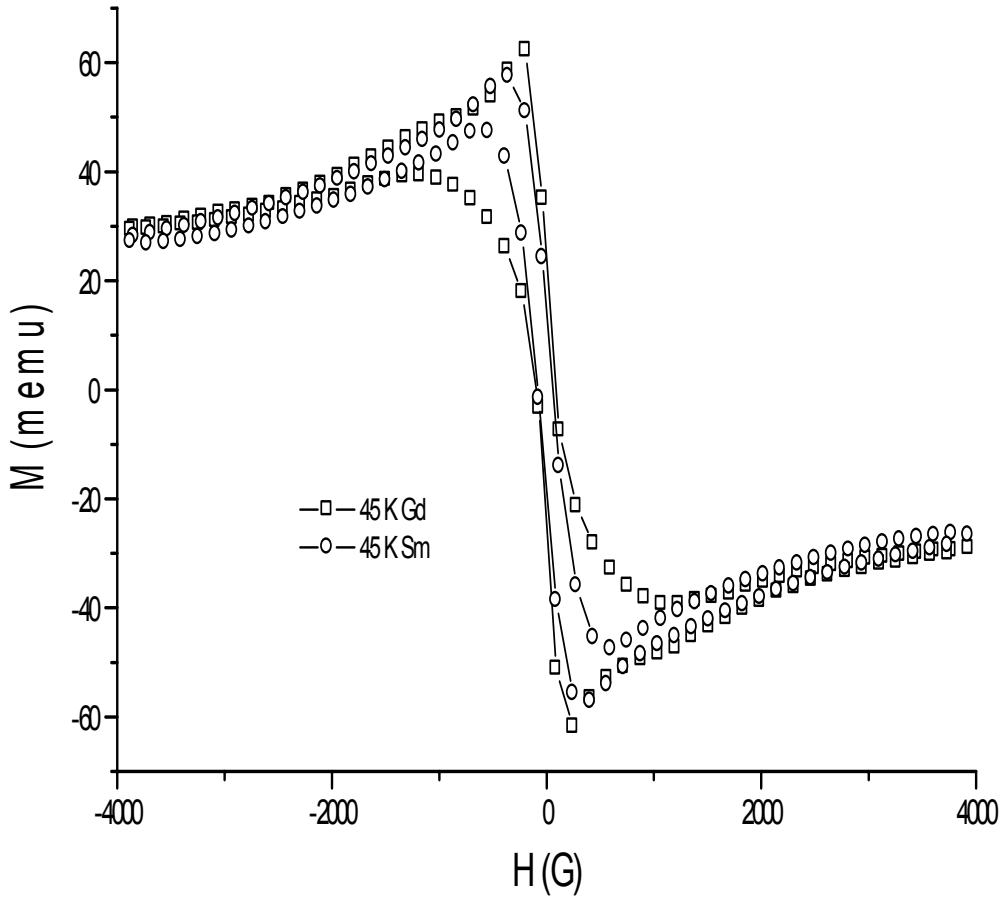
4.9.3. Histeresis Eğrilerinin Karşılaştırılması

Magnetik ölçümler kapsamında örneklerin histeresis davranışları da karşılaştırıldı. Gd ve Sm katkılı örneklerin, histeresis eğrilerinin hepsi ±4000 Oe alan aralığında, 15, 30, 45, 60 ve 75°K sıcaklıklarda ölçüldü. Sonuçlar 4.19a, b, c ve 1d'de görülmektedir. Histeresis eğrilerindeki artan sıcaklıkla birlikte oluşan hızlı azalmanın ve simetrik davranışın nedeni akı çivileme merkezlerinin varlığıdır. Şekillerden de görüldüğü gibi, çivileme merkezlerinin etkilerinden ve süperiletken bölgelerin hacimlerinin büyüklüğünden dolayı, özellikle 15°K'in altındaki sıcaklıklarda örneğe alan girişi zordur, fakat 45°K'in üzerindeki sıcaklıklarda alanın önemli bir kısmı süperiletken bölgelerin azalmasıyla örnek içine girmeye başlamaktadır. Bu, örneğin tanecikleri içindeki akı çivilemesinin yüksek

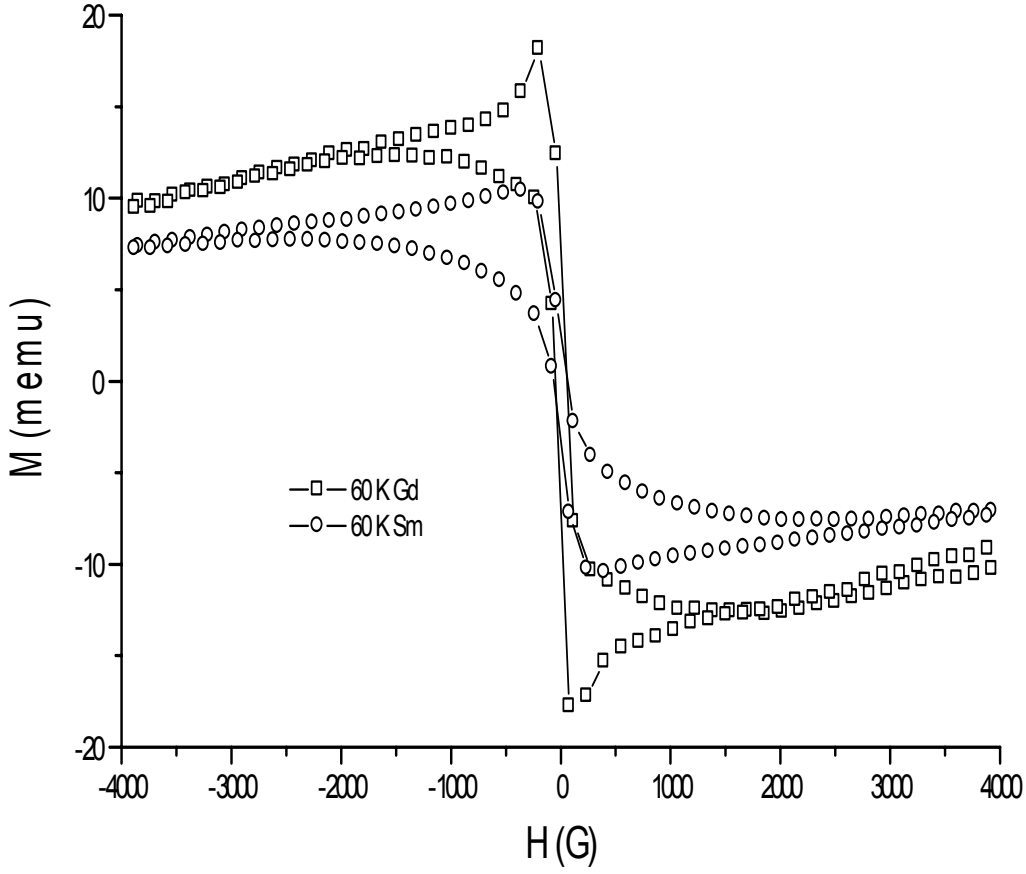
sıcaklıklarda hızlı bir şekilde azalmasının sonucudur. Bu gözlemler M-H eğrilerine ilişkin sonuçlarla uyum içerisindedir.



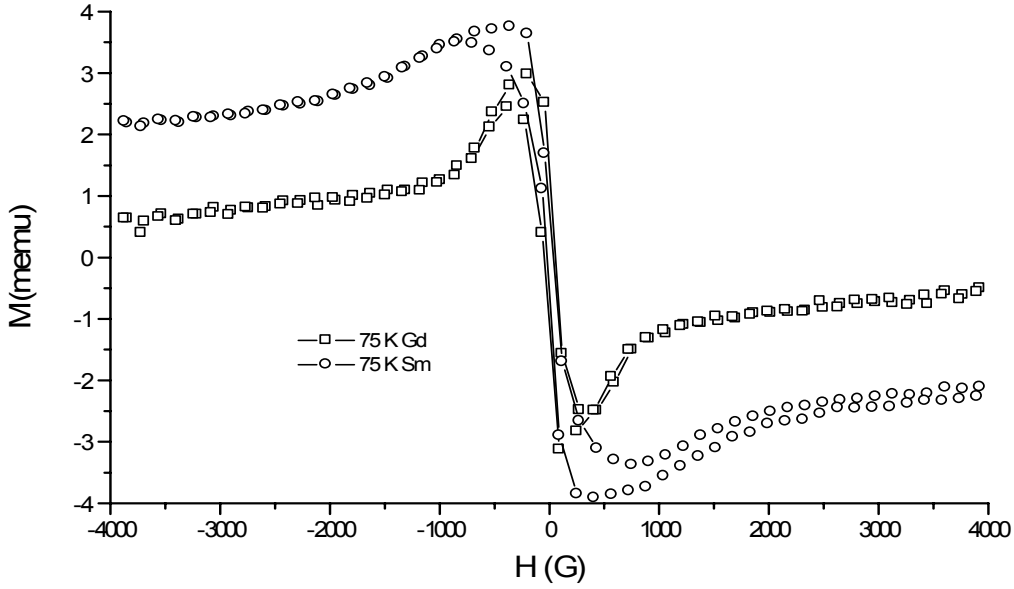
Şekil 4.20a. Sm ve Gd katkılı süperiletken örneklerine ait 15 ve 30 °K sıcaklıklardaki elde edilen histeresis eğrileri



Şekil 4.21b. Sm ve Gd katkılı süperiletken örneklerine ait 45 ° K sıcaklıklardaki elde edilen histeresis eğrileri



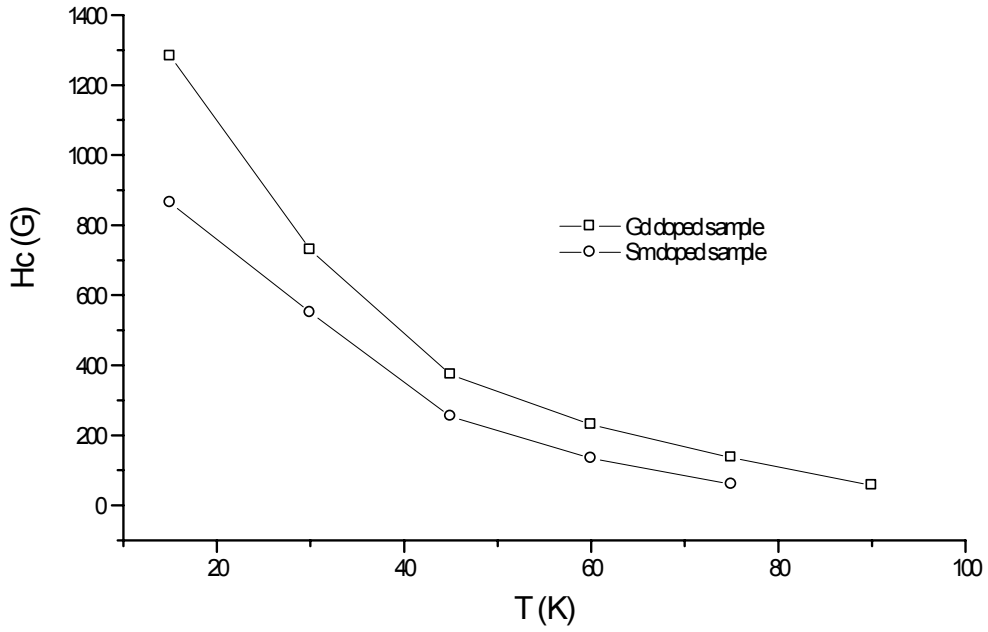
Şekil 4.21c. Sm ve Gd katkılı süperiletken örneklerine ait 60 ° K sıcaklıklardaki elde edilen histeresis eğrileri



Şekil 4.21d. Sm ve Gd katkılı süperiletken örneklerine ait 75 ° K sıcaklıklardaki elde edilen histeresis eğrileri

4.9.4. Kritik Alan H_c'nin Karşılaştırılması

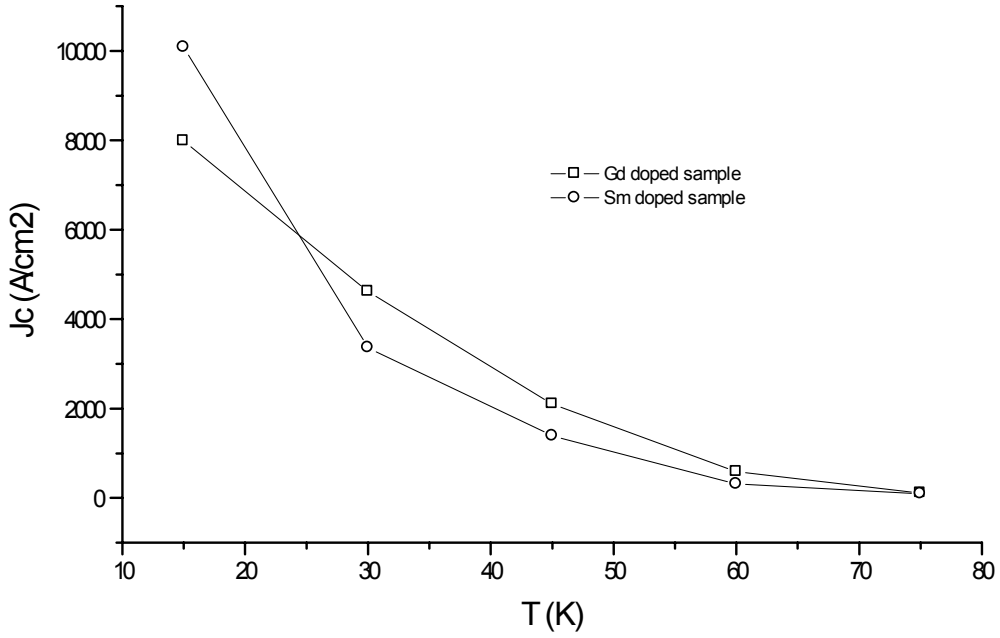
Düşük sıcaklıklarda etkin olan akı çivileme merkezlerinin ve büyük süperiletken hacimlerin yukarıda belirtilen sonuçlarını desteklemek için H_c kritik alan değerleri sıcaklığın fonksiyonu olarak çizildi (Şekil 4.22). Beklendiği gibi artan sıcaklıkla birlikte H_c kritik alan değerleri azalma göstermiştir ve $T=T_c$'de sıfır değere doğru yaklaştığı açıkça görülmektedir. Şekil 4.22a'dan açıkça görülmektedir ki 15 ° K'de Sm ve Gd katkılı örnekler için sırasıyla mıknatıslanmanın minimum pozisyonu 846 G ve 1282 G değerlerindedir. Kritik alan H_c farkları ΔH=336 G civarındadır ve bu değer sıcaklığın artmasıyla azalmaktadır.



Şekil 4.23. Sm ve Gd katkılı örnekler için H_c değerlerinin sıcaklıkla değişimleri

4.9.5. Kritik Akım Yoğunluğu J_c'nin Karşılaştırılması

Kritik akım yoğunlukları Şekil 4.24a, b, c ve d'de görülen histeresis eğrilerinden hesaplanmıştır. Bu hesaplamalarda, Bean'ın Kritik Durum Modelinden faydalanıldı. Sm ve Gd katkılı örnekler için 15 ° K sıcaklıkta kritik akım yoğunluğu J_c sırasıyla $1x10^4$ Acm^{-2} ve $7.98x10^3$ Acm^{-2} olarak hesaplandı. Şekil 4.9.4.1'de görüldüğü gibi J_c her iki örnek için artan sıcaklıkla birlikte düşmektedir. Buradan görüldüğü gibi, kritik akım yoğunlukları özellikle 15-45 ° K sıcaklık aralığında, sıcaklıkla güçlü bir değişim göstermektedir. Bu durum her iki örnek içinde 15-45 ° K sıcaklık aralığında güçlü akı çivilemesi ve/veya akı hareketlerinin ısısal aktivitesinden dolayıdır.



Şekil 4.24 Sm ve Gd katkılı örnekler için kritik akım yoğunluğunun sıcaklıkla değişimi

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

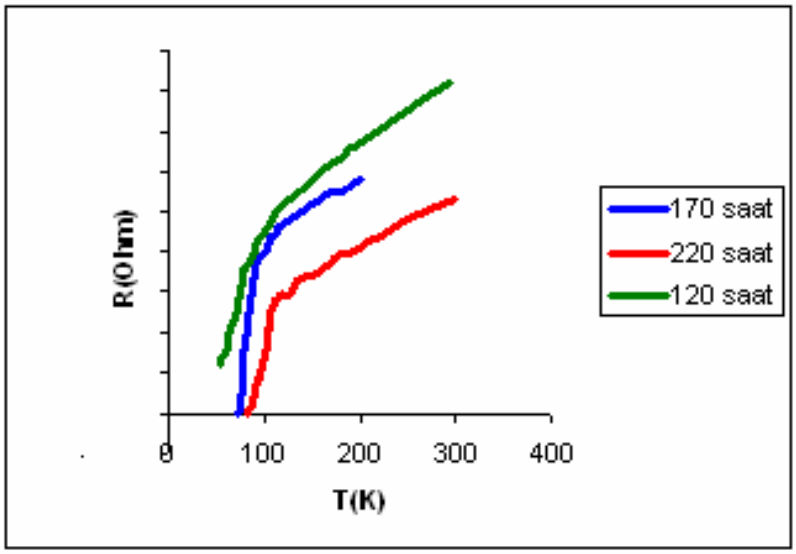
5.1. Sonuçlar

Bu çalışmada, BSCCO sisteminde $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{1.97}Sm_{0.03}Cu_3O_{12}$ kompozisyonu katı hal tepkime yöntemi kullanılarak elde edildi. Daha sonra bu numuneler aynı sıcaklıkta sırasıyla 120, 170 ve 220 saatlik farklı zaman periyotlarında ısıl işleme tabi tutularak seramik süperiletken numuneler elde edildi. Hazırlanan katkısız ve Sm katkılı örneklerin optimum tavlama sıcaklığı ve tavlama süresi araştırıldı. Ayrıca, $Bi_{1.7}Pb_{0.3-x}Gd_xSr_2Ca_2Cu_3O_{12}$ (x=0.0; 0.010; 0.050; 0.075; 0.1) kompozisyonu da katı hal tepkime yöntemi kullanılarak elde edildi. Numunelerin analizi için direnç ölçümleri, X-ışınları difraktogramları, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ölçümleri, sıfır alan soğutmalı magnetik ölçümler ve kritik akım yoğunluğu çalışmaları yapıldı. Elde edilen deneysel sonuçlar yorumlandı.

5.1.1. R-T Ölçüm Sonuçları

Yüksek sıcaklıklarda farklı zaman periyotlarında ısıl işleme tabi tutulmuş $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{1.97}Sm_{0.03}Cu_3O_{12}$ kompozisyonuna ait numunelerin dört-nokta yöntemi kullanılarak yapılan direnç ölçüm sonuçlarına bakıldığında, numunelerde uzun süre tavlama (220 saat) sonucunda en yüksek sıfır direnç sıcaklığının elde edildiği saptandı. $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{1.97}Sm_{0.03}Cu_3O_{12}$ kompozisyonuna ait numunenin yüksek sıcaklıkta kısa süre ısıl işlem görmesi sonucunda, numunenin yarıiletken özelliği gösterdiği bulunmuştur. Bu sonuçları Şekil 5.1'deki eğrilerde görmek mümkündür. $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_2Cu_3O_{12}$ sistemine Sm katkılanması $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{1.97}Sm_{0.03}Cu_3O_{12}$ kompozisyonunun sıfır direnç sıcaklığının düşmesine neden olmuştur. Ölçümler sonucunda yetersiz difüzyon sonucu elektriksel süperiletimi destekleyici fazların yapıda olmayışı elde edilen seramik süperiletken malzemenin elektriksel iletimini de doğrudan etkilemiştir. Öyle ki, yapıda elektriksel koordinasyonun bozulduğu durumlarda (yetersiz faz oluşumu) ideal yarıiletken durumlara bile rastlanmıştır. Tüm bunlardan şu sonuçlar çıkartılabilir: *i*) ideal kompozisyon dışına çıkılmamalı ki elektriksel koordinasyon sağlansın, yani Sm katkısı süperiletkenliği olumsuz yönde

etkilemektedir. *ii*) İdeal ısıl işlemler takip edilmeli ki homojen difüzyon gerçekleşsin ve numune tek fazlı sisteme ulaşabilsin. *iii*) Tüm örnekler için optimum ısıl işlem süresi 220 saat ve ısıl işlem sıcaklık değeri 860 °C olarak belirlenmiştir. *iv*) Ara öğütmenin örneklerin yüksek geçiş sıcaklığına sahip olmasında önemli etkisi olmuştur.



Şekil 5.1 $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{1.97}Sm_{0.03}Cu_3O_{12}$ kompozisyonuna ait farklı sinterleme sıcaklıkları için R-T eğrileri

5.1.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi Sonuçları

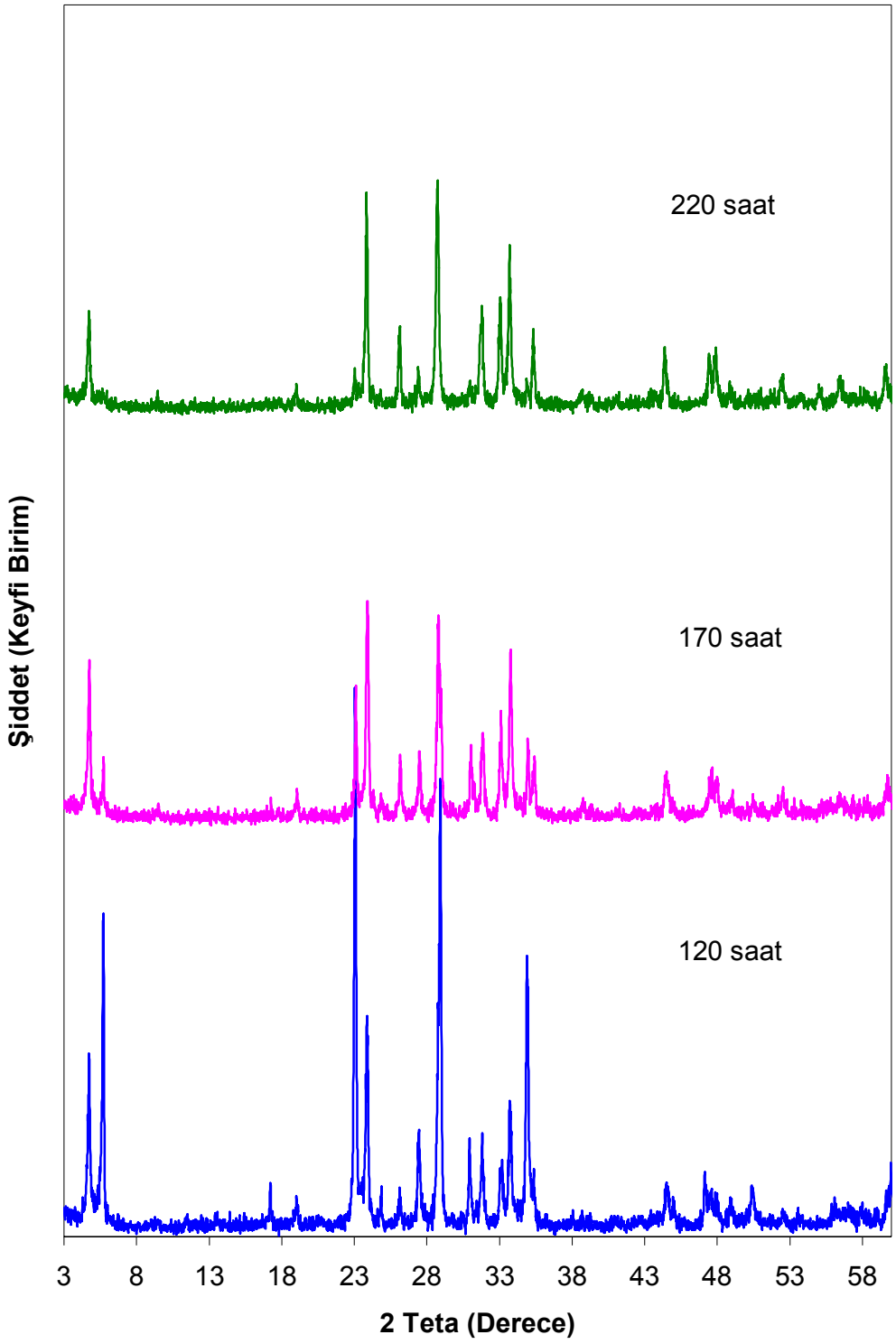
$Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{1.97}Sm_{0.03}Cu_3O_{12}$ kompozisyonu için düşünülen x=0.03 oranındaki Sm katkı miktarı, katkının süperiletkenliği en az şekilde olumsuz yönde etkilemesi hesaba katılarak seçilmiştir. Mikro yapı, bu x=0.03 oranında olan Sm katkısı için çok belirgin bir biçimde değişme göstermiştir. Katkısız $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_2Cu_3O_{12}$ ve Sm katkılı $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{1.97}Sm_{0.03}Cu_3O_{12}$ süperiletken örneklerine ait sırasıyla şekil 4.3a ve b' de görülen SEM fotoğraflarından da anlaşılacağı gibi yapının tabakalı biçimdedir. Katkısız $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_2Cu_3O_{12}$ örnek,

daha homojen, az miktarda poroziteye sahip ve aynı zamanda yapraksı yapı içermektedir. Katkılı $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{1.97}Sm_{0.03}Cu_3O_{12}$ kompozisyonunda ise homojenliğin biraz bozulduğu, bazı tanelerin büyüdüğü ve iğnemsi bir yapının oluştuğu görülmektedir. Ayrıca, porozitenin çoğaldığı ve süperiletken tanelerin birbirlerinden koptuğu da görülmektedir. Sonuç olarak, $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{1.97}Sm_{0.03}Cu_3O_{12}$ kompozisyonundaki Sm katkı miktarının artması sonucunda, bu örneğin süperiletkenlik özelliklerinin daha da bozulacağı beklenmektedir. Genel olarak söylenecek olursa, yüksek sıcaklıkta kısa süreli tavlama işlemi sonucunda, yapıdaki süperiletkenlik fazlarının oluşmasına doğrudan etkili olan difüzyon olayının yetersiz kaldığı, hatta tam olarak başlamadığı, fakat uzun süreli yüksek sıcaklık tavlama işleminin sonucunda yüksek sıcaklık faz oluşumunu sağlayacak difüzyon mekanizmasının kurulmasına yardımcı olduğu sonucu ortaya çıkmıştır. Ancak bu stokiyometrik dengesizlik difüzyon sonucu oluşacak fazları da doğrudan etkilediğinden saf n=3 fazına ulaşılamamıştır. Dolayısıyla katkı maddesi Sm, BSCCO sisteminde n=3 fazının oluşmasını olumsuz yönde etkileyen bir etken olarak görülmüştür.

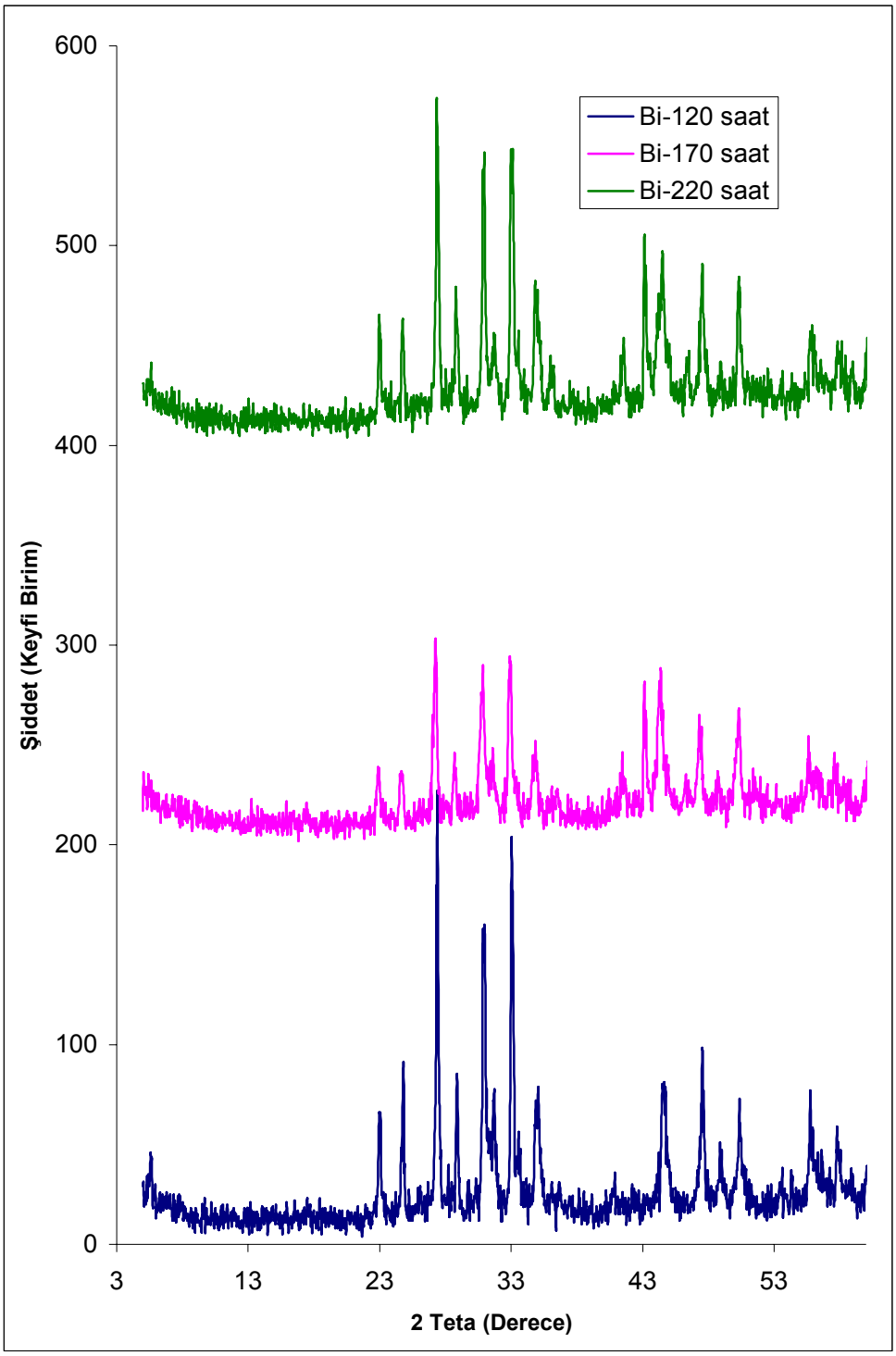
5.1.3. X-ışınları Difraksiyonu Analizi Sonuçları

Bu çalışma süresince hazırlanan tüm numunelerin ısıl işlem görmemiş halleri cam durumundadır. Bu numunelerin cam olup olmadıkları XRD difraktogramlarına bakılarak belirlenmektedir. Atomların dizilişinden dolayı XRD difraktogramlarında $2\Theta = 30^\circ$ civarında geniş bir pikin meydana gelmesi bu numunelerin cam olduğunu göstermektedir. Bu çalışma kapsamında katkısız ve Sm katkılı kompozisyonlara ait XRD difraktogramları incelendi. Numuneler, farklı sinterleme sürelerine tabi tutarak sinterleme sürelerinin ve yapılan Sm katkısının kristalleşme üzerine olan etkileri araştırıldı. Kristalleşme işleminin tam olarak anlaşılması için numuneler, $860^\circ C$ sıcaklıkta üç farklı sinterleme süresinde, işleme tabi tutuldu. Katkısız numunelerin hemen hepsinde yüksek sıcaklık fazına rastlanılmış olup bu fazın oranı da sinterleme süresinin artmasıyla birlikte artış göstermiştir. Yüksek sıcaklık fazının hacminin sinterleme süresiyle artışı şekil 4.4.'de verilmiştir. Katkısız $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_2Cu_3O_{12}$

örneğinde safsızlık fazı hemen hemen yok denecek miktardadır. Katkısız $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_2Cu_3O_{12}$ örneğinin farklı sinterleme sürelerine ait XRD difraktogramının toplu gösterimi şekil 5.2'de verilmiştir. Buradan da anlaşılacağı üzere, örneklerin fazları arasında aşırı derecede göze çarpan farklılıklar yoktur. Önemli bir noktada $2\Theta = 30^\circ$ civarındaki cam yapıyı işaret eden geniş pikin sinterleme işlemleri sonucunda kristal yapıya dönüşmüş olmasıdır. Sm katkılı, $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{1.97}Sm_{0.03}Cu_3O_{12}$ kompozisyonunda ise durum oldukça farklıdır. Tüm sinterleme sürelerinde hemen hemen tamamıyla düşük sıcaklık fazı sisteme hakim olup yer yer bol miktarda safsızlık fazlarıda görülmüştür. Sinterleme süresinin artmasıyla bu safsızlık fazları azalmaya başlamış olsa da, sistem tam anlamıyla bir düşük faz yapısındadır. Sonuç olarak, XRD analizi sonucuna bakılarak Sm katkısıyla birlikte yüksek sıcaklık fazından (2223) düşük sıcaklık fazına (2212) doğru bir geçişin var olduğu söylenebilir.



Şekil 5.2 Katkısız $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_2Cu_3O_{12}$ kompozisyonuna ait 120, 170 ve 220 sinterleme sürelerine sahip malzemelerin XRD grafikleri



Şekil 5.3 Katkılı $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{1.97}Sm_{0.03}Cu_3O_{12}$ kompozisyonuna ait 120, 170 ve 220 sinterleme sürelerine sahip malzemelerin XRD grafikleri

5.1.4. D.C. Magnetik Ölçüm Sonuçları

Bu kapsamda, $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{1.97}Sm_{0.03}Cu_3O_{12}$ kompozisyonunda hazırlanan bileşiğin 8, 15, 30, 45, 60 ve 75 °K sıcaklıklarda yapılan magnetik ölçümlerinde uygulanan magnetik alan 0-4000 Oe'tir. Bu ölçümlerin sonucunda uygulanan magnetik alan ile $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{1.97}Sm_{0.03}Cu_3O_{12}$ numunesine ait Mıknatıslanma, dM/dH ve Histeresiz eğrilerinin davranışlarının nasıl değiştiğine dair detaylı bilgiler elde edilmiştir.

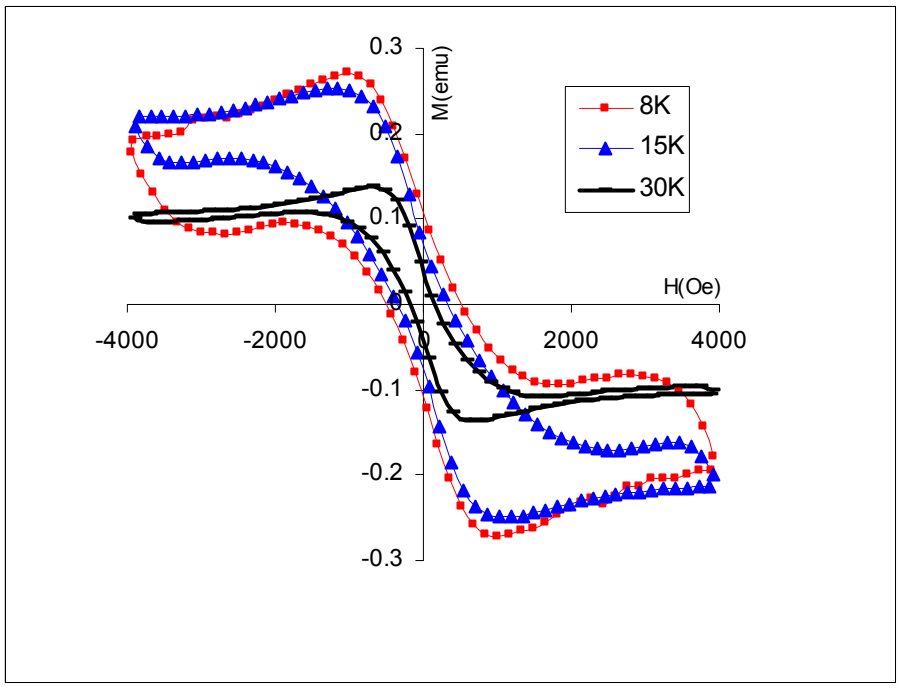
M-H eğrilerinden görüldüğü gibi, kritik alan H_c değerinden sonra, magnetik alan artmaya devam etmesine rağmen süperiletkenliğin hala devam ettiği bunun yanı sıra $H>H_c$ durumunda sıcaklığın artmasıyla diamagnetizm etkisinin azalmakta olduğu anlaşılır. M-H eğrisi yüksek sıcaklık değerleri 60 °K ve 75 °K'de geniş bir düzlüğe sahipken, 8 °K, 15 °K, 30 °K ve 45 °K gibi daha düşük sıcaklık değerlerinde H_c değerleri 1200 Oe'ten 400 Oe değerlerine kadar değiştiğini gözlemlendi. Bunun yanı sıra T=75 °K sıcaklık değerinde, H_c değerinin çok küçük olduğu ve hatta sıfıra yaklaştığı görüldü. Elde edilen örneklerin M-H eğrisinin maksimum değerinin numunelerin tanecik sınırlarına, kristal yapı içerisindeki örgü kusurlarına kuvvetlice bağlı olduğu sonucu bulunmuştur.

M-H eğrilerine ait verilerden bilgisayar programı yardımıyla hesaplanarak elde edilen dinamik duygunluk, dM/dH, davranışı uygulanan magnetik alanın fonksiyonu olarak 8 °K, 15 °K, 30 °K, 45 °K, 60 °K ve 75 °K sıcaklıklar için incelendi. Eğrilerin karşılaştırılması sonucunda, artan sıcaklıkla eğrilerin eğiminde bir azalma olduğu gözlemlendi. Buradan da sıcaklığın artmasıyla süperiletkenlik hacminin azaldığı sonucuna varılmıştır. Ayrıca, H_c'nin altında dM/dH negatif olurken, $T>T_c$ durumunda örneğin dM/dH değeri pozitif olmakta ve bu da örneğin paramagnetik bir davranış sergilediğini göstermektedir. Artan magnetik alan ile birlikte dM/dH'taki azalma, örnek içindeki süperiletken bölgelerin azaldığını ve paramagnetik bölgelerin büyüdüğünü kanıtlamaktadır.

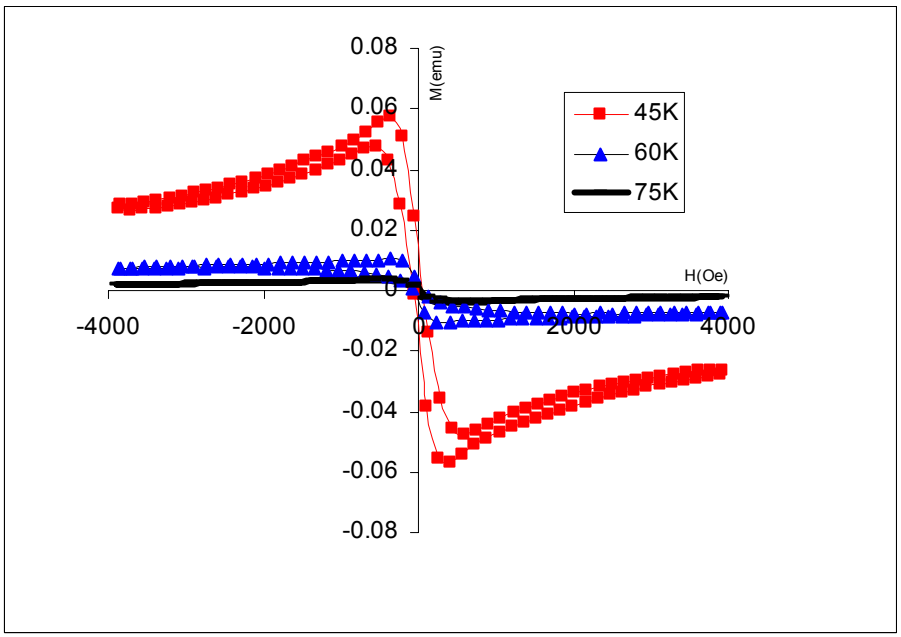
Sırasıyla, 8 °K, 15 °K, 30 °K, 45 °K, 60 °K ve 75 °K sıcaklık değerleri için 0-4000 Oe alanda histeresiz eğrileri sıfır alan soğutmalı olarak elde edildi. Açıkça

görüldü ki histeresiz eğrilerinin alan boyutları, artan sıcaklık değerleriyle birlikte azalmaktadır. Bunun yanı sıra 2000-4000 Oe arasında uygulanan H alanında M'nin alan bağımlılığının oldukça zayıf olduğu, bu durumun, örneğe paramagnetik davranış gösteren Sm katkısı yapılmasına rağmen 8, 15 ve 30 °K sıcaklık değerlerinde çok fazla baskın olmadığı da saptandı. Şekil 5.1.4.1a ve 1b'de altı farklı sıcaklık değerine ait histeresiz eğrilerinin boyutlarında göze çarpan bu farklılıkları görmek mümkündür. Şekillerden de açıkça görüldüğü gibi, H_c kritik alandan daha bir büyük H alanının uygulanması örneğin içine akı çizgilerinin girmesine neden olur ve bunun histeresiz eğrilerinin boyutlarında bir daralma meydana getirdiği sonucuna varıldı.

Bu tez kapsamında, kritik akım yoğunluğunu hesaplamak için Bean'ın kritik durum modelinden faydalanıldı. Bu modelde ΔM'in önemi büyüktür. Yapılan hesaplamalar sonucunda elde edilen verilerden çizilen eğriler gösterdi ki artan sıcaklık değeriyle birlikte kritik akım yoğunluğu J_c azalmaktadır ve $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{1.97}Sm_{0.03}Cu_3O_{12}$ sisteminin kritik akım yoğunluğu J_c değeri 8 °K ve 50 °K sıcaklık aralığında güçlü bir sıcaklık bağımlılığı göstermektedir. Ayrıca, bu değerler arasında J_c'nin değerinin neredeyse 10 kat kadar bir azalma gösterdiği bulundu. Bu durum, artan sıcaklıkla beraber, örneğin içerisindeki çivileme merkezi etkilerinin azaldığının bir sonucudur. 75 °K sıcaklık değerinden sonra ise J_c değeri 200 Acm^{-2} olarak görülmektedir. 50 °K'in altındaki sıcaklık değerlerinde kritik akım yoğunluğu J_c'nin, güçlü sıcaklık bağımlılığının sistemdeki akı hareketlerinin ısıl aktivitesiyle ilişkili olduğu düşünülmektedir. Sonuç olarak şunu söyleyebiliriz ki $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{1.97}Sm_{0.03}Cu_3O_{12}$ sistemi için akı çivilenmesi oldukça önemli bir etkendir. Bunun yanı sıra sıfır alandaki en yüksek kritik akım yoğunluğu J_c'nin değerlerinin 8 °K, 15 °K ve 30 °K için sırasıyla 6300 Acm^{-2} , 5500 Acm^{-2} ve 2800 Acm^{-2} olarak elde edildi. Şunu söyleyebiliriz ki kritik akım yoğunluğu J_c tamamıyla süperiletken bir malzeme içerisindeki kusurlar ile ilişkilidir ve yüksek J_c değeri malzemelerdeki yüksek akı çivilenmesinin varlığını göstermektedir. Buradan da sistemdeki çivileme etkisi düşük sıcaklıklarda daha güçlüdür sonucunu çıkarmak mümkündür.



Şekil 5.4a. $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{1.97}Sm_{0.03}Cu_3O_{12}$ süperiletken örneğine ait 8,15 ve 30 ˚K sıcaklıkta elde edilen histeresiz eğrisi



Şekil 5.4b. $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{1.97}Sm_{0.03}Cu_3O_{12}$ süperiletken örneğine ait 45, 60 ve 75 ˚K sıcaklıkta elde edilen histeresis eğrisi

5.1.5. $Bi_{1.7}Pb_{0.3-x}Gd_xSr_2Ca_3Cu_4O_{12}$ Örneğine Yapılan Gd Katkısının Sonuçları ve Sm Katkısıyla Karşılaştırılması

Beklendiği gibi Gd katkısının artmasıyla (2223) fazında azalma ve yalıtkan fazlarda artma gözlenmiştir. Sonuçlar göstermiştir ki Pb^{2+} yerine yapılan her Gd^{3+} katkısı hol konsantrasyonunun azalmasıyla (2223) fazında ve süperiletkenlik özelliklerinde azalma oluşmuştur.

$Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{2-x}RE_xCu_3O_{10+y}$ örneğine Sm^{3+} ve Gd^{3+}'nın Ca^{2+} yerine katkılanmasıyla hol konsantrasyonunun azalmasından dolayı süperiletkenlik özelliklerindeki azalma gözlenmiştir. Gd^{3+}'nın magnetik momenti (7.95 μ_B) Sm^{3+}'nın magnetik momentine (0.84 μ_H) göre daha büyük olmasından dolayı düşük sıcaklıklarda Sm ve Gd'nin magnetik etkileri kısmen farklıdır ve böylece süperiletkenlik özellikle Ca^{2+} yerine Gd^{3+} katkılanmasıyla Sm^{3+}'ye göre daha çok azalır.

5.2. Öneriler

Bu tez kapsamında yapılan çalışmada katı hal tepkime yöntemiyle üretilen $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{1.97}Sm_{0.03}Cu_3O_{12}$ süperiletken örneğine ait R-T, XRD, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), M-H (sıfır alan soğutmalı), histeresis, dM/dH ve kritik akım yoğunluğu analizleri detaylı bir şekilde yapılmıştır. R-T analizlerinde $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{1.97}Sm_{0.03}Cu_3O_{12}$ süperiletken örneğinin farklı sinterleme süreleri incelenmiş olup optimum sinterleme süresi belirlenmeye çalışılmıştır. D.C. magnetik ölçümleri kapsamında ise 8, 15,30, 45, 60 ve 75 $^\circ$K gibi farklı sıcaklıklarda M-H (sıfır alan soğutmalı), histeresis, dM/dH ölçümleri yapılmış, bu sıcaklıklarda elde edilen eğriler birbirleriyle kıyaslanmıştır. Ayrıca bu eğrilerden elde edilen verilerden teorik olarak kritik akım yoğunluğu hesaplamaları yapılmıştır. Yapılan bu doktora tez çalışmasının en büyük önemi, dünyanın her yerinde son yıllarda yüksek sıcaklık süperiletkenliği çalışan tüm araştırmacılar gibi bu tez kapsamında da magnetik özelliklerin incelenmiş olmasıdır. Bunun yanı sıra, paramagnetik özelliğe sahip olan Sm katkısının da $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{1.97}Sm_{0.03}Cu_3O_{12}$ süperiletken örneğinde ne gibi

değişiklere neden olduğunu araştırmak oldukça günceldir. Örnekler üzerinde yapılan çalışmalar tez süresi kapsamında yeterli olup daha sonraki dönemlerde yine $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{1.97}Sm_{0.03}Cu_3O_{12}$ süperiletken örneğine ait aşağıdaki analizlerin yapılması mümkündür.

- Bu çalışmada elde edilen $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{1.97}Sm_{0.03}Cu_3O_{12}$ süperiletken örneği katı hal tepkime yöntemiyle üretilmiş olup, bunun yerine eritme döküm yöntemi kullanılabilir. Bunun avantajı malzemeyi çubuk ya da fiber şeklinde üretme imkanımızın oluşmasını sağlamaktır. Ayrıca eritme döküm yöntemi, katı hal tepkime yöntemine göre homojen bir yapı elde edilmesi açısından da daha uygundur. Bizim bu yöntemi bu çalışma kapsamında kullanmamamızdaki en büyük etken ise kendi laboratuar imkanlarımızın şimdilik çubuk veya fiber numune üretmeye elverişli olmamasıdır.

- Çalışmamız esnasında imkanlar dahilinde, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizi yapılmıştır. Daha sonraki dönemlerde numunede oluşan kristal yapı hakkında daha ayrıntılı bilgi elde etmek için yüksek çözme gücüne sahip Geçirmeli Elektron Mikroskobu (TEM) analiz yapılabilir.

- Bu tez çalışması süresince analizini yapmış olduğumuz $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{1.97}Sm_{0.03}Cu_3O_{12}$ süperiletken numunemizin termal iletkenliği, Hall olayı yardımıyla taşıyıcı konsantrasyonu, sertlik ve genleşme ölçümleri gibi nicelikleri araştırılabilir. Ayrıca burada yapmış olduğumuz teorik kritik akım yoğunluğu hesaplamaları sonucunda elde etmiş olduğumuz eğrilerle kıyaslamak amacıyla deneysel kritik akım yoğunluğu ölçümlerini de yapmak mümkündür.

- $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{1.97}Sm_{0.03}Cu_3O_{12}$ süperiletken malzememize ait yapmış olduğumuz D.C. magnetik ölçümlerin yanı sıra A.C. magnetik ölçümleri de yapmak mümkündür. Bu sayede numunemizin harmonik duygunluk ölçümlerini de analiz etme imkanı bulunabilir. Özellikle farklı alanlarda ve frekanslarda yapılacak bu ölçümlerin oldukça ilginç sonuçlar vereceği kanısındayız.

- $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{1.97}Sm_{0.03}Cu_3O_{12}$ süperiletken numunesinin farklı gaz atmosferi altında yüksek basınçlarda sinterleme etkisi incelenebilir. Böylece numunemizin kristal yapısının oluşumu için optimum sinterleme süresi belirlenebilir.

- Çalışmamız esnasında katı hal tepkime yöntemi ile ürettiğimiz bulk $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{1.97}Sm_{0.03}Cu_3O_{12}$ süperiletken numunemizi farklı teknikler kullanarak teknolojide kullanılmaya elverişli ince ve kalın film üretimi gerçekleştirilebilir. Elde edilen bu numunenin A.C. ve D.C. magnetik ölçümleri yapılarak bulk olarak ürettiğimiz $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{1.97}Sm_{0.03}Cu_3O_{12}$ süperiletken numunemizin ölçüm sonuçlarıyla karşılaştırılabilir.

- $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{1.97}Sm_{0.03}Cu_3O_{12}$ süperiletken numunemiz çok kristalli bir yapıdadır. Süperiletken numuneler için tek kristal üretmek bizim laboratuar şartlarında mümkün olmamıştır. Eğer polikristal yerine tek kristal olarak $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{1.97}Sm_{0.03}Cu_3O_{12}$ süperiletken numunesi üretilme imkanı bulunursa D.C ve özellikle A.C. magnetik ölçümlerinin sonuçlarının oldukça ilginç ve bir o kadar da güzel olacağı kanısındayız.

Yüksek sıcaklık süperietkenlerinde ister faz dönüşümü isterse de iletim özelliklerini bu malzemelerde ki elektron-fonon etkileşimine ve fonon spektrumuna bağlı olduğu tespit edilmiştir. Bundan dolayıdır ki bu malzemelerin fonon spektrumlarının ve elektron-fonon etkileşmesinin incelenmesi zaruri bir ihtiyaçtır. Bundan dolayı ileri bir çalışma olarak fonon spektrumlarının belirlenmesi ve elektron-fonon etkileşim özelliklerinin ortaya çıkarılması ister teorik isterse de deneysel yöntemlerle incelenebilir.

KAYNAKLAR

ABMAN, H., GUNTER, A. VE STAINMANN, B.,1990, Germany.

ANDERSON, P.W. 1962, Phys. Rev. Lett.,9,309.

BAKER, R.C., HURNG W.M., 1990, Appl. Phys. Lett. 54,371.

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

BHORGAVA, A., ARUN, K., VARSHENYA, K., 1991 Matt. Letter, 11,313.

BLUNT, L., HOLLAND, D., 1990, Proc. Int. Conf. Edt. Germany.

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

CHAUDHARI, P., 1988, Phys. Rev. Lett., 60,1653.

CHEN, F. H., ve KOO, H. S., 1991. Appl. Phys. Lett., 59 (6), 637

CHONDA, B. VE DEY, T.K., 1996, Sol. State. Com. 97,719.

CLEM, J.R. and HEIN R.A. FRANCAVILLA and D.H. LIEBENBERG, 1992 MagnetIc SusceptIbIlIty of SupercontuctIvIty and Other SpIn Systems. PlenIm, New York.

CLEM, J.R.,1988 PhysIca C, 153,50.

DRAKE, C. F., ve SCANLAN, I. F., 1970. J. Non-Cryst. SolIds, 4, 234

EISBERG, R. ve RESNICK, R., 1974. John WIley and Sons

ENDO, U., KOYAMA, S., 1989, IbId 27,L1476.

FARBICATORE, P., PRIANO, C., 1994, Phys. Rev. B. 50,3189

GADALLA, A. M. M., 1963. Trans. Br. Ceram. Soc. 62. 45

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

GIBBS, J. W., 1928. Collected Works, Vol. I Longmans Green and Co. New York

GOLDFARB, R.B. 1987. IEEE. Trans. Mag. 21, 332.

GOLDFARB, R.B. CLARK, A.F., 1958, IEEE Trans. Magn., 21,232.

GÖMÖRY, F. VE LOBOTKA, L., 1988, DetermInatIon of ShIeldIng Current DensIty In Bulk CylIndrIcal Samples of HIgh-Tc Superconductors From ac susceptIbIlIty Measurements. SolId State Commun. 66,645.

GREEN, J. M., 1990. J. Appl. Phys. 67 (1), 379

GUPTA, R. P., 1990. PhysIca C, 171

HARSANYI, G., LIN Y. VE ONES, W.K., 1996 Abstract Book of 5th

world Congress on superconductIvIty P123
HEIN, R. A., 1986. PhysIcal RevIew B 33
HERMANN, H., 1972. TreatIse on Mat. ScIence and Tech., AcademIc Press, New York
HOLESINGER, T. G., 1992. J. Mater. Res. 7
ISHIDA, T. VE GOLDFARB, R.B., 1990, Fundamental and HarmonIc SusceptIbIlItIes of YBCO. Phys. Rev. B, 41,8937.
ISHIDA, T. VE MAZAKI, 1982, Phys. Lett. 87A,373
ISHIDA, T. VE MAZAKI, H., 1982, Phys. Letters, 87A,373.
ISHIDA, T., ve MAZAKI, H., 1987. Jap. Jour. ApplIed Phys. 26, 8
JI, L., SOHN, R.H., 1990, Yakısı, Phys. Rev. B.40,10916.
JOSEPHSON, B. D., 1962. Phys. Letters, 1251
KAMIYA, K., ve OKASAKA, K., 1992. J. Am. Ceram. Soc., 75, 477
KANAI, T., KAMO, T. VE MATSUTA S., 1989 Jpn. J. of Appl. Phys. L2188.
KIM, C. J., 1992. Fund. PropertIes and Novel MaterIals ProcessIng, s. 169, 333
KOKINA, M., BORJESSON L., 1989, PhysIca C 162,931
KOMATSU, T., ve NAKAKURA, M., 1993. J. Non-Cryst. SolIds,
KOMATSU, T., ve SATO, R., 1993. J. Am. Ceram. Soc. 76, 2795
KOMIYA, K., TANIMATO K. VE YOKO T., 1987, J. Matt. ScIence 22,937.
KORDAS, G., WEEKS, R.A. VE ARFSTEN N. 1987, Apll. ScIence 57,3812.
KU, H. C., ve YANG, H. D., 1987. MRS AnachIm Symp. 177
KUMAKURA, H., ve UEAHARA, M., 1987. Appl. Phys. Lett. 51, 1557
LARBALESTIER, D.C., DAEUMLING, M., 1987, J. App. Phys., 62, No:8, 3308.
LEE, C.Y. VE KAO, Y.H. 1993, PhysIca C, 217,297
LEE, W. H., 1992. ProceedIngs of XVI. InternatIonal Congress on Glass, Madrid, Vol. 4, s. 169, 1992. J. Am. Ceram. Soc. 75, 1658
LIKHAREV, K.K., 1979, Rev. Mod. Phys., 51,101.
LOFLAND, S., HUANG, M.X. 1992, PhysIca C. 203,271
MAEDA, A., ve MASE, M., 1990. Phys. Rev. B 41, 6418
MAEDA, H., ve TANAKA, Y., 1988. Jpn. J. Appl. Phys. Lett. 4, L209
MATUSITA, K., ve MACKENZIE, D. J., 1979. J. Non-Cryst. SolIds, 30, 285

MC MILLAN, P. W., 1979. Glass-CeramIcs, AcademIc Pres, New York

MEI, Y., ve GREEN, S. M., 1988. Appl. Phys. 64 (12), 6795

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

MELVIELLE, W., OCHSENFELD, R. 1933. SuperconductIvIty. NatuwIs.,21.

MORRIS, D. E., ve HULTGREN C. T., 1989. Phys. Rev. B 39

MURAKAMI, M., 1992. Super. ScI. Teach., 5,185.

NAKAGAWA, Z., ve MARIKAWA, H., 1989. NIppon Kagaku kaIshI, 110, 285

NICOLA, M., GOLDFARB, R.B. 1989, Phys. Rev. B, 39,6615.

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

POLONKA, J., XU M., GOLGMAN, A.I. 1992, sc. ScIence Tech. 5,157.

QUIN, M.J. VE YAO, X.X. 1997, PhysIca C, 282,2229

RABOUTOU, A., 1980, Phys. Rev. Lett., 45,1035.

ROSE INNES, A. C., 1978. IntroductIon to SuperconductIvIty, Oxford

SARKAR, A. K., ve MAARTENSE, P., 1990. PhysIca C 168. 591

SATO, R., ve KOMATSU, T., 1993. J. Non-Cryst. SolIds, 152, 150, 1993. Non-CrystallIne SolIds, 152 , 1995. J. Non-Cryst. SolIds, 181, 64

SHATZ, S., SHAVLOV, A., 1993, Phys. Rev. B.48,13871.

SHINDE, S., MORRIL,J., GOLAND, D., 1990, Phys. Rev. B.41,8838.

SIEBURGER, R., ve MULLER, P., 1991. PhysIca C 181. 335

SUBRAMANIAN, M. A., 1988. PhysIca C, 153, 608

TAKACS, S., VE GÖMÖRY, F., 1989, PhysIca C. 168,585

TAKEI, H., ve KOIKE, M., 1989. Jpn. J. Appl. Phys., 28 L 1193

TARASCON, M. J., ve LE PAGE, Y., 1988. Phys. Rev. B 37, 1988. Phys. Rev. B 38

TATSUMISAGO, M., ve ANGELL, C. A., 1989. Appl. Phyd. Lett. 54, 2268, 110, 2085, 1989. Appl. Phys. Lett. 55 (6) 600

TILLEY, D.R. VE TILLEY, J., 1986, SuperfluIdIty and superconductIvIty, Adam HIlger, BIrIstal.

TRISCANE, G., ve GENOUD, J. Y., 1991. PhysIca C 176, 247

TURNBULL, D., 1952. Industr. Eng. Chem, 44, 1292

VONNEGUT, B., 1947. J. Aply. Phys., 18, 593

WANG, M., ve XIONG, G., 1993. PhysIca C 210, 413

WONG-NG, W., ve CHIANG, C. K., 1990. Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 169, 123, 1992. Ceram. Bull., 1261

WONG-NG, W., ve FREIMAN, S. W., 1997. SuperconductIng Glass-SeramIc BI-Sr-Ca-Cu-O, World ScIentIfIc

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

XENIKOS, D.G. VE LEMBERGER, T.R. 1990, NonlInear MagnetIzatIon of Y-Ba-Cu-O Crystals. Phys. Rev. 41,869.

YAKINCI, M.E. 1996, J. of Low Temp. Phys. 105,1535.

YAKINCI, M.E., AKSOY, I., 1996, J. of Matt ScIence 31,2865.

ZACHARIASEN, W. H., 1932. J. Am. Ceram. Soc. 54, 3841

ZEHENG, H., HU Y. VE MACKENZIE J.D., 1989., Apply. Phys. Letter. 55, 1255.

ZHENG, H. VE MACKENZIE, J.D., 1990, J. of Non-Crys. SelIds. 113,31.

ZHENG, H., 1991. Phys. Rev. B 43, 3048

ZHENG, H., ve COLBY, M. W., 1991. J. Non-Cryst. SolIds, 127, 143

ZHENG, H., ve XU, R., 1989. J. Matter. Res. 4. 911

ZHU, W., 1991. Matt. Lett., 12, 191

ÖZGEÇMİŞ

Üniversite eğitimine 1990-1991 yılları arasında Gaziantep Ünivesitesi Yabancı Diller Eğitim Merkezi İngilizce bölümünde Hazırlık eğitimini alarak başladı. 1991-1995 yılları arasında, o dönemde Orta Doğu Teknik Üniversitesi'ne bağlı olarak kurulmuş olan, Gaziantep Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fizik Mühendisliği Bölümünde lisans eğitimini tamamladı. 1996-1998 yılları arasında Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde Yüksek Lisansını Yüksek Sıcaklık Süperiletkenleri konusunda bir tez çalışması yaparak tamamladı. 1998 yılında Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak göreve başladı. 1999-2005 yılları arasında BSCCO Süperiletkenlerine Yapılan Katkıların Malzeme Üzerindeki Fiziksel ve Yapısal etkilerini araştıran Doktora Tez çalışmasını sürdürdü. Bu çalışmaları sırasında araştırma konusu kapsamında yurtdışındaki çeşitli dergilerde makaleleri yayınlandı. Üniversitelerde yardımcı ders kitabı olarak kullanılan iki adet Analiz kitabının yazarlarından birisidir. 2005 Temmuz ayında Doktora Tez çalışmasını tamamlayarak Fizik Anabilim Dalında Doktor ünvanını aldı. Çalışmalarını yoğun madde fiziği kapsamında malzemelerin magnetik özelliklerinin incelenmesi konusunda sürdürmektedir.