

**LFZ TEKNİĞİ İLE ÜRETİLEN KROM KATKILI
 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_y$ SÜPERİLETKENLERİNİN FİZİKSEL,
ELEKTRİKSEL VE MANYETİK ÖZELLİKLERİ**

DOKTORA TEZİ

ESEN GÜN

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**NANOTEKNOLOJİ VE İLERİ MALZEMELER
ANABİLİM DALI**

MERSİN

KASIM - 2017

**LFZ TEKNİĞİ İLE ÜRETİLEN KROM KATKILI
Bi₂Sr₂Ca₁Cu_{2-x}Cr_xO_y SÜPERİLETKENLERİNİN FİZİKSEL,
ELEKTRİKSEL VE MANYETİK ÖZELLİKLERİ**

DOKTORA TEZİ

ESEN GÜN

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**NANOTEKNOLOJİ VE İLERİ MALZEMELER
ANABİLİM DALI**

**Danışman
Doç. Dr. Berdan ÖZKURT**

**MERSİN
KASIM-2017**

ONAY

Esen GÜN tarafından Doç.Dr. Berdan ÖZKURT danışmanlığında "LFZ Tekniği İle Üretilen Krom Katkılı $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_y$ Süperiletkenlerinin Fiziksel, Elektriksel ve Manyetik Özellikleri" başlıklı çalışma aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından 03 Kasım 2017 tarihinde yapılan Tez Savunma Sınavı sonucunda oy birliği ile Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Görevi	Ünvanı, Adı ve Soyadı	İmza
Başkan	Doç. Dr. Berdan ÖZKURT	
Üye	Doç. Dr. Kasım OCAKOĞLU	
Üye	Doç. Dr. Uğur EŞME	
Üye	Doç. Dr. R. Güler YILDIRIM	
Üye	Doç. Dr. Fatih Mehmet EMEN	

Yukarıdaki Jüri kararı Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 01/12/2017 tarih ve 2017.46/1472 sayılı kararıyla onaylanmıştır.


Prof. Dr. Ayla ÇELİK
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Bu tezde kullanılan özgün bilgiler, şekil, tablo ve fotoğraflardan kaynak göstermeden alıntı yapmak 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunu hükümlerine tabidir.

ETİK BEYAN

Mersin Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim Yönetmeliğinde belirtilen kurallara uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada,

- Tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlâk kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- Atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak kullandığımı,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Bu tezin herhangi bir bölümünü Mersin Üniversitesi veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı,
- Tezin tüm telif haklarını Mersin Üniversitesi'ne devrettiğimi

beyan ederim.

ETHICAL DECLARATION

This thesis is prepared in accordance with the rules specified in Mersin University Graduate Education Regulation and I declare to comply with the following conditions:

- I have obtained all the information and the documents of the thesis in accordance with the academic rules.
- I presented all the visual, auditory and written informations and results in accordance with scientific ethics.
- I refer in accordance with the norms of scientific works about the case of exploitation of others' works.
- I used all of the referred works as the references.
- I did not do any tampering in the used data.
- I did not present any part of this thesis as an another thesis at Mersin University or another university.
- I transfer all copyrights of this thesis to the Mersin University.

3 Kasım 2017 / 3 November 2017



İmza / Signature

Esen Gün

ÖZET

LFZ TEKNİĞİ İLE ÜRETİLEN KROM KATKILI $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_y$ SÜPERİLETKENLERİNİN FİZİKSEL, ELEKTRİKSEL VE MANYETİK ÖZELLİKLERİ

Bu çalışmada; LFZ (laser floating zone) yöntemi ile hazırlanan Cr katkılı $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_y$ süperiletkenin fiziksel, elektriksel ve manyetik özellikleri araştırıldı. Farklı oranlarda ($x=0.0, 0.05, 0.1$ ve 0.25) katkılama ile dört farklı örnek hazırlandı ve krom katkısının süperiletkenlik özelliklerine etkisi belirlendi.

Üretilen örneklerin fiziksel özellikleri, X ışını kırınımı (XRD) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ölçümleri ile incelendi. XRD sonuçlarında, tüm malzemelerde genellikle aynı fazlar görülmüş ve ana faz olarak Bi-2212 fazı açığa çıkmıştır. Cr içeren herhangi bir safsızlık fazı belirlenmemiş olup Bi-2212 kristal faz yapısına katıldığını göstermektedir. SEM görüntülerinde artan Cr katkılama ile farklı renk dağılımları izlenmiştir. Bu renklenmeler bazı safsızlık fazları olduğunu ve taneler arasındaki bağlantının azaldığını işaret etmiştir.

Hazırlanan örneklerin kritik sıcaklık, süperiletken karakterizasyonu ve elektriksel özellikleri DC direnç ölçümleri kullanılarak gözlemlenmiştir. Elde edilen DC ölçümlerine göre; 0.25 Cr katkılı malzemenin süperiletken olmadığı ve $x=0.05$ Cr katkılı malzemenin $T_c(\text{onset})$ ve $T_c(\text{offset})$ değerlerinde artış gösterdiği, gözlenmiştir.

Manyetik özellikler M-H ölçümleri ile belirlenmiştir. M-H ölçümlerinden elde edilen manyetik histerezis eğrileri tüm Cr katkılı örneklerde oldukça benzerdir. Bi-2212 fazının fazla olması nedeni ile 0.05 Cr katkılı örnek katkısız olandan daha geniş alana sahiptir. 10 K deki histerezis döngülerinden Bean's model kullanılarak hesaplandı en yüksek kritik akım yoğunluğu 0.05 Cr katkılı örneğin sahip olduğu görüldü.

Elde edilen tüm sonuçlara göre, Cr'un manyetik yapısı ve hole konsantrasyonundaki değişim nedeni ile düşük oranda Cr katkısı Bi-2212 süperiletkenin özelliklerini olumlu etkilemiştir.

Anahtar Kelimeler: Bi-2212, XRD, SEM, Manyetik Histerezis

Danışman: Doç. Dr. Berdan ÖZKURT, Mersin Üniversitesi, Nanoteknoloji ve İleri Malzemeler Ana Bilim Dalı

ABSTRACT

PHYSICAL, ELECTRICAL AND MAGNETIC PROPERTIES OF CROM DOPED $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_y$ SUPERCONDUCTORS PREPARED BY LASER FLOATING ZONE TECHNIQUE

In this study; the physical, electrical and magnetic properties of Cr-doped $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_y$ superconductor prepared by LFZ (laser floating zone) technique were investigated. Four different samples were prepared by doping at different ratios ($x = 0.0, 0.05, 0.1$, and 0.25) and the effect of the chromium doping on the superconductivity properties was determined.

Physical properties of fabricated samples were examined by X-ray diffraction (XRD) technique and scanning electron microscopy (SEM) measurements. In XRD results, generally the same phases were seen in all materials and the Bi-2212 as main phases was revealed. That no pure impurity phase containing Cr was determined indicates that Cr incorporated in crystal structure of Bi-2212. Different color distributions were observed by increasing Cr doping in SEM images. These colorings point out the fact that there is some impurity and the link between the particales is decreasing.

The critical temperature, superconductor characterization, and electrical properties of prepared samples were observed by using DC resistivity measurements. According to the DC measurement obtained; it was observed that 0.25 Cr doped sample is not superconducting and that T_c (onset) and T_c (offset) values of 0.05 Cr doped sample showed an increase.

Magnetic properties have been determined with M-H measurements. Magnetic hysteresis curves obtained by M-H measurements are quite similar in all Cr-doped samples. 0.05 Cr doped sample seems to possess larger loop area than the undoped ones, probably due to their higher Bi-2212 phase. The J_c values for all samples were calculated from the hysteresis loops at 10 K, using the Bean's model, which shows that 0.05 Cr doped sample have the highest critical current.

According to all the results obtained, low Cr doping affected positively the superconducting properties of Bi-2212 because of the change in the hole concentration and the magnetic nature of Cr.

Keywords: BSCCO, XRD, Resistivity, magnetic hysteresis loop

Advisor: Assoc. Prof. Berdan ÖZKURT, University of Mersin, Department of Nanotechnology and Advanced Materials

TEŞEKKÜR

Doktora çalışmalarım sürecinde; araştırmalarımın her aşamasında bilgi ve yardımlarını esirgemeyen, çalışmalarımı yönlendiren, fikirleri ve önerileri ile yetişmemi sağlayan değerli hocam ve danışmanım Doç. Dr. Berdan ÖZKURT'a teşekkür ederim.

Tez çalışma sürecimde; örnek malzemelerimizi hazırlarken laboratuvarını kullandıran İspanya Zaragoza Üniversitesi Malzeme Mühendisliği bölümünden Prof. Dr. Andres SOTELO'ya teşekkür ederim.

Tez İzleme Komitesi üyelerinden Doç. Dr. Uğur EŞME ve Doç. Dr. Kasım OCAKOĞLU hocalarıma katkıları ve yönlendirmelerinden dolayı teşekkür ederim.

Doktora eğitimi sürecine beraber başladığım Emine YALAZ arkadaşşıma, çalışma grubu arkadaşım M. Ersin AYTEKİN'e teşekkür ederim.

Hayatımda her zaman destek, ilgi ve sevgisini esirgemeyen annem Leyla GÜN, desteğini hala hisettiğimiz rahmetli babam Kazım GÜN, bana hep destek olan ablam E. Derya NESANIR, kardeşim M. Miray ERDENİZ'e teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışması Mersin Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi (BAP) tarafından 2017-1-TP3-2176 no'lu proje kapsamında desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇ KAPAK	i
ONAY	ii
ETİK BEYAN	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
TABLolar DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
KISALTMALAR ve SİMGELER	xii
1. GİRİŞ	1
1.1. Süperiletkenlikte Kuramsal Temeller	7
1.1.1. Sıfır Direnç	7
1.1.2. Kritik Manyetik Alan	8
1.1.3. Kritik Akım Yoğunluğu	9
1.1.4. Cooper Çiftleri	11
1.1.5. Meissner-Ochsenfeld Etkisi	12
1.1.6. Josephson etkisi	14
1.1.7. Nüfuz Derinliği	15
1.1.8. Koherens Uzunluğu	17
1.1.9. I. ve II. Tip Süperiletkenlik	18
1.2. Süperiletkenlikte Teorik Yaklaşımlar	21
1.2.1. London Teorisi	21
1.2.2. Ginzburg Landau Teorisi	21
1.2.3. BCS Teorisi	22
1.2.4. İzotop Etkisi	23
1.3. Süperiletken Malzemeler	24
1.3.1. Element Halindeki Süperiletken Malzemeler	24
1.3.2. İkili alaşım ve Bileşik Halindeki Süperiletken Malzemeler	25
1.3.3. Organik Süperiletken Malzemeleri	25
1.3.4. Yüksek Sıcaklık Süperiletken Malzemeleri	26
1.3.4.1. $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ Süperiletkeni	27
1.3.4.2. YBCO Süperiletkeni	28
1.3.4.3. TBCCO Süperiletkeni	30
1.3.4.4. HgBaCaCuO Süperiletkeni	31
1.3.4.5. BSCCO Süperiletkeni	32
1.3.4.5.1. BSCCO Süperiletkeninin Fazları	33
1.3.4.5.2. BSCCO Süperiletkeninin Teknolojik Uygulamaları	35
1.3.5. Fe-As Tabanlı Süperiletken Malzemeleri	36
1.3.6. MgB_2 Süperiletken Malzemeleri	38
1.3.7. Süperiletken Malzemelerin Teknolojideki Kullanım Alanları	39
2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI	41
2.1. BSCCO Süperiletken Malzeme İçerisine Element Katkılama Çalışmaları	41
2.1.1. BSCCO Süperiletken Malzeme İçerisine Normal Boyutta Element Katkılama Çalışmaları	41
2.1.2. BSCCO Süperiletken Malzeme İçerisine Nanoboyutta Element Katkılama Çalışmaları	45
2.2. BSCCO Süperiletken Malzemesinin Üretiminde Kullanılan Farklı Yöntem Çalışmaları	48
2.2.1. LFZ Yöntemi İle Hazırlanan BSCCO Süperiletken Malzeme Çalışmaları	48

	Sayfa
2.2.2. Katıhal Tepkime Yöntemi İle Hazırlanan BSCCO Süperiletken Malzeme Çalışmaları	51
3. MATERYAL ve YÖNTEM	57
3.1. Giriş	57
3.2. LFZ (Laser Floatting Zone)Yöntemi	58
3.3. Polietilenimin Yöntemi	60
3.4. Malzemelerin Hazırlanışı	62
3.4.1. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_y$ ($x=0.0,0.05,0.1$ ve 0.25) Malzemelerinin Hazırlanması	62
3.4.2. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_y$ ($x=0.0,0.05,0.1$ ve 0.25) Malzemelerine PEI uygulaması	64
3.4.3. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_y$ ($x=0.0,0.05,0.1$ ve 0.25) Malzemelerinin Kalsinasyonu	65
3.4.4. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_y$ ($x=0.0,0.05,0.1$ ve 0.25) Malzemelerinin Preslenmesi	65
3.4.5. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_y$ ($x=0.0,0.05,0.1$ ve 0.25) Malzemelerine LFZ Yöntemi Uygulaması	65
3.4.6. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_y$ ($x=0.0,0.05,0.1$ ve 0.25) Malzemelerinin Sinterlenmesi	66
3.5. Deneysel Ölçümler	66
3.5.1. X-Işını Difraksiyonu (XRD) Ölçümü	67
3.5.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Ölçümü	68
3.5.3. Elektriksel Direnç (R-T) Ölçümü	70
3.5.4. Manyetik (M-H) Ölçümü	70
3.5.5. Kritik Akım Yoğunluğu (J_c) Belirlenmesi	71
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	73
4.1. Giriş	73
4.2. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_y$ Malzemelerinin XRD Ölçüm Sonuçları	73
4.3. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_y$ Malzemelerinin SEM Ölçüm Sonuçları	77
4.4. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_y$ Malzemelerinin Elektriksel Direnç Ölçüm Sonuçları	81
4.5. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_y$ Malzemelerinin Manyetik (M-H) Ölçüm Sonuçları	88
4.6. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_y$ Malzemelerinin Kritik Akım Yoğunluğu (J_c) Hesaplamaları	93
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	97
5.1. Sonuçlar	97
5.2. Öneriler	98
KAYNAKLAR	100
ÖZGEÇMİŞ	106

TABLolar DİZİNİ

	Sayfa
Tablo 1.1. Bazı süperiletken elementlerin kritik sıcaklıkları ve kritik manyetik alan değerleri	24
Tablo 1.2. Bazı süperiletken alaşımlar ve bileşiklerin kritik sıcaklıkları ve kritik manyetik alan değerleri	25
Tablo 1.3. Bazı yüksek sıcaklık süperiletkenlerin, kritik sıcaklık değeri, kristal yapısı, bakır oksit düzlem sayısı	26
Tablo 1.4. Bi-2201, Bi-2212 ve Bi-2223 fazlarının kritik sıcaklık değerleri	32
Tablo 3.1. Malzemeleri oluşturan başlangıç bileşiklerin saflık dereceleri ve atom ağırlıkları	63
Tablo 3.2. Malzemeleri oluşturan elementlerin iyonik yarıçap değerleri	64
Tablo 4.1. Üretilen tüm örneklerin Bi-2212 fazına ait örgü parametreleri	76
Tablo 4.2. A, B, C ve D örneklerinin $T_c(\text{onset})$ ve $T_c(\text{offset})$ değerleri	88

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 1.1.(a). Normal iletkenlik durumunda manyetik alan çizgileri (b) Süperiletkenlik durumunda manyetik alan çizgileri	2
Şekil 1.2. Süperiletken disk malzemede manyetik akı çizgilerinin oluşturduğu çivileme merkezleri (pinning centre)	2
Şekil 1.3. Cıvanın sıcaklık-direnç grafiği.	4
Şekil 1.4. Kalay ve gümüş elementinin (0-20K) sıcaklığa karşı öz direnç değerleri	5
Şekil 1. 5. Süperiletken malzemelerin tarihsel gelişimi	6
Şekil 1.6. Süperiletken olmayan metal ve süperiletken malzemelerin direncinin sıcaklığa göre değişimi	7
Şekil 1.7. Kritik manyetik alanın kritik sıcaklık ile değişimi	9
Şekil 1.8. J_c ve Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak Süperiletken ve Normal Durumun Bölgeleri	10
Şekil 1.9. İki elektron arasındaki örgü bozulmasından dolayı oluşan çekici etkileşme	11
Şekil 1.10. Elektron-fonon etkileşimiyle Cooper çiftlerinin oluşumu ve örgü atomlarıda oluşan etki	12
Şekil 1.11. (a) Sıfır değerindeki manyetik alanda soğutulan iletken (b) Manyetik alan içerisinde soğutulan iletken (c) Sıfır alan değerinde soğutulan süperiletken (d) Manyetik alan içerisinde soğutulan süperiletken	14
Şekil 1.12. İnce bir yalıtkan tabakayla ayrılmış iki süperiletkenin oluşturduğu eklem	15
Şekil 1.13. Yarı sonsuz bir I. tip süperiletken içerisinde manyetik alanının numune yüzeyinden itibaren uzaklıkla değişimi	16
Şekil 1.14. (a) I. Tip süperiletkenlerde mıknatıslanmanın uygulanan manyetik alanla değişimi (b) I. Tip süperiletkenlerde manyetik alanın sıcaklıkla değişimi	18
Şekil 1.15. (a) II. Tip süperiletkenlerde mıknatıslanmanın uygulanan manyetik alanla değişimi (b) II. Tip süperiletkenlerde manyetik alanın sıcaklıkla değişimi	19
Şekil 1.16. I. ve II. tip süperiletkenlerin manyetik alan içindeki davranışları	20
Şekil 1.17 (a). I. tip süperiletkenlerde termodinamik bakımdan ara-yüzeydeki enerjinin değişimi (b). II. tip süperiletkenlerde termodinamik bakımdan ara-yüzeydeki enerjinin değişimi	20
Şekil 1.18. Cooper çifti şematik gösterimi	23
Şekil 1.19. Organik süper iletkenlerde yapı taşları olarak kullanılan seçilmiş donör moleküller ve iletkenler	26
Şekil 1.20. $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ 'nın kristal yapısı ve örgü parametreleri	27
Şekil 1.21. YBCO yapısının faz diyagramı	29
Şekil 1.22. (a) YBCO Ortorombik yapısı, (b) YBCO Tetragonal yapısı	30
Şekil 1.23 $TlBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+3}$ ($n=1,2,3$) sisteminin kristal yapıları	31
Şekil 1.24. (a) Hg-1201 ve (b) Hg-1223 süperiletkenlerin kristal yapısı	32
Şekil 1.25. BSCCO süperiletken sistemine ait (a) Bi-2201, (b) Bi-2212 ve (c) Bi-2223 fazlarının kristal yapısı	34
Şekil 1.26. $LaO_{1-x}F_xFeAs$ bileşiğinin kristal yapısı	37
Şekil 1.27. MgB_2 süperiletkeni	38
Şekil 3.1. LFZ (Lazer Floating Zone) Uygulaması	59
Şekil 3.2. Polietilenimin (PEI) yapısı	61
Şekil 3.3. Polietilenimin (PEI) yönteminin uygulanışı	61
Şekil 3.4. $Bi_2Sr_2Ca_1Cu_{2-x}Cr_xO_y$ malzemelerinin LFZ uygulaması ile hazırlanışı	62
Şekil 3.5. LFZ (Lazer Floating Zone) yönteminde, büyütme ve taneciklenme kısımları	66
Şekil 3.6. X-ışınlarının bir düzlemden yansımaları	67
Şekil 3.7. XRD cihazı şematik gösterimi	68
Şekil 3.9. Taramalı Elektron Mikroskopunun (SEM) şematik yapısı	69
Şekil 3.10. Manyetik duygunculuk ölçüm cihazı	71
Şekil 4.1. Tüm örneklerin XRD grafiği	73

	Sayfa
Şekil 4.2. A (katkısız) BSCCO örneğine ait XRD grafiği	74
Şekil 4.3. B örneğinin ($x=0.05$ katkılı) XRD grafiği	75
Şekil 4.4. C örneğinin ($x=0.1$ katkılı) XRD grafiği	75
Şekil 4.5. D örneğinin ($x=0.25$ katkılı) XRD grafiği	76
Şekil 4.6. Tüm örneklerle ait SEM fotoğrafları	77
Şekil 4.7. A (katkısız) BSCCO örneğine ait SEM fotoğrafı	78
Şekil 4.8. B örneğinin ($x=0.05$ katkılı) SEM fotoğrafı	79
Şekil 4.9. C örneğinin ($x=0.1$ katkılı) SEM fotoğrafı	80
Şekil 4.10. D örneğinin ($x=0.25$ katkılı) SEM fotoğrafı	80
Şekil 4.11. Tüm örneklerin öz direnç-sıcaklık eğrisi	82
Şekil 4.12. A, B, C örnekleri direnç-sıcaklık eğrisi	83
Şekil 4.13. A (katkısız) BSCCO örneğine ait direnç-sıcaklık eğrisi	84
Şekil 4.14. B örneğinin ($x=0.05$ katkılı) öz direnç-sıcaklık eğrisi	85
Şekil 4.15. C örneğinin ($x=0.1$ katkılı) öz direnç-sıcaklık eğrisi	86
Şekil 4.16. D örneğinin ($x=0.25$ katkılı) öz direnç-sıcaklık eğrisi	87
Şekil 4.17. Tüm örneklerin 10 K sıcaklıkta manyetik histerezis eğrileri	90
Şekil 4.18. A (katkısız) örneği için 10 K sıcaklıkta manyetik histerezis eğrileri	91
Şekil 4.19. B, C ve D (katkılı) örnekleri için 10 K sıcaklıkta manyetik histerezis eğrileri	92
Şekil 4.20. A, B, C ve D örnekleri için manyetik alana bağımlı kritik akım yoğunluğu değerleri	96

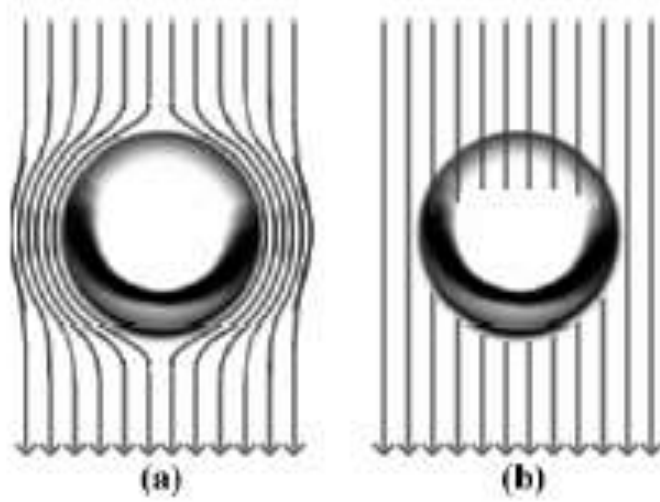
KISALTMALAR ve SİMGELER

Kısaltma/Simgesi	Tanım
T_c	Süperiletkenlik geçiş sıcaklığı değeri
$T_c(\text{onset})$	Onset geçiş sıcaklığı değeri
$T_c(\text{offset})$	Offset geçiş sıcaklığı değeri
ΔT_c	Onset ve offset geçiş sıcaklığı farkı
Φ_0	Akı Kuantumu
H_c	Kritik manyetik alan değeri
H_{c1}	II. tip süperiletkenler için 1. kritik manyetik alan değeri
H_{c2}	II. tip süperiletkenler için 2. kritik manyetik alan değeri
J_c	Kritik akım yoğunluğu değeri
F_p	Perçinleme Kuvveti
F_L	Lorentz Kuvveti
λ_L	Manyetik Alanın Malzeme İçerisine Sızma Derinliği
ξ	Koherens uzunluğu
B	Manyetik alan
H	Malzemeye uygulanan dış manyetik alan şiddeti
M	Manyetizasyon değeri
λ	Dalga boyu
K	Kelvin sıcaklık değeri
T	Sıcaklık
κ	Ginzburg-Landau Parametresi
R	Direnç
H_v	Vickers sertlik değeri
d	Silindirik örneğin çapı
ϕ_0	Akı Kuantumu
e	Elektronun Yüğü
n_s	Süperelektron sayısı
YBCO	Y-Ba-Cu-O
HBCCO	Hg-Ba-Ca-Cu-O
BSCCO	Bi-Sr-Ca-Cu-O
TBCCO	Tl-Ba-Ca-Cu-O
XRD	X-ray Kırınım (X-ray diffraction)
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscopy)Düzenleyici
LFZ	Lazerli Yüzen Hareketli Bölge Tekniğı
EALFZ	Elektrik Yardımı ile Lazerli Yüzen Hareketli Bölge Tekniğı
BCS	Bardeen-Cooper-Schrieffer Teorisi

1. GİRİŞ

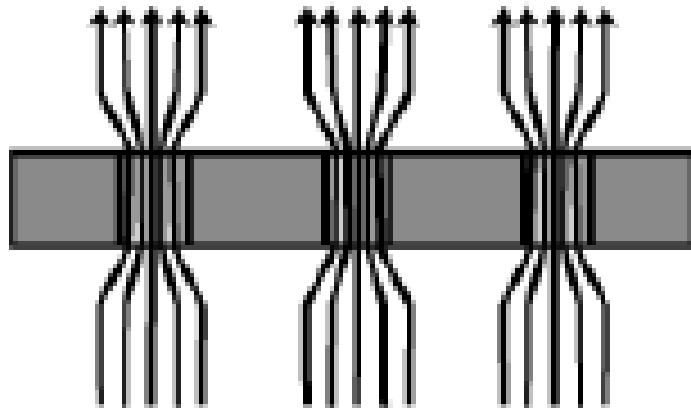
Soğutulduğunda belirli bir sıcaklık değeri altında sıfır direnç gösteren malzemeler süperiletkenlik durumuna sahiptirler. Malzemelerde direnç oluşumu elektriksel iletimi sağlayan elektronların saçılmaları ile meydana gelir. Bu saçılmalara sebep; ısı etkisi ile oluşan titreşimler (fonon oluşumları)[1], safsızlıklar, katkılar sonucunda atomların yer değiştirmesi, kristal örgü içinde fazla atom bulunması ya da olmaması gibi kusurlardır [2]. Metal ve yarıiletken malzemeler arasındaki fark, elektriksel iletkenliklerinin sıcaklıkla değişimidir. Metaller soğutulduklarında sahip olduğu öz dirençleri azalırken, yarıiletkenlerin ise öz dirençleri artar. Metallerin ve alaşımların soğutulduklarında, atomların titreşimleri azalır dolaylı olarak saçılan elektron sayısı azalır ve böylece malzemenin direnci azalmış olur. Süperiletken bir malzemede kritik geçiş sıcaklığına (T_c) doğru soğutulduğunda malzemenin sahip olduğu direnç değeri azalmaya başlar ve daha sonra kritik bir sıcaklıkta sıfır dirence ulaşır. Süperiletkenlik kavramı yaklaşık yüzyıldır bilinmektedir ve süperiletken malzeme geliştirme çalışmaları bilim insanları tarafından devam etmektedir; çünkü, süperiletken malzemeler, manyetik alan taşıma, yüksek miktarda akım taşıma, yüksek miktarda manyetik alan üretebilme ve akı kuantumlaması gibi özelliklere sahip olduğundan dolayı birçok teknolojik uygulamaya sahiptirler. Ayrıca günümüzde enerji kaynaklarının sınırlı olmasından dolayı artık enerjinin de daha tasarruflu kullanımı gerekmektedir ve süperiletken malzemelerde enerji iletimi kayıpsız olarak ilerlemeyi sağlayabileceğinden dolayı kullanım alanı daha da genişletilmelidir. Süperiletken malzeme elde etmede soğutucu gerektiği için zorlanılmıştır, yüksek sıcaklık süperiletkenlerin (HTS)'lerin bulunması ile malzemeyi soğutma, sıvı azotla yapılmaya başlanmıştır. Yapılan malzeme geliştirme çalışmalarında olumlu sonuçlar elde edilmiş ve süperiletkenliğe geçişte yüksek sıcaklıklar elde edilmiştir. Bununla beraber süperiletken malzemelerin uygulama alanları daha da artmıştır.

Soğutularak elde edilmiş bir süperiletken malzemenin en önemli özelliklerden birisi de Meissner etkisi olarak adlandırılan içerdeki manyetik akıyı dışarı doğru dışarlanmasıdır yani diyamanyetik özellik göstermesidir. Hem manyetik alan çizgileri artık malzeme içinde olmaması hem de elektriksel direncin sıfır olması nedeni ile malzeme içinde elektrik alanında sıfırlanır. Faraday kanuna göre de zamana bağlı olarak manyetik alandaki değişim sıfır olur ve manyetik akının değişmeyeceğini ifade eder. Şekil 1.1 de manyetik alandaki normal iletken ve süperiletken malzemelerdeki manyetik alan çizgilerinin davranışı görülmektedir. Bu manyetik alanın dışarlanması özelliği nedeni ile de süperiletken malzemelerin manyetik alan taşıma kapasiteleri artırılabilir.



Şekil 1.1. (a) Süperiletkenlik durumunda manyetik alan çizgileri, (b) Normal iletkenlik durumunda manyetik alan çizgileri [3].

Süperiletkenler dışardan uygulanan manyetik alanı tamamen dışarlar (diyamanyetiklik) yada manyetik akı kısmen çivileme merkezleri (pinning centre) içerisinde tutarlar. Süper iletken malzemede uygulanan manyetik alan ile meydana gelen çivileme merkezlerinin (pinning centre) oluşumu şekil 1.2 de verilmiştir. Alexei Alexeyevich Abrikosov süperiletken durumda olan malzemelerin dışardan uygulanan manyetik alana karşı verdikleri tepkilere göre de süperiletkenlerin ikiye ayrıldığını öngörmüş ve bunlar Tip1 ve Tip2 olarak adlandırılmıştır.



Şekil 1.2. Süperiletken disk malzemede manyetik akı çizgilerinin oluşturduğu çivileme merkezleri (pinning centre) [4].

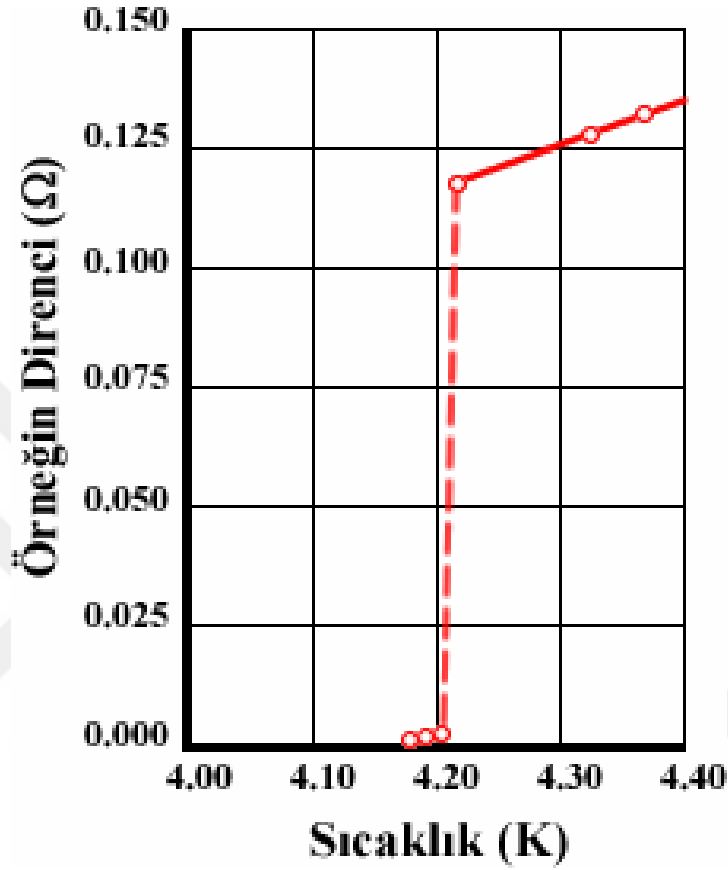
Manyetik alan çizgilerinin malzeme içindeki hareketi elektriksel dirence sebep olmaktadır. Malzemede çivileme merkezlerinin varlığı manyetik alan çizgilerinin hareketini engeller. Süperiletken malzeme içerisinde manyetik alan çizgilerinin hareketini engelleyen

çivileme (pinning yada perçinleme) merkezleri; malzemede bulunan boşluklar, kusurlar, tane sınırları ve malzemenin morfolojik yapısı gibi parametreler ile sağlanır. Bu parametreler de süperiletken özellikleri büyük ölçüde etkiler. Ayrıca çivileme (pinning yada perçinleme) merkezleri oluşturmak safsızlık ve kusurlar ile de mümkündür. Süperiletkenlik özelliklerini gelişiminde, safsızlık ve kusurlar elde etmek için malzeme içerisine metalik element katkılama çalışmaları yapılmaktadır. Bu katkılama ile beraber malzemenin saflığı bozulurken katkılama etkisi ile malzemenin kristallenme sıcaklığında etkilenebilmektedir. Böylece kristallenme sıcaklığı değişimi sonucunda akı geçişini kolaylaştıran ve iletkenliği artıran geniş ebatlı tanecikler oluşur ya da hol konsantasyonunda artış gözlemlenebilir. Yaygın olarak V, Ti, Ni, Na, Li, Yb, Co, Nd, Mo, Ag, Zr, Nb ve Pb gibi element katkılama ile yapılan çalışmalarda süperiletken malzemelerde akım ve manyetik alan taşıma kapasitelerinde önemli gelişmeler gözlemlenmiştir [5-17]. Genellikle kritik akım yoğunluğu (J_c) gelişiminde; çivileme (pinning yada perçinleme) merkezi sayısının artırması ve düzgün tanelerin oluşumu oldukça etkindir. II. tip süperiletken malzemelerde oluşan vortex olarak adlandırılan akı çivileme merkezleri üzerinde iki kuvvet vardır [18]. Bu kuvvetler perçinleme kuvveti (F_p) ve Lorentz kuvveti (F_L) dir. Bu kuvvetler akım yoğunluğu ve manyetik alan varlığından dolayı oluşurlar[18]. Vorteksler üzerine etkiyen çivilenme kuvvetide (perçinlenme kuvveti), lorentz kuvvetinin ters yönündedir. Lorentz kuvveti büyüklüğü $F_L = J \times \Phi_0$ [19] dir, burada J malzemeye uygulanan akımın yoğunluğu, Φ_0 vorteksin sahip olduğu akı kuantumudur. Perçinleme kuvveti ve Lorentz kuvveti karşılaştırıldığında $F_L < F_p$ durumunda vorteksler hareketsizdir, $F_L > F_p$ durumunda ise vorteksler hareketlidir bundan dolayı malzemede direnç oluşabilmektedir. $F_L = F_p$ durumunda uygulanan akım ile kritik akı yoğunluğu (J_c) değerleri birbirine eşit olmaktadır [20]. Akı çizgilerinin hareketsiz ($F_p > F_L$) durumda olması için süperiletken malzemede çivileme (perçinleme) merkezlerinin oluşturulması gerekir. Süperiletken bir malzemede çivileme merkezleri artması; özellikle malzemedeki maksimum akım yoğunluğu ve manyetik alan taşıma kapasitesinin artması nedeni ile süperiletkenlik özelliklerinde olumlu sonuçlar sağlanmaktadır.

Süperiletken tanımlamada kullanılan iki belirleyici uzunluk vardır. Bunlar, diamanyetizma özelliğinden (meissner etkisinden) dolayı manyetik alan dışarlanırken, çok az bir kısmı malzeme yüzeyi üzerinden ince bir katman halinde içeri süzülmesinden dolayı oluşan, nüfuz derinliği (λ_L) ve koherens (uyum) uzunluğu (ξ) dur. Koherens (uyum) uzunluğu, süperiletkenliğin oluşturulabildiği ya da yok edilebildiği çok küçük boyut olarak bilinir. Yapılan araştırmalara göstermiştir ki süperiletken malzemelere safsızlıklar eklenmesi ile beraber nüfuz etme derinliği artmakta iken, koherens (uyum) uzunluğu azalmaktadır.

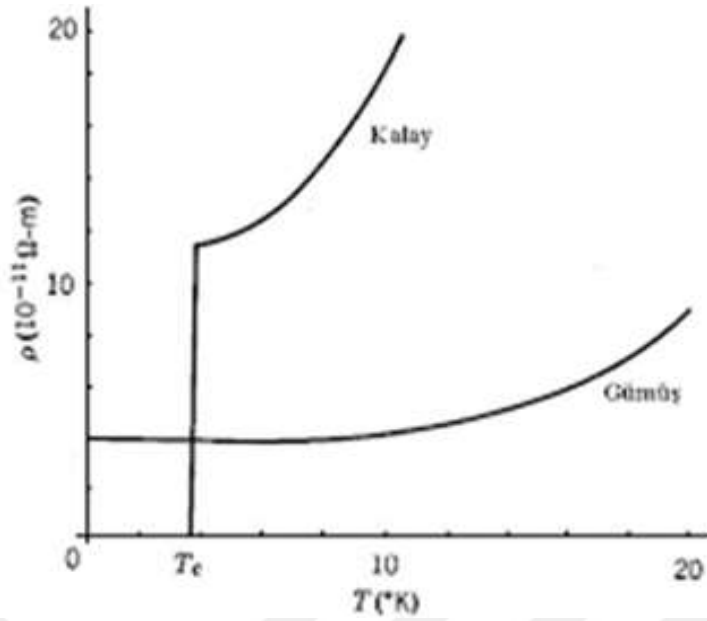
1908 yılında Hollandalı fizikçi Kamerling Onnes, Helyum (He) elementini sıvılaştırdıktan sonra, metallerin elektriksel direnç değerlerini düşük sıcaklıklarda incelemeye karar verdi ve 1911 yılında Onnes, katı cıva elementini soğutarak direnç değerinde ani bir düşüş ve daha sonra

geçiş sıcaklığı (T_c) olarak adlandırılan belirli bir sıcaklık altında direnç değeri sıfır olduğunu gözlemlemiştir. Bu çalışma ile süperiletkenlik keşfedilmiş ve civa için geçiş sıcaklığı değeri (T_c) 4.2 K olduğu gözlenmiştir [21]. Şekil 1.3 de civanın sıcaklığa karşı direnç grafiğinde gösterilmiştir.



Şekil 1.3. Civanın sıcaklık-direnç grafiği [22].

Kamerlingh Onnes bu çalışmasından dolayı 1913 yılında Nobel Fizik ödülünü kazanmıştır. Sonraki dönemler de daha başka bileşik ve elementlerinde süperiletken olduğu yapılan araştırmalar sonucunda anlaşıldı. Civa, kurşun, neobyum ve kalay gibi birçok metal element süperiletkenlik özelliğe sahip olmasına rağmen, iyi birer iletken malzeme olan bakır, gümüş ve altın gibi elementler süperiletken davranış göstermemişlerdir. Şekil 1.4 de kalay (Sn) ve gümüş (Ag) elementlerinin öz direnç- sıcaklık grafiği gösterilmektedir.

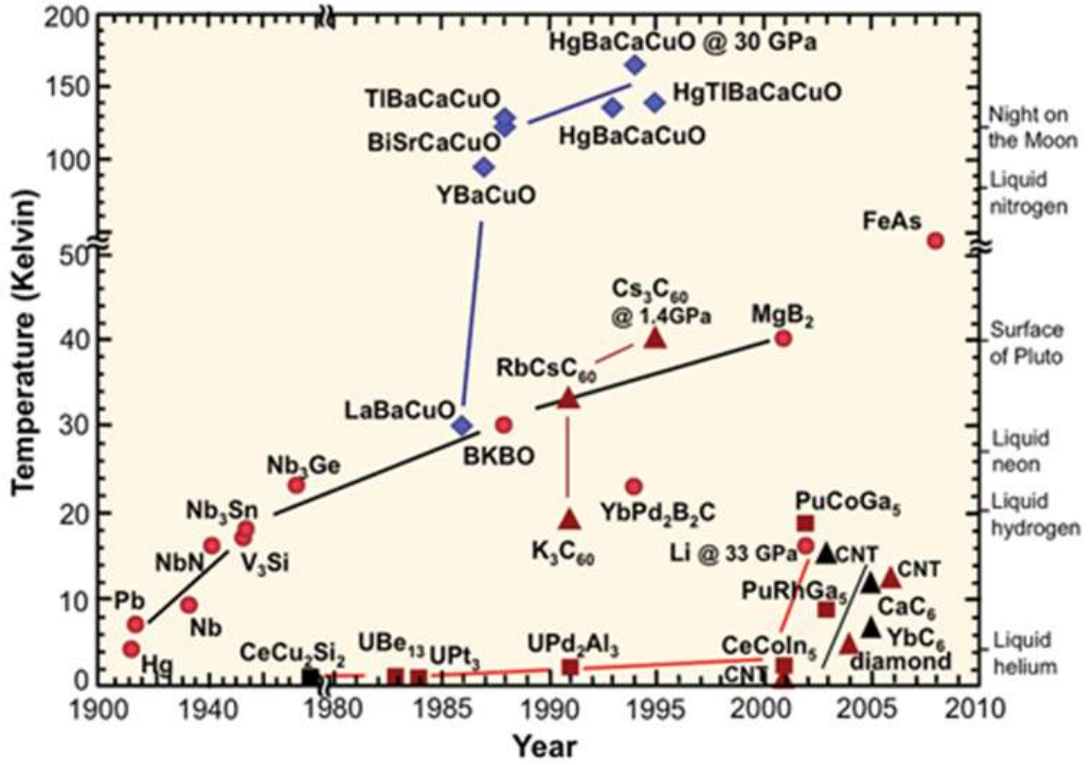


Şekil 1.4. Kalay ve gümüş elementinin (0-20K) sıcaklığa karşı öz direnç değerleri [23].

Süperiletken keşfi ile malzeme geliştirme çalışmaları yanı sıra süperiletkenliğin teorik işleyişi de merak edilmiştir. 1933 yılında Meissner ve Ochsenfeld manyetik alan çizgilerinin süperiletken tarafından dışarılandığını keşfetmelerinden sonra 1935’de London kardeşler Maxwell denklemlerini süperiletken malzemelerdeki işleyişe uyarlamış süperiletkenlerin elektrodinamik altyapısını oluşturmuşlar. Sonra 1950’de Fritz London süperiletkenliği kuantum mekaniği ile açıklanabileceğini savunmuş ve manyetik alan ile akım arasındaki bağıntıları elde etmiştir. 1950 yılında Ginzburg ve Landau kuantum mekaniksel olarak süperiletkenliği incelemiş ve süperiletken elektronları bir koordinata bağlı olan dalga fonksiyonunu tanımlamışlardır. 1957 yılında Barden, Cooper ve Schrieffer tarafından süperiletken malzemeler için mikroskobik olarak kuantum mekaniksel bir yaklaşım oluşturmuşlar ve BCS teorisi olarak isimlendirmişlerdir.

Element olarak başlayan süperiletken malzeme araştırma çalışmaları 1960’lı yıllara doğru metal alaşımları da içermiştir ve 23 K’nin üstünde olduğu geçiş sıcaklığı (T_c) değerlerine ulaşılmıştır. Malzeme buluşunda en önemli gelişme 1986 yılında gerçekleşmiştir. Metal alaşımlar çalışılırken bakır oksit (CuO) tabakasına sahip lantanyum (La) tabanlı, LaBaCuO seramik malzemesinde 30 K’lik geçiş sıcaklığı (T_c) değeri elde edilmiştir. Bundan sonra seramik malzemeler üzerinde çalışmalar yoğunlaşmıştır. 1987 yılı Şubat ayında Lantan (La) yerine Yttrium (Y) gelmesi ile YBa₂Cu₃O_x (YBCO) seramik malzemesinde oldukça yüksek sıcaklıkta 92 K de süperiletkenlik durumuna geçiş elde edilmiştir. 1988 yılı Ocak ayında 3 farklı süperiletken faza sahip Bi tabanlı BSCCO sistemi bulunmuştur. 1988 yılı Şubat ayında ise süperiletkenliğe geçiş sıcaklığı (T_c) 122 K değerlerine ulaşan, Talyum tabanlı TlBa₂Can-1CunO2n+3 sistemi elde

edilmiştir. 1993 yılında da Hg tabanlı malzemelerde 134 K sıcaklığında süperiletkenlik durumuna geçiş elde edilmiştir ve daha sonra bu malzemeye yüksek basınç uygulanmış malzemenin geçiş sıcaklığı (T_c) değeri 164 K değerine yükseldiğini gözlemlemişlerdir. Şimdiye kadar elde edilen en yüksek süperiletkenliğe geçiş sıcaklığı 164 K olmuştur.



Şekil 1. 5. Süperiletken malzemelerin tarihsel gelişimi [24].

Son zamanlardaki çalışmalar da; 2000'li yılların başında Ru tabanlı (RuGdSrCuO) süperiletken seramik malzemesinde yaklaşık olarak 55 K değerinde süperiletken duruma geçmiştir. (RuGdSrCuO) süperiletken malzemesi, kararlı özellikler göstermediğinden dolayı bu malzeme ile çalışmalar devam etmemiştir. 2001 yılında metal bir alaşım olan MgB₂ malzemesinin yaklaşık 39 K'de süperiletken durumuna geçtiği bulunmuştur. 2009 yılında ise FeAs-tabanlı süperiletkeninde 56 K' de süperiletkenliğe geçiş sıcaklığı elde edilmiştir. Süperiletkenliğin gelişimi yıllara göre keşfi ve keşfedilen malzemelerin süperiletkenliğe geçiş sıcaklık (T_c) değerleri şekil 1.5 de gösterilmiştir.

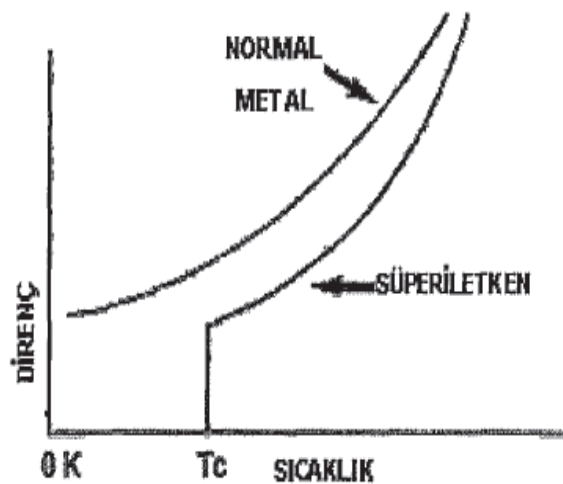
Süperiletkenler; saf metaller, alaşımlar, oksit ve organiklerden oluşan malzemeler olup bakır oksit tabakalarına sahip süperiletken malzemeler ise oldukça yöne bağımlı özelliklere sahip olduğundan anizotropik yapıdadır. Büyük ölçüde yüksek sıcaklık (HTS) süperiletken malzemeleri tetragonal ya da ortorombik yapıya sahiptir.

İkinci tip Bizmut tabanlı Bi-Sr-Ca-Cu-O (BSCCO) süperiletken sistemini Maeda ve arkadaşları 1988 yılında keşfetmiştir [25]. Malzeme hazırlama kolaylığı, termodinamiksel olarak yüksek kimyasal kararlılığı, güçlü akı çivileme merkezlerinin oluşumu ile kritik akım yoğunluğu (J_c), kritik geçiş sıcaklığı (T_c) ve kritik manyetik alan (H_c) değerlerinin geliştirilmesinden dolayı Bi-Tabanlı (BSCCO) süperiletken malzemesi günümüzde hala yaygın olarak çalışılmaktadır. Özellikle BSCCO süperiletken malzemelerine yapılan katkılama çalışmalarında Bi yerine kısmen Pb veya Ag katkılanması yapılarak süperiletken özelliklerinde önmeli gelişmeler elde edilmiştir. Literatürde yer alan çalışmalara bakıldığında, BSCCO süperiletken sistemindeki Bi-2223 fazının oluşumu için Pb olumlu sonuçlar göstermiştir [26, 27, 28, 29, 30]. BSCCO süperiletken malzemelerin hazırlanmasında çoğunlukla cam seramik, sol-jel ve klasik katıhal yöntemi kullanılmaktadır. Ayrıca malzemelerin homojen karışımı ve kimyasal reaksiyonunu tam olarak tamamlanmış olması için sol-jel tekniğinde olduğu gibi nitrik asit vb. kimyasal çözücüler de kullanılmaktadır.

1.1. Süperiletkenlikte Kuramsal Temeller

1.1.1. Sıfır Direnç Özelliği

Bir süperiletken malzemenin sıfır dirence geçtiği sıcaklık değerine kritik sıcaklık (T_c) denir. Her metal için farklı değer göstermektedir. Bazı metal ve alaşımlar soğutulduğunda elektriksel öz direnç birden sıfıra gider. Malzeme içerisinde safsızlıklar fazla olduğunda ise sıfır dirence geçiş birden olmaz. Şekil 1.6 da süperiletken olmayan metal ve süperiletken malzemelerin sıcaklığa karşı direncinin değişimi farkı gösterilmiştir.



Şekil 1. 6. Süperiletken olmayan metal ve süperiletken malzemelerin direncinin sıcaklığa göre değişimi [31].

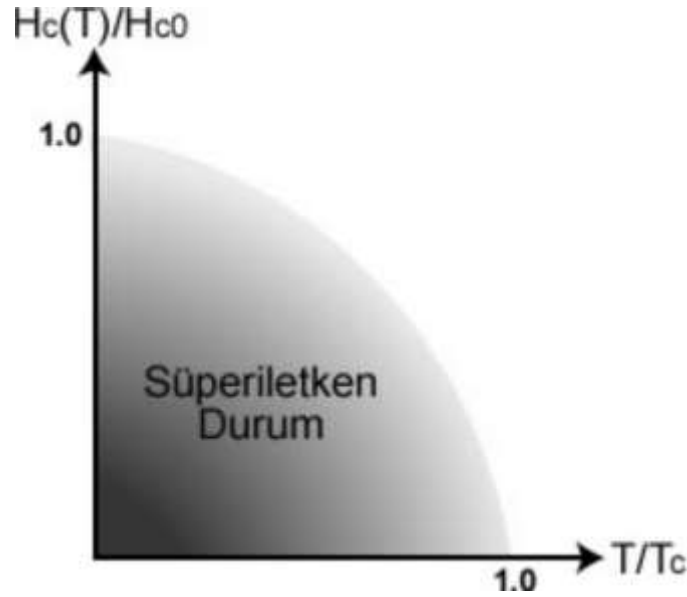
Özdirenç ölçümlerinde, $T_c(\text{onset})$ olarak adlandırılan noktaya geldiğinde süperiletkenlik geçişi başlar ve $T_c(\text{offset})$ olarak adlandırılan noktada özdirenç değeri sıfır dirence ulaşır, böylece süperiletkenlik sağlanır. Bu değerler arasındaki fark ΔT_c olarak ifade edilir ve $\Delta T_c = T_c(\text{onset}) - T_c(\text{offset})$ değerindedir. Bu değer malzemenin homojenliği hakkında bilgi vermektedir. Safsızlık miktarının artması ile bu ΔT_c değerinde artış olmaktadır, ΔT_c değeri az yani sıfır dirence iniş keskin ise malzemenin saf ve homojen bir yapıya sahip olduğunu işaret eder.

1.1.2. Kritik Manyetik Alan (H_c)

Soğutularak elde edilmiş bir süperiletkenin, kritik sıcaklık veya daha düşük bir sıcaklıkta malzeme süperiletken durumda iken malzemeye dışardan manyetik alan uygulanan manyetik alan miktarı artırıldığında belirli bir değerde süperiletkenlik durumu bozulur. Süperiletkenliğin bozulduğu bu değere kritik manyetik alan değeri denilmektedir. H_c sembolü ile gösterilmektedir. Malzemeye dışardan uygulanan manyetik alanın belirli değerine kadar süperiletkenlik özelliği devam ederken, manyetik alan değeri arttırılmaya devam ederken süperiletkenlik özelliği zayıflar, daha sonra tamamen sona erdiği görülür [32]. Kritik manyetik alan değeri, malzemenin hem cinsine hem de sıcaklığına bağlıdır ve sıcaklığa bağlı olarak değişimi aşağıdaki 1.1 bağıntısı ile ifade edilmiştir.

$$H_c(T) = H_c(0) \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right] \quad (1.1)$$

Şekil 1.7 deki grafiğe bakıldığında elde edilen eğrinin alt kısmı süperiletken bölge, eğrinin üst kısmı ise normal durumu işaret etmektedir. Grafikten görüldüğü gibi mutlak sıcaklık değerinde iken süperiletkenin taşıyabileceği kritik manyetik alan değeri maksimumdur. Kritik manyetik alan değeri sıcaklığa bağlı olduğu kadar malzemenin türüne de bağlıdır.



Şekil 1.7. Kritik manyetik alanın kritik sıcaklık ile değişimi [3].

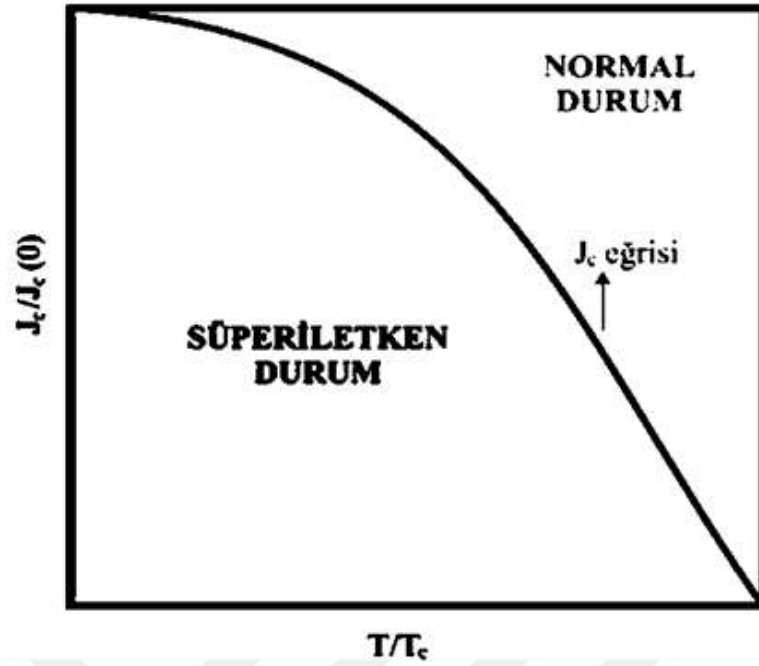
1.1.3. Kritik Akım Yoğunluğu (J_c)

Bir süperiletken malzeme, süperiletkenlik kritik sıcaklık altındaki bir sıcaklık değerinde veya kritik sıcaklık değerinde iken birim alanda taşıyabildiği maksimum akım değerine kritik akım yoğunluğu (J_c) denir. Süperiletken malzemedeki tanecikler arası bağlar, malzemenin morfolojik yapısı, 2. Tip süperiletkenlerde bulunan vortex yapılarının içindeki girdaplı durumlar, cooper çiftlerinin oluşumu, kritik akım yoğunluğu değerlerini önemli şekilde etkilemektedir.

Kritik akım yoğunluğu malzemenin saflık durumuna, sahip olduğu sıcaklığa ve uygulanan dış manyetik alan değerine bağlı olarak değişebilir. Malzemenin saflığı bozularak, 2. tip süperiletkenlerde bulunan, manyetik akı tuzaklamaları artırılarak kritik akım yoğunluğu (J_c) miktarı arttırılabilir. Fakat, safsızlık miktarı belli bir değerin üstünde ise malzeme içerisindeki süperiletken fazları işgal edeceğinden J_c değerini azaltacak yönde etki de yapabilmektedir.

$$J_c(T) = J_c(0 \text{ K}) \left[1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^2\right] \left[1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^4\right]^2 \quad (1.2)$$

Kritik akım yoğunluğu (J_c) değeri, her süperiletken için farklıdır ve sıcaklık ile arasındaki bağıntı eşitlik 1.2' de verilmiştir[34]. J_c , sıcaklığın bir fonksiyonu olduğundan sıcaklıkla değişime bağlı olarak süperiletken ve normal durumun bölgelerine geçişler şekil 1.8 de gösterilmiştir.



Şekil 1.8. J_c ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak süperiletken ve normal durumun bölgeleri [34].

Kritik akım yoğunluğu değeri M-H eğrileri yardımı ile yarı teorik olarak hesaplanabilirken, direnç ölçümü yardımı ile de deneysel olarak hesaplanabilmektedir.

C. Bean tarafından kritik akım yoğunluğu değerinin hesaplanması için 1962’de ortaya atılan Bean modeli ile, II. Tip süperiletkenlerde gözlenen malzemeye girebilen manyetik alanın rotasyoneli hesaplanmıştır [35]. M-H eğrileri kullanılarak da, kritik akım yoğunluğu (J_c) değeri aşağıda belirtilen (1.3) ve (1.4) Bean formülleri ile hesaplanabilir. Bu yöntemde malzemeye farklı alan değerleri uygulanarak ölçülen M-H eğrilerinden J_c değeri bulunur.

$$J_m = 30 \frac{\Delta M}{d} \quad (1.3)$$

$$J_m = \frac{20 \Delta M}{a(1 - \frac{a}{3b})} \quad (1.4)$$

Bağıntılardaki $\Delta M = (M+) - (M-)$ dir, $M+$ pozitif manyetizasyon değeri ve $M-$ negatif manyetizasyon değeridir, d taneciğin büyüklüğü, a ve b değerleri de dikdörtgen şeklinde alınan örneğin boyutlarıdır.

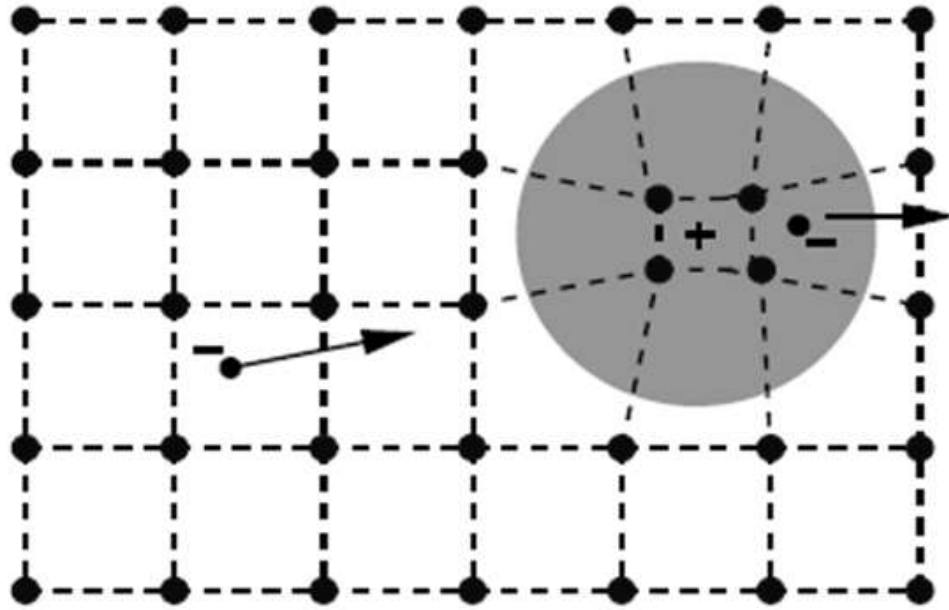
Ayrıca uygulanan manyetik alan değerine bağlı olarak da kritik akım yoğunluğu (J_c) değeri aşağıdaki 1.5 Mülller bağıntısı ile de hesaplanabilir [23].

$$J_m = \frac{1}{(1 + \frac{Ba}{B_0})^{1/3}} \quad (1.5)$$

Burada; B_a , uygulanan manyetik alan; B_0 , ilk manyetik alandır.

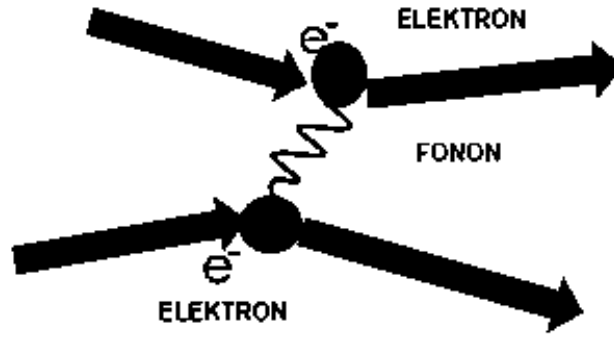
1.1.4. Cooper Çiftleri

Süperiletkenlik, Cooper çiftlerinin oluşumu sayesinde ortaya çıkmaktadır. Süperiletkende malzemede oluşan akım, bağımsız elektronlardan değilde Cooper çiftleri ile oluşur. Örgü içerisindeki bir elektron etrafında bulunan atomların pozitif yüklü çekirdeklerini kendisine doğru çeker bundan dolayı çevresinde pozitif yük yoğunluğu oluşur. Bu yük yoğunluğu ise örgü içerisine girecek olan bir elektronu çeker. Oluşan yük yoğunluğu ile elektron arasındaki Coulomb etkileşiminin şiddeti, iki elektron arasındaki meydana gelen itici Coulomb kuvvetinin değerinden büyük ise elektronların birbirlerini itmesi gerekirken, elektronlar arasında bir çekim kuvveti olur ve örgüde elektron çiftleri oluşur. Bu çiftlere Cooper çiftleri denilir. Adını Leon Neil Cooper'dan almaktadır. Şekil 1.9 da örgü yapısının değişiminden dolayı oluşan çekici etkileşme gösterilmiştir. Cooper çiftlerinin birbirinden ayrılmalrı zordur ve metal malzemelerde elektriksel dirence sebep olan saçılmalara bu çiftler uğramazlar [36].



Şekil 1.9. İki elektron arasındaki örgü bozulması nedeni ile oluşan çekici etkileşme [37].

Çiftleri bağlayan çekici etkileşim örgü titreşimleri nedeni ile olur. Elektron-örgü-elektron etkileşmi; bir elektronun örgü ile etkileşerek onu deforme etmesi ve diğer başka bir elektronun bu örgü deformasyonu ile enerjisini azaltarak durumunu düzenleyerek meydana gelir. Buna göre iki elektron örgü deformasyonu ile anlaşılır [37].



Şekil 1.10. Elektron-fonon etkileşimi ile Cooper çiftleri oluşumu ve örgü atomlarında oluşan etki.

Elektron-örgü-elektron etkileşimi bir enerji aralığına sebep olur. Malzemenin sahip olduğu kritik alan değeri, ısısal özellikleri ve manyetik özellikleri bu enerji aralığı ile oluşmuştur. Akımın taşıyıcı olan Cooper çiftleri, termal salınımlar ile oluşan fonon alışverişi ile elektronlar birbirine bağlı kalır [38]. Şekil 1.10 da elektron-fonon etkileşimiyle çiftlerinin oluşumu gösterilmiştir. Cooper çiftleri bir arada olması için gerekli enerji miktarı, çiftleri parçalamak için uğraşan örgüdeki oluşan termal salınım sebepli enerjiden az ise çift bağlı kalır. Dolayısı ile örgüdeki termal salınımlar, Cooper çiftlerinin oluşuma izin verecek kadar az olması gerekir.

1.1.5. Meissner-Ochsenfeld Etkisi

1933 yılında Meissner ve Ochsenfeld, soğutularak elde edilen süperiletken malzemenin kendi içindeki manyetik alanı dışarladığını gözlemlemiştir ve bu oluşan etki Meissner etkisi olarak isimlendirilmiştir. Bu etkiyi gözlemlenirken; süperiletken malzemeyi kritik sıcaklık değerinin (T_c) altında iken süperiletken durumu sabit tutarak uygulanan dış manyetik alan değeri (H) sıfırdan başlanıp artırılırsa, süperiletkenin öz direnci hala ($\rho=0$) sıfırdır [36]. Klasik elektrodinamikte

$$E = \rho \cdot J \quad (1.6)$$

($\rho = 0$) ise $E=0$ olur.

Maxwell denkleminde $E=0$ için $\frac{dB}{dt}=0$ olmaktadır. Bundan dolayı manyetik alan değerinin sıfır olduğunu ve değişmeyeceğini göstermektedir.

Meissner ve Ochsenfeld' in bulduğu bu etki süperiletken malzemelerin diamanyetik özellik taşımasıdır. Diamanyetiklik, zıt yönde mıknatıslanma (birim hacim başına manyetik moment)(M) kazanılmasıdır. Diamanyetik malzemelere, manyetik alan uygulanması ile

elektron hareketleri azalır ve Lenz yasasına göre manyetik moment, manyetik alana ters yönde oluşur. Manyetik malzemeler de akımın meydana getirdiği [39] manyetik alan şiddeti (H) ve malzemede üretilen manyetik akı yoğunluğu (B) arasında

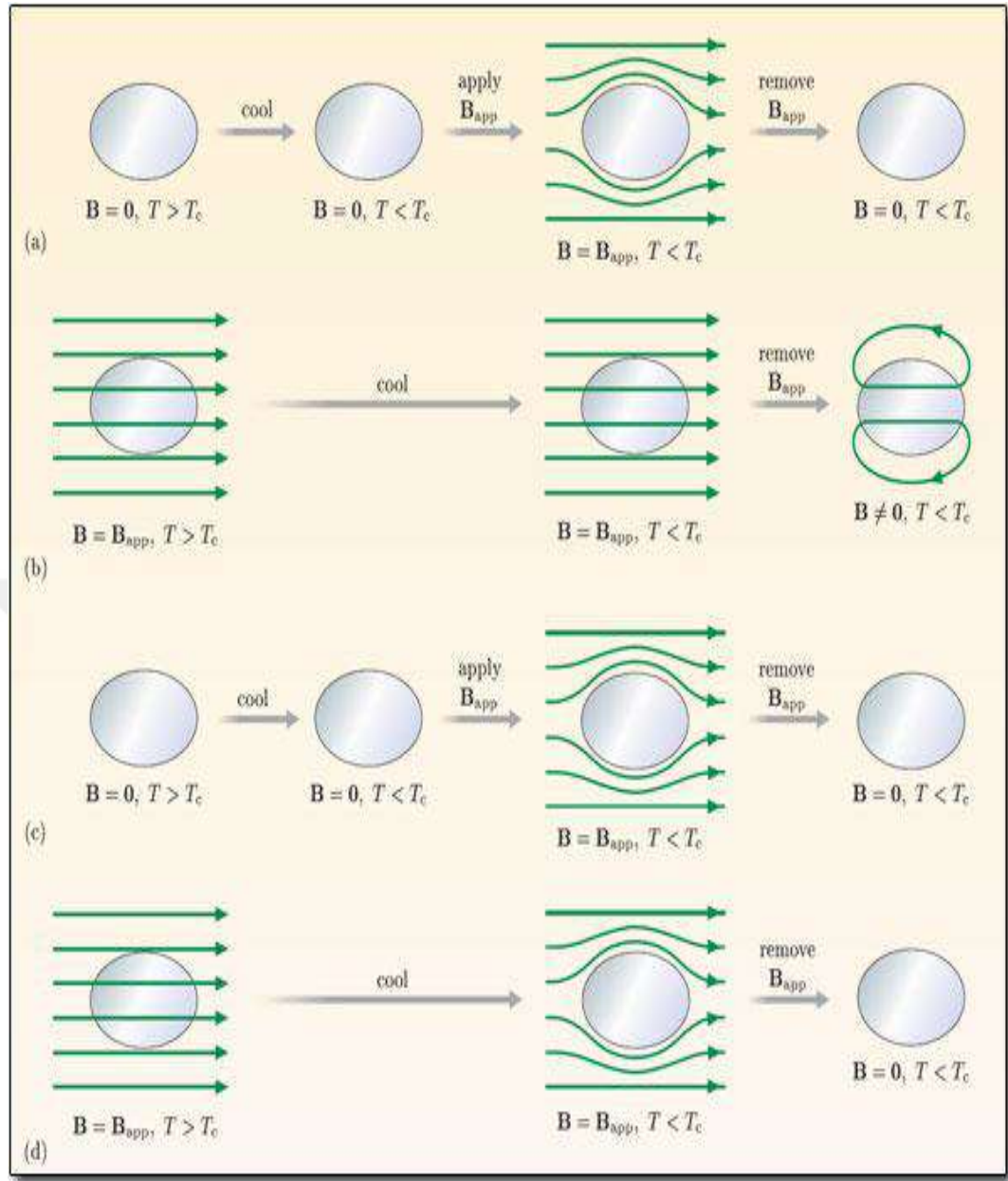
$$B = \mu_0(H+M) \quad (1.7)$$

bağıntısı vardır.

Malzeme içindeki manyetik alan $B=0$ ise $B=\mu_0(H+M) = 0$ olur ve $M = -\frac{H}{\mu_0} = -\chi H$, buradan süperiletken malzemedeki mıknatıslanmanın $M=-H$ kadar olduğu elde edilir.

Malzemede meydana gelen mıknatıslanma (M), $M=-\chi H$ bağıntısı ile hesaplanabilir; bağıntıdaki χ , malzemenin manyetik etkilerinin kuvveti yani manyetik duyunluğudur ve $\chi = \frac{1}{\mu_0}$ değerindedir, H ise manyetik alan şiddetidir. $M=-H$ ise $\chi=-1$ dir ve bu sonuç mükemmel bir diyamanyetik karakteristiğini işaret eder [31].

Meissner ve Ochsenfeld malzemeyi T_c sıcaklığına kadar soğutmak için çeşitli çalışmalar yapmışlar. Şekil 1.11 de gösterilen deneylerde; Şekil 1.11(a) da $T>T_c$ iken malzeme soğutulup $T<T_c$ durumuna geçip süperiletken durumda iken uygulanan manyetik alanı dışarlamış. Şekil 1.11.(b) de Dışardan uygulanan manyetik alan $T>T_c$ iken malzemeye uygulanır, sonra uygulanan manyetik alan kaldırılıp $T < T_c$ durumuna geçerse manyetik alan malzeme içerisine girmiştir. Şekil 1.11.(c) de $T>T_c$ durumunda malzeme özdirence sahiptir, soğutulup sıfır dirence ulaştıktan sonra manyetik alan uygulandığında malzeme içerisine manyetik alan girememiştir ve süperiletken olarak devam etmiştir. Şekil 1.11.(d) de Süperiletken malzeme dış manyetik alan içerisinde iken $T<T_c$ durumu soğutulursa, $T<T_c$ durumunda iken dış manyetik alana bırakılan malzeme içerisindeki manyetik alan değerinin sıfır olduğu görülmektedir.

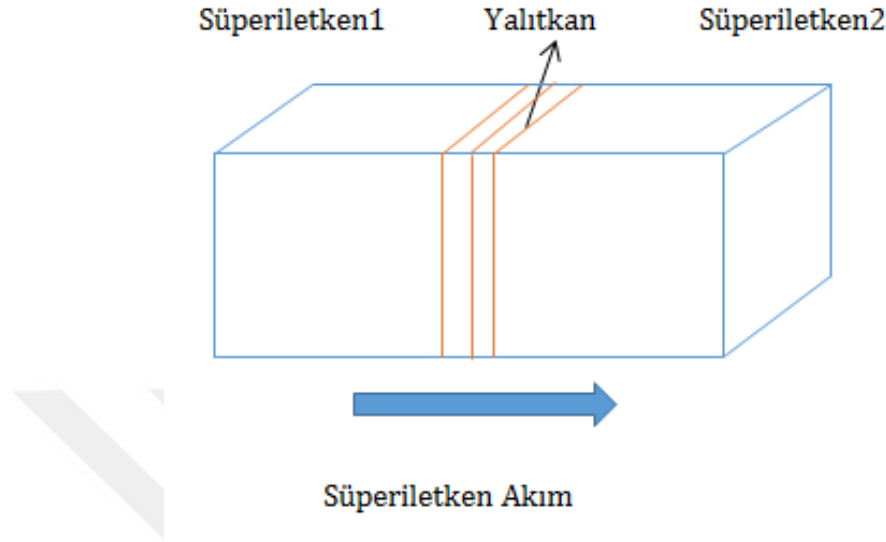


Şekil 1.11. (a) Sıfır değerindeki manyetik alanda soğutulan iletken (b) Manyetik alan içerisinde soğutulan iletken (c) Sıfır alan değerinde soğutulan süperiletken (d) Manyetik alan içerisinde soğutulan süperiletken [40].

1.1.6. Josephson etkisi

Yalıtkan malzeme ile ayrılmış iki süperiletken arasında elektrik akımı oluşumu Josephson etkisi olarak adlandırılır. Josephson etkisini, İngiliz fizikçi Brian David Josephson 1962 yılında keşfetmiş ve süperiletken durumuna göre BCS kuramından yararlanmış akımın oluşumunu kuramsal olarak da ortaya koymuştur. Oluşan akım, süperiletkenlere herhangi bir gerilim uygulanmayarak oluşmuştur ve şekil 1. 12 de bu durum gösterilmiştir. Akım oluşumuna

sebebi olan elektronlar iki süperiletkeni ayıran ince yalıtkan malzemede tünelleme ile geçerek oluşan akımın sayesinde süperiletken malzemede meydana gelen enerji aralığının hesaplanmasını deneysel olarak mümkün kılmıştır.



Şekil 1.12. İnce yalıtkan tabaka ile ayrılan iki süperiletkenin meydana getirdiği eklem.

Josephson süperiletken durumda oluşan Cooper çiftlerinin aradaki yalıtkan katmanın içinden sızarak diğer süperiletkene geçtiğini ve elektron çiftlerinin bu akışı sayesinde oluşan akıma Josephson akımı denir. Cooper çiftlerin yalıtkanın içinden geçişine de Josephson tünellemesi denilir [41].

Yapılan deneyler ile de Josephson etkisini doğrulanmış, BCS kuramını desteklemiştir. Süperiletken etrafında olan manyetik alanların elektrik akımının akışını etkilediğinden çok zayıf manyetik alanların ölçülmesinde de Josephson etkisi kullanılır.

Tünelleme oluşumu için süperiletkenler arasındaki mesafenin eşyüzyol uzunluğu mertebesinde olması gerekmektedir. Süperiletkenler arasındaki eklem dışarıdan bir voltaj uygulanmadan doğru akım geçebilmesi DC Josephson olayı ve eklem olan bölgeye dışarıdan voltaj uygulanmışsa eklemde alternatif akım oluşabileceği AC Josephson'dur. Bu iki durumda teorik açıdan öngörülmüştür.

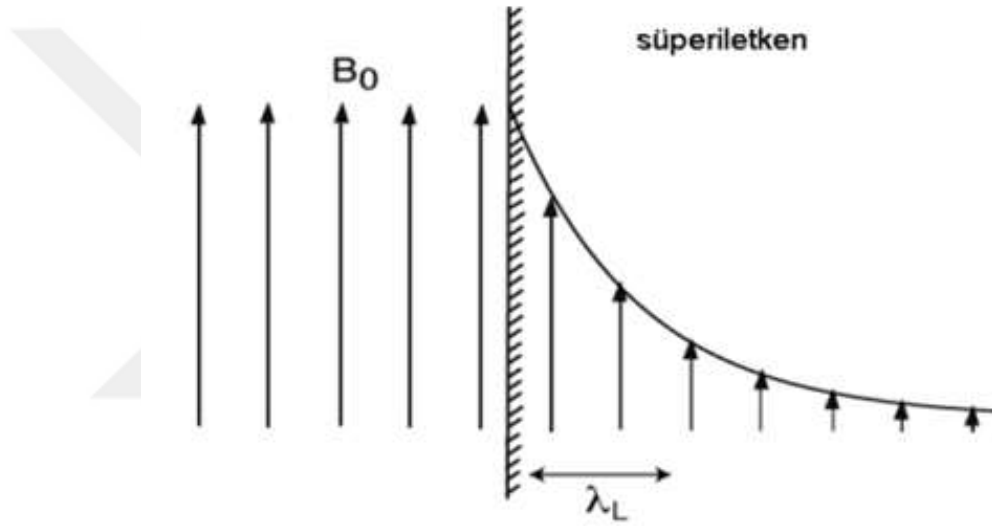
1.1.7. Nüfuz Derinliği (λ_L)

Bir süperiletken malzeme kritik sıcaklık ve kritik sıcaklık değerinin altında bulunduğunda malzeme yüzeyinde indüksiyon akımları oluşur ve bu akımlar malzemenin içinde oluşan manyetik alanı sıfırlar. İç bölgedeki manyetik alan sıfır olur fakat yüzeye yakın bölgede

biraz magnetik alan malzeme içersine nüfuz eder. Süperiletken malzemenin yüzeyine paralel olacak şekilde uygulanan manyetik alanı, yüzeyden içeriye doğru x uzaklığına bağlı üstel olarak azalacak şekilde nüfuz eder ve sıfırlanır. $B(x)$ malzeme yüzeyinden içeri doğru olan x uzaklığındaki manyetik alandır ve bu değişim bağıntı 1.8 de gösterilmiştir.

$$B(X)= B(0)\exp (-x/ \lambda) \quad (1.8)$$

Manyetik alanın içeride $1/e$ değerine düştüğü mesafe, London nüfuz derinliği yada sadece nüfuz derinliği olarak adlandırılır. λ_L ile gösterilir. Şekil 1.13 de λ_L mesafesi gösterilmiştir. Nüfuz etme derinliği değeri; süper akımların girdiği kalınlıktır. Bu akım, farklı metallerde 10-100 nm kalınlıktaki ince bir yüzey tabakada akar. Yüzeyden oluşan nüfuz derinliği (λ_L) değeri saf süperiletkenlerde yaklaşık olarak 500 Å dur [37].



Şekil 1.13. Yarı sonsuz bir I.tip süperiletken içerisinde manyetik alanının numune yüzeyinden itibaren uzaklıkla değişimi [4].

Nüfuz derinliğinin değeri sabit kalmaz, sıcaklık ve malzemenin türüne bağlıdır. λ_0 , 0 K sıcaklıktaki nüfuz derinliğidir ve nüfuz derinliği sıcaklığa karşı değişimini veren bağıntı 1.9' da verilmiştir.

$$\lambda(T)= \lambda(0)(1-(\frac{T}{T_c})^4)^{-1/2} \quad (1.9)$$

Sıcaklık arttırılırsa nüfuz etme derinliği artar. Süperiletkenlik elektronlarının yoğunluğu sıcaklığa ve dolayısı ile de nüfuz etme derinliğine bağlıdır. Nüfuz etme derinliği sıcaklık T_c ' ye yaklaştıkça asimptotik olarak artar. Nitekim uygulanan magnetik alan, sıcaklık T_c '

ye yaklaştıkça daha fazla nüfuz eder ve öyle ki magnetik alanın malzemeye normal bir malzemede olduğu gibi tamamen nüfuz etmesi T_c değerinde olur [4].

1.1.8. Koherens (Uyum) Uzunluğu (ξ)

BCS teorisine göre koherens (uyum) uzunluğu, Cooper çiftinde bulunan iki elektronun birbirleri ile bağlı olduğu mesafe ile doğrudan ilgilidir. Cooper çiftlerini oluşumunu sağlayan süperelektronların bir arada olabildikleri mesafe; yani, süperelektronların oluşturduğu dalga fonksiyonun saçılmaları uğramadığı uzunluk olup, Ginzburg-Landau teorisine göre de; süperelektronlar normal bir iletken durumuna geçmeden süperelektron özelliklerini korudukları uzaklık miktarı olarak tanımlanabilir. Pippard ise koherens (uyum) uzunluğu kavramını; Fermi enerjisi dolaylarında bulunan süperelektron yoğunluğunun değiştiği karakteristik bir uzunluk olarak da tanımlamıştır[42].

Nüfuz derinliği ve koherens (uyum) uzunluklarının birbirine oranı;

$$\kappa = \frac{\lambda}{\xi} \quad (1.10)$$

(1.10) bağıntısında ifade edilmiştir. Burada κ , Ginzburg-Landau parametresi olarak bilinir.

Koherens (uyum) uzunluğu, süperiletkenliğin oluşturan yada yok eden en küçük değer olarak da düşünülebilmektedir. Ayrıca, koherens (uyum) uzunluğu üzerindeki Cooper çifti elektronlarının birlikte kalabildiği uzunluk değeri olarak da düşünülebilir. Bir metalde oluşan ortalama olarak alınan serbest yol, metal malzemeye safsızlıklar katılarak azaltılabilir. Metale safsızlıklar eklenmesi ile nüfuz etme derinliği (λ) artar, koherens (uyum) uzunluğu (ξ) azalır. Ayrıca metal malzemelerde yer alan safsızlıklar ya da kusurlar, normal iletken halinde iken elektronların ortalama olarak aldığı serbest yolu azalttığı gibi koherens (uyum) uzunluğunu da azaltır. Süperiletken malzemenin koherens (uyum) uzunluğu büyük oldukça, malzeme de o kadar iyi bir süperiletkendir denilebilir.

Saf bir süperiletken malzemenin sahip olduğu koherens (uyum) uzunluğu $\xi(0)$ dur, koherens (uyum) uzunluğunun sıcaklığa bağlılığı,

$$\xi \sim \frac{\xi_0}{(1 - \frac{T}{T_c})^{1/2}} \quad (1.11)$$

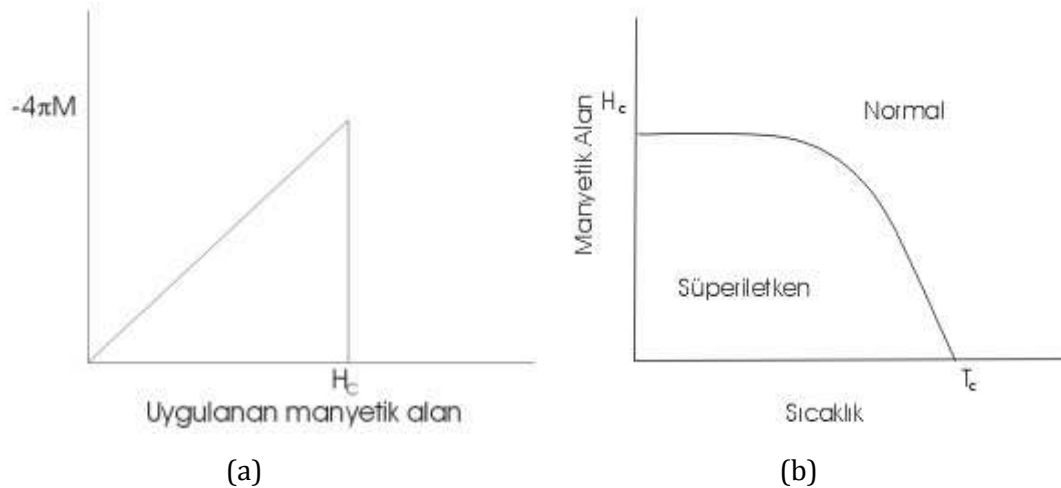
bağıntı 1.11 ile verilmiştir [43].

1.1.7. I. ve II. Tip Süperiletkenlik

Süperiletken olarak elde edilmiş malzemelere manyetik alan uygulandığında, malzemelerin manyetik alana karşı sergiledikleri davranışlara göre iki farklı durum gösterirler ve malzemeler I.Tip ve ya II.Tip olarak adlandırılırlar [44].

I.Tip süperiletken malzemeler; Civa (Hg), Kurşun (Pb), Kalay (Sn), Niyobyum (Nb) ve Vanadyum (V) dışındaki metal elementleri dir. I. Tip süperiletkenler malzemeler H_c (T) kritik alan değerine kadar tamamen manyetik alanı dışarılayarak diyamanyetik özellik gösterirler. I.Tip süperiletkenlerin $H_c(T)$ değerleri küçüktür dolayısı ile teknolojiye kullanım alanları sınırlıdır.

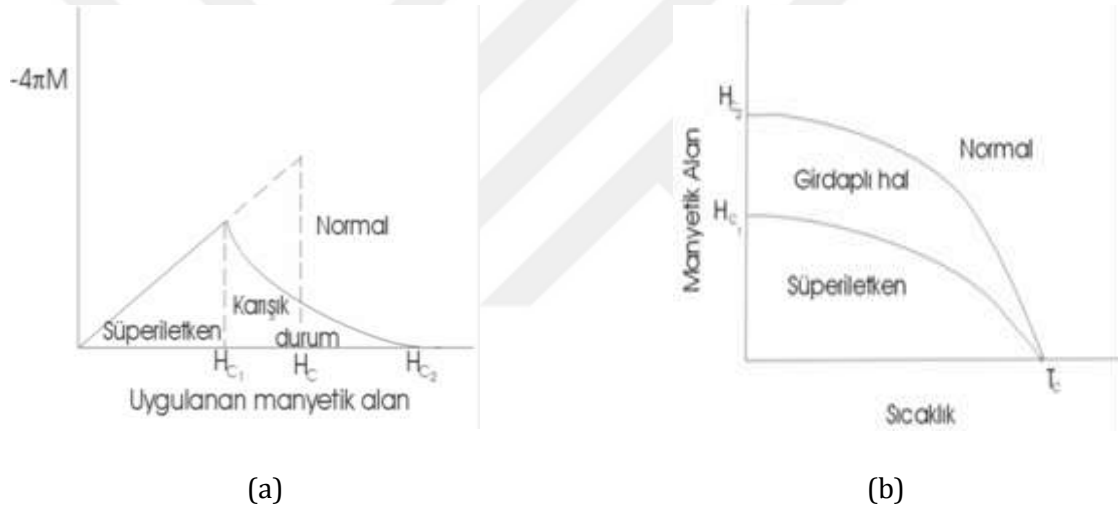
I.Tip süperiletken malzemeler içerisinde manyetik alanın dışlanması, indüksiyon oluşumu ile yüzey akımları tarafından olmaktadır. Uygulanan manyetik alan dışarıda tutulur fakat kritik manyetik alan değeri üzerinde tümü içeri girer ve malzeme normal durumu alır. I. Tip süperiletken malzemelerde kritik manyetik alan (H_c) değerine kadar mıknatıslık negatif yönde lineer şekilde artmaktadır. Kritik manyetik alan değerinde belirgin bir düşüş gösterir ve hemen hemen sıfır olur. I.Tip süperiletken malzemelerin kritik manyetik alan (H_c) değerleri düşük olduğu için süperiletkenler ile yapılan mıknatıs kullanımı için uygun değildir. I.Tip süperiletkenlerin mıknatıslanma eğrisi şekil 1.14.(a) da verilmektedir. Şekil 1.14.(b) deki grafikten görüldüğü gibi I.Tip süperiletkenler kritik manyetik alan ve kritik sıcaklık değerleri arasında belirli bir bölgede süperiletken durumdadır.



Şekil 1.14. (a) I. Tip süperiletkenlerde mıknatıslanmanın uygulanan manyetik alanla değişimi (b) I. Tip süperiletkenlerde manyetik alanın sıcaklıkla değişimi [45].

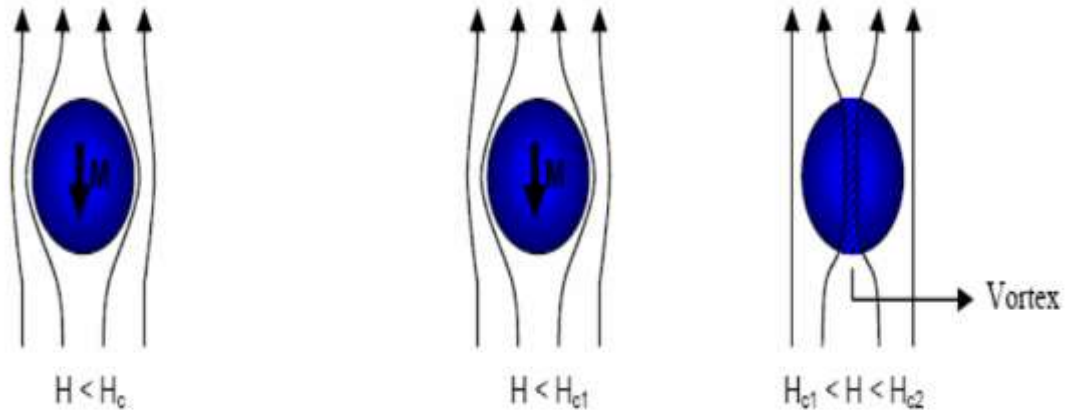
II. Tip süperiletkenlik durumu, metal alaşımlarında ve yüksek sıcaklık süperiletken malzemelerinde görülmektedir. I.Tip süperiletkenlerin mıknatıslanma eğrisi şekil 1.15.(a) da verilmektedir. II. Tip süperiletkenler H_{c1} ve H_{c2} olmak üzere iki tane kritik manyetik alana sahiptir. II. tip süperiletkenlerde şekil 1.15.(b)' de görülmektedir ki, iki kritik alan tarafından

belirlenmektedir. II. Tip süperiletkenlerde H_{c1} kritik manyetik alan değerinin altında Meissner etkisi tamamen görülürken, $H_{c1} < H < H_{c2}$ aralığında karışık durum gözlenir ve bu durumdaki mevcut manyetik akı (B) sıfır değildir. Meissner etkisi tam olarak oluşmamış ve H_{c1} ile H_{c2} kritik manyetik alan değerleri arasında süperiletken malzeme içerisinde girdaplar oluşturarak akının geçişi olmaktadır, II. Tip süperiletkenlerdeki karışık olan bölge de yani girdaplı (vortex) yapıda süperiletken malzeme de hala sıfır direnç mevcuttur ve kuantize manyetik akı çizgileri malzeme içindeki bazı bölgelere kuantize olarak girebilmektedir. Bu kuantize şeklinde oluşan duruma girdap (vortex) durumu denilir. Malzemeye uygulanmış olan alanın değeri ikinci kritik manyetik alan değerini aşmışsa, malzemenin süperiletkenliği kaybolup normal bir iletken gibi davranış gösterir. II. Tip süperiletkenler yüksek kritik manyetik alan değerine sahip oldukları için mıknatıs yapımında kullanılabilmekte ve bu mıknatıslar teknolojik uygulamalarda oldukça önemli işlevlere sahiptir.



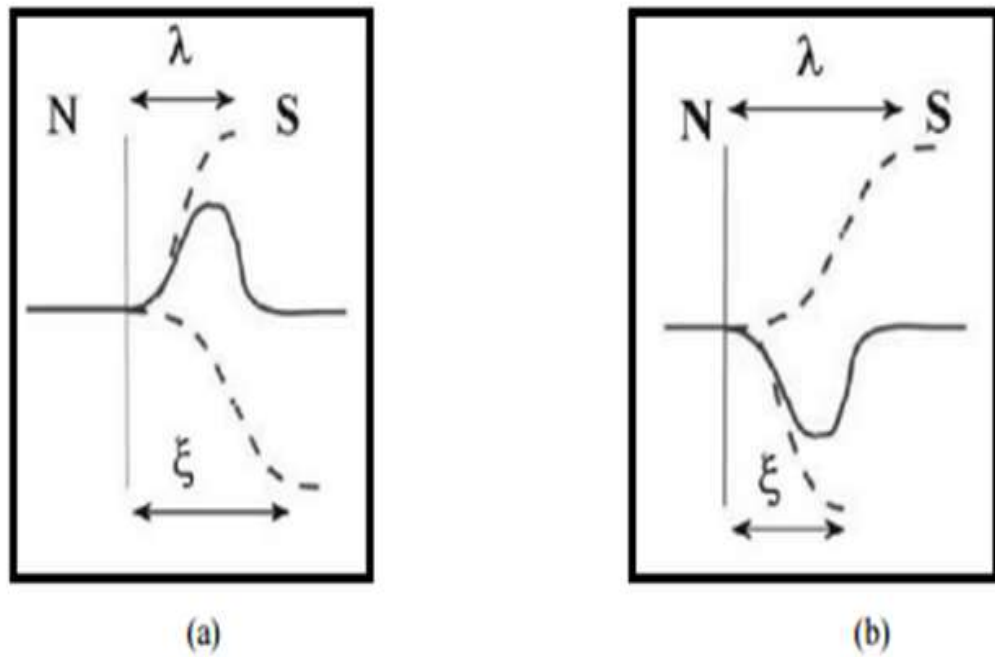
Şekil 1.15. (a) II. Tip süperiletkende uygulanan manyetik alanla ile mıknatıslanmanın değişimi (b) II. Tip süperiletkenlerde manyetik alanın sıcaklıkla değişimi [45].

I.Tip ve II.Tip süperiletken malzemeler arasında çok önemli farklar yoktur. Her iki tip malzemede de sıfır manyetik alan içerisinde süperiletkenlikten normal iletkenliğe geçişte benzer özellikler gösterirler. I.Tip ve II.Tip süperiletkenler arasındaki temel fark Meissner etkisidir. Dolayısı ile aralarındaki en büyük fark II.Tip süperiletkenler de manyetik akı geçişi oluşumu olan girdaplı (vortex) durum olmasıdır. Şekil 1.16 de I. ve II. tip süperiletken malzemelerin manyetik alana karşı gösterdiği fark gösterilmiştir.



Şekil 1.16. I. ve II. tip süperiletken malzemelerin manyetik alan içerisindeki davranışları [46].

Süperiletken olan Niyobyum (Nb) ve Vanadyum (V) elementleri dışındaki metal elementler I. tip süperiletkendirler. Nb ve V elementleri ve süperiletkenlik gösteren bileşik ve alaşımlar II. tip süperiletken yapıdadır [20].



Şekil 1.17. (a). I. tip süperiletkenlerde termodinamik bakımdan ara-yüzeydeki enerjinin değişimi (b). II. tip süperiletkenlerde termodinamik bakımdan ara-yüzeydeki enerjinin değişimi [18].

I. tip süperiletken malzemelerde $\xi > \lambda$ yani koherens(uyum) uzunluğu değeri, nüfuz derinliğinin değerinden büyük olmaktadır. II. tip süperiletkenlerde ise $\lambda > \xi$ yani nüfuz derinliği

koherens uzunluğundan büyük değere sahiptir. Yukarda şekil 2.12 de bu fark açıkça görülmektedir. $\lambda > \xi$ olması nedeni ile II. tip süperiletkenlerde girdaplı hal meydana gelir.

Ginzburg-Landau parametresine (κ) bakıldığında I. tip süperiletkenlerde oluşan $\kappa < 0,71$ dir, II. tip süperiletken oluşan $\kappa > 0,71$ değerlerindedir.

1.2. Süperiletkenlikte Teorik Yaklaşımlar

1.2.1. London Teorisi

1935 yılında London kardeşler, süperiletkenlerde manyetik alan, elektrik alan ile akım arasındaki durumları açıklamışlardır. Süperiletkenlik kavramını Maxwell denklemleri ile incelemiş, süperiletken malzemelerin elektrodinamiği olan London denklemlerini oluşturmuşlardır.

Süperelektronların elektrik alandaki hareketinden, hareket denklemi oluşturularak aşağıdaki bağıntı 1.11 ve 1.12 de verilen London denklemleri elde edilmiştir.

$$\frac{dJ_s}{dt} = \frac{n_s e^2 E}{m} \quad (1. \text{ London denklemi}) \quad (1.11)$$

n_s : hareketli süperelektronların birim hacimdeki sayısı, J_s : süperiletkenin akım yoğunluğu, arasındaki, m : elektronun sahip olduğu kütle, e : elektronun yükü, v : süperelektronların sahip olduğu hız değeri, E : elektrik alanıdır.

1.11 bağıntısı süperiletkenlerin sıfır direnç özelliğini kanıtlar, malzeme içindeki akım değişmezse, elektrik alan olmayacağını ifade eder. 1. London denkleminde, bağıntı 1.12 de verilen 2. London denklemine ulaşılmıştır.

$$\nabla \times J_s = \frac{n_s e^2}{m} B \quad (2. \text{ London denklemi}) \quad (1.12)$$

2. London denkleminde Maxwell denklemleri uygulanarak, 1.13 te verilen London sızma derinliğine ulaşılmıştır. London sızma derinliğini (λ_L), süperiletken malzeme içerisine girebilen akı yoğunluğunun derinlikle eksponansiyel azalacağını ifade etmektedir [47].

$$\lambda_L = \left(\frac{m}{\mu_0 n_s e^2} \right)^{1/2} \quad (1.13)$$

1.2.2. Ginzburg-Landaou Teorisi

1950 yılında Ginzburg-Landau (GL) teorisi, London teorisini genişleterek süperiletken elektronlar için bir dalga fonksiyonu ve düzen parametresi oluşturulup, kuantum mekaniksel yaklaşım kullanılarak elde edilen makroskobik bir teoridir.

$$\Psi(r) = |\Psi(r)| e^{i\varphi(r)} \quad \text{dalga fonksiyonu} \quad (1.14)$$

$$n_s \propto |\Psi(r)|^2 \quad \text{düzen parametresi} \quad (1.15)$$

$|\Psi(r)|^2$ süperiletken elektron çiftleri (Cooper çiftleri) yoğunluğunu ifade eden süperiletkenlik düzen parametresi dir. Süperiletkenlik durumunda dalga fonksiyonu $\psi \neq 0$, normal durumda ise $\psi = 0$ dır. Bu teorik yaklaşımlar ile süperiletkenler için önemli olan iki karakteristik uzunluk tahmin edilmiştir.

$$\xi = \frac{\hbar^2}{2m|\alpha|} \quad \text{G-L uyum uzunluğu} \quad (1.16)$$

$$\lambda = \frac{m}{4\mu_0 e^2 \mu_0^2} \quad \text{G-L sızma derinliği} \quad (1.17)$$

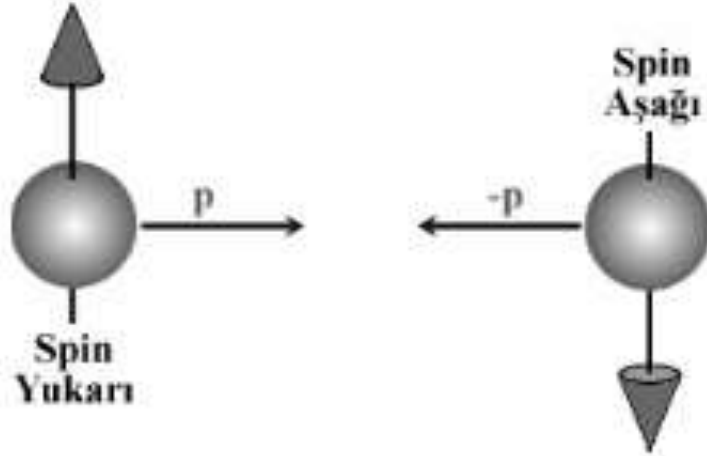
$$\kappa = \frac{\lambda}{\xi} \quad \text{G-L parametresi} \quad (1.18)$$

Burada ξ : uyum uzunluğu, λ : manyetik alanın sızma derinliği, e : elektronun yükü, μ_0 : boşluğun manyetik geçirgenliği, μ_0^2 : Cooper-çiftlerinin yoğunluğu, m : elektronların kütlesi, α : açılım katsayısı, κ : G-L parametresidir. Ginzburg-Landau parametresi, sıcaklıktan bağımsız olan λ ve ξ karakteristik uzunluklarının oranları GL parametresi olarak isimlendirilir ve κ ile gösterilir. Bu parametre süperiletkenlerin I. tip ve II. tip süperiletkenlerde farklı olduğundan süperiletken malzemelerin türlerini belirlemede kullanılabilir. I. tip süperiletkenlerde; $\kappa < 0,71$ iken II. tip süperiletken $\kappa > 0,71$ değerlerindedir [48].

1.2.3. BCS (Bardeen-Cooper-Schrieffer) Teorisi

1957 yılında J. Bardeen, L. Cooper ve J. R. Schrieffer süperiletken malzemelerin mikroskobik yapısını inceleyerek, süperiletkenlerin iletkenlik ve diamagnetiklik özelliklerini açıklamış, BCS teorisini ortaya koymuşlardır [49]. BCS teorisi, "Cooper Çifti" oluşumlarına dayanır.

Momentumları p ve $-p$ olan birbirlerine zıt yönlerdeki elektron çiftinin oluşturduğu Cooper elektron çifti $2e$ yükü ve $2m$ kütlesine sahip bir parçacık gibidir. Şekil 1.12 de Cooper çifti şematik olarak gösterimi verilmiştir.



Şekil 1.18. Cooper çifti şematik gösterimi [3].

Cooper çifti, toplam spini ve momentumu sıfır değerinde olması nedeni ile bir bozon gibi davranış gösterirler. Bu davranıştan dolayı Pauli dışarlama ilkesindeki duruma uymazlar ve Fermi enerjisi içinde bir yasak enerji bant aralığı oluştururlar. Süperiletkenlerdeki Cooper çiftleri çiftlenmemiş durumda olan iki elektronun sahip olduğu enerjiden düşük enerji değerine sahiptir ve enerji aralığı $E \sim 3.5kBT_c$ dir. Kritik sıcaklık (T_c) altında iken meydana gelen bu enerji aralığı, süperelektronlar aralığının üstünde bulunan normal elektronlardan ayırt eder ve süperelektronların iletkenliği, aralığın üzerindeki normal elektronların sahip olduğu iletkenliğini kısa devre yaptırır. Ayrıca bu enerji aralığı üzerinde sınırlı bir sıcaklığın etkisi görülmektedir. Sıcaklık değeri artması enerji aralığı azalır ve $T = T_c$ olduğunda tamamen kaybolur.

1.2.4. İzotop etkisi

1950 yılında Maxwell ve Reynolds'ın keşfettikleri izotop etkisi, süperiletkenlikte fononların önemini ortaya çıkartmıştır ve süperiletkenliğe geçiş sıcaklığı (T_c) değerinin izotopik kütle ile doğru orantılı olduğunu bulmuşlardır. Bu orantı bağıntı 1.19' da verilmiştir.

$$T_c M^\alpha = \text{sabit} \quad (1.19)$$

BCS teorisinde yapılan deneyler sonucunda, kritik sıcaklık değerinin metalin iyonlarının ortalama kütle numarasına (M) bağlı olduğunu göstermiştir. İzotop kavramının, normal bir malzemedeki elektriksel özelliklerde etkisi çok azdır. Ancak, örgü titreşimi nedeni ile oluşan

frekansı etkilemektedir ve süperiletkenlikte önemli olan örgü titreşimlerinin, titreşen atomların kütlelerinin değişmesi ile süperiletkenlik oluşumunda ki elektronlarla örgü arasındaki etkileşimleri de ortaya çıkarır [50].

1.3. Süperiletken Malzemeler

Süperiletken malzemeler sıfır dirence sahip ısı kaybı olmaksızın yüksek miktarda enerji taşıyabilmesi nedeni ile birçok teknolojik uygulamada avantajlar sağlar. Yaklaşık olarak 7500 den fazla süperiletken malzeme mevcut olduğu bilinmekte ve süperiletken malzeme geliştirme çalışmaları devam etmektedir. Element halindeki süperiletken malzemelerin sayısı alayım ve bileşik halindeki süperiletkenlere göre azdır.

1.3.1. Element Halindeki Süperiletken Malzemeler

Onnes tarafından ilk keşf edilen süperiletken cıva elementi [51] olup soğutma işleminde sıvı helyum kullanarak 4,2 Kelvinde sıfır direnç göstermiştir. Element olan süperiletkenlerin kritik sıcaklıkları yaklaşık olarak birkaç kelvin civarındadır. Cu, Ag, Au gibi elektriği iyi ileten metaller ve Fe, Ni, Co gibi manyetik elementler süperiletken özellik göstermezler. P, As, Se, Y, Sb, Te, Cs, Ba, Bi, Ce ve U gibi bazı elementlere basınç uygulandığında süperiletken olurlar. Tablo 1.1 de bazı süperiletken elementlerin kritik sıcaklıkları ve kritik manyetik alanları, verilmiştir. Süperiletken elementler arasında Niyobyum (Ni) 9,26 K en yüksek kritik sıcaklık değerine ve rodyum (Rh) 0,000325 K' de en düşük kritik sıcaklık değerine sahiptir.

Tablo 1.1. Bazı süperiletken elementlerin kritik sıcaklık ve kritik manyetik alan değerleri [20, 31].

Süperiletken elementler	T _c (K)	B _c (0) (T)
Al	1.196	0.0105
Ga	1.083	0.0058
Hg	4.153	0.0411
W	0.015	0.000115
Nb	9.26	0.1991
Pb	7.193	0.0803
Sn	3.722	0.0305
Ta	4.47	0.0829
Ti	0.39	0.010
V	5.30	0.1023

1.3.2. İkili alaşım ve Bileşik Halindeki Süperiletken Malzemeler

Bileşik ve metal bazlı alaşımların direnç değerleri sıfıra yakın [52] veya sıfır değere ulaştığı elde edilmiştir. Bileşik ve alaşım durumundaki malzemeler kritik sıcaklık değerleri genel olarak element durumundaki süperiletkenlerden daha yüksektir.

Tablo 1. 2. Bazı süperiletken alaşımlar ve bileşiklerin kritik sıcaklıkları ve kritik manyetik alan değerleri[20, 31].

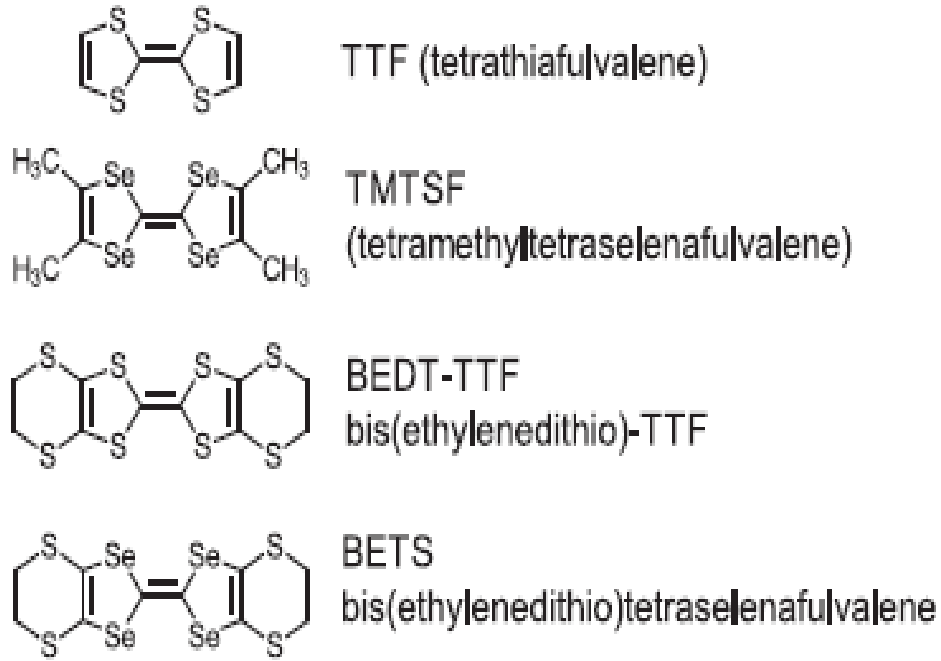
İkili alaşımlar ve bileşik süperiletkenleri	T _c (K)	B _{c2} (0) (T)
Nb ₃ Al	18.7	32.4
Nb ₃ Sn	18	24.5
Nb ₃ Ga	23	38
NbN	15.7	15.3
NbTi	9.3	15
Nb ₃ (AlGe)	21	44
V ₃ Si	16.9	23.5
V ₃ Ga	14.8	20.8
PbMoS	14.4	60

Tablo 1.2. de bazı süperiletken alaşım ve bileşikler kritik sıcaklıkları ve kritik manyetik alan değerleri verilmektedir. Katı karbon (C) elementi başka elementler eklenmesi ile süperiletken duruma geçmiştir.

1.3.3. Organik Süperiletken Malzemeler

Organik süperiletken malzemeler; moleküler tuzları ve bazı polimerleri, saf karbon sistemlerinden (karbon nanotüpleri ve C60 fullerene bileşikler gibi) oluşan organik iletkenler içeren ailenin üyelerindendir. Fullerene molekülleri ile alkali metaller birleştirildiğinde genelde süperiletken özellik gösterebilmektedirler. C60 yüzey merkezli kübik katıyı oluşturarak kristallenme gözlenmiştir. C60'a alkali metaller eklendiğinde süperiletkenlik oluşmuştur. K3C60 ve Rb3C60 bileşiklerinin süperiletkenliğe geçiş sıcaklığı 18 K ve 30 K değerindedir.

Organik iletkenler, yüksek sıcaklıklarda süperiletkenliğe ulaşamamıştır. Bu organik iletkenler; Bechgaard tuzları (TMTSF)₂X'in yanı sıra yarı-iki boyutlu κ-(BEDT-TTF)₂X mevcuttur [53]. Moleküler tuzlar olarak gösterilen yapılarda düşük sıcaklıklarda 0.4 K ile 12 K arası süperiletken oluşumu gözlenmiştir.



Şekil 1.19. Organik süperiletkenlerde yapı taşları olarak kullanılan donör moleküller ve iletkenler [53].

1.3.4. Yüksek Sıcaklık Süperiletken Malzemeleri

Yüksek sıcaklık süperiletkenlerin temel özellikleri CuO_2 katmanlarına sahip olmalarıdır. Bu süperiletken malzemeler; La tabanlı süperiletkenler $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, Yttriyum tabanlı $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBCCO), Bi-Tabanlı süperiletkenler $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ (BSCCO), Tl-Tabanlı süperiletkenler $\text{TlBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ (TBCCO), Hg-Tabanlı süperiletkenler $\text{HgBa}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_{6+x}$ dır.

Yüksek sıcaklık süperiletkenlerin (HTS) taşıdıkları özelliklerden dolayı teknolojiye kullanım alanları yaygınlaşmaktadır. Bir ya da birden fazla CuO_2 tabakası içeren tabakalı kristal bir yapıya sahiptirler. Yüksek sıcaklık süperiletkenlerindeki CuO_2 tabakaları, malzemede elektriksel iletimi sağlamada görevli tabakalardır. HTS süperiletkenlerdeki yük taşıyıcıların genelde boşluklar (pozitif) olduğu görülmektedir. Tablo 1.3. bazı yüksek sıcaklık süperiletkenlerinin sahip olduğu özellikler gösterilmiştir.

Tablo 1. 3. Bazı yüksek sıcaklık süperiletkenlerin, kritik sıcaklık değeri, kristal yapısı, bakır oksit düzlem sayısı [20, 31].

Formül	Gösterim	T _c (K)	Birim hücredeki bakır oksit düzlem sayısı	Kristal yapısı
YBa ₂ Cu ₃ O ₇	123	92	2	ortorombik
Bi ₂ Sr ₂ Cu ₂ O ₆	Bi-2201	20	1	tetragonal
Bi ₂ Sr ₂ CaCu ₂ O ₈	Bi-2212	85	2	tetragonal
Bi ₂ Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₁₀	Bi-2223	110	3	tetragonal
TlBa ₂ CuO ₆	Tl-2201	80	1	tetragonal
TlBa ₂ CaCu ₂ O ₈	Tl-2212	108	2	tetragonal
TlBa ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₁₀	Tl-2223	125	3	tetragonal
TlBa ₂ Ca ₃ Cu ₄ O ₁₁	Tl-1234	122	4	tetragonal
HgBa ₂ CuO ₄	Hg-1201	94	1	tetragonal
HgBa ₂ CaCu ₄ O ₆	Hg-1212	128	2	tetragonal
HgBa ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₈	Hg-1223	134	3	tetragonal

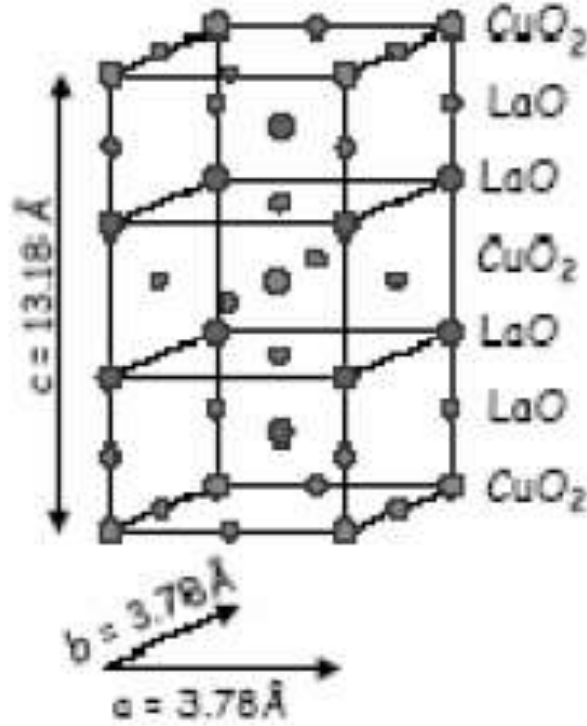
HTS süperiletken malzemeleri aşağıdaki gibi özelliklere sahiptirler.

- Bu malzemelerin sahip olduğu üst kritik alanları 100 T' dan büyük ve II.tip süperiletkenler sınıfındadır.
- Bu malzemeler oldukça anizotropiktirler, dolayısı ile yöne bağımlı özellikleri vardır.
- Bu malzemeler tanecikli veya seramik yapıdadırlar. Seramik yapıda oldukları için; esnek değildirler ve mekanik özelliklerde zorluğa sebep veren kırılman olmak gibi negatif bir özelliğe sahiptirler.
- Bu malzemelerin süperiletkenlik özellikleri ve kristal yapıları arasında bir ilişki vardır. Malzemenin bu kristal yapısı içerisinde oksijen eksikliği olan bakır-oksit tabakalara ve zincirlere sahiptir.
- Band aralıkları, kritik akım yoğunluğu, yüksek sıcaklık özdirençleri, kritik manyetik alan gibi özellikleri farklı olmalarına rağmen; T_c kritik sıcaklıkları 90K'e yakındır değerdendirler.
- Hacimli (bulk) kristal yapıda olan bu malzemeler için kritik akım yoğunluk değerleri düşüktür. Bu akımın değeri ince filmlerde daha yüksektir [23].

1.3.4.1. La_{2-x}Sr_xCuO₄ Süperiletkeni

La_{2-x}Ba_xCuO_{4-y} genel formülüne sahip La tabanlı sistemin süperiletkenliğe geçiş sıcaklığı yaklaşık 35 K değerindedir. Bu süperiletken sistemini 1986 yılında Bednorz ve Müller tarafından keşfedilmiştir [54]. Tek kristal olarak elde edilir. Birim hücre örgü parametre boyutları a = b = 3,787 Å, c = 13,288 Å dur ve tetragonal yapıya sahiptir. Bu süperiletken

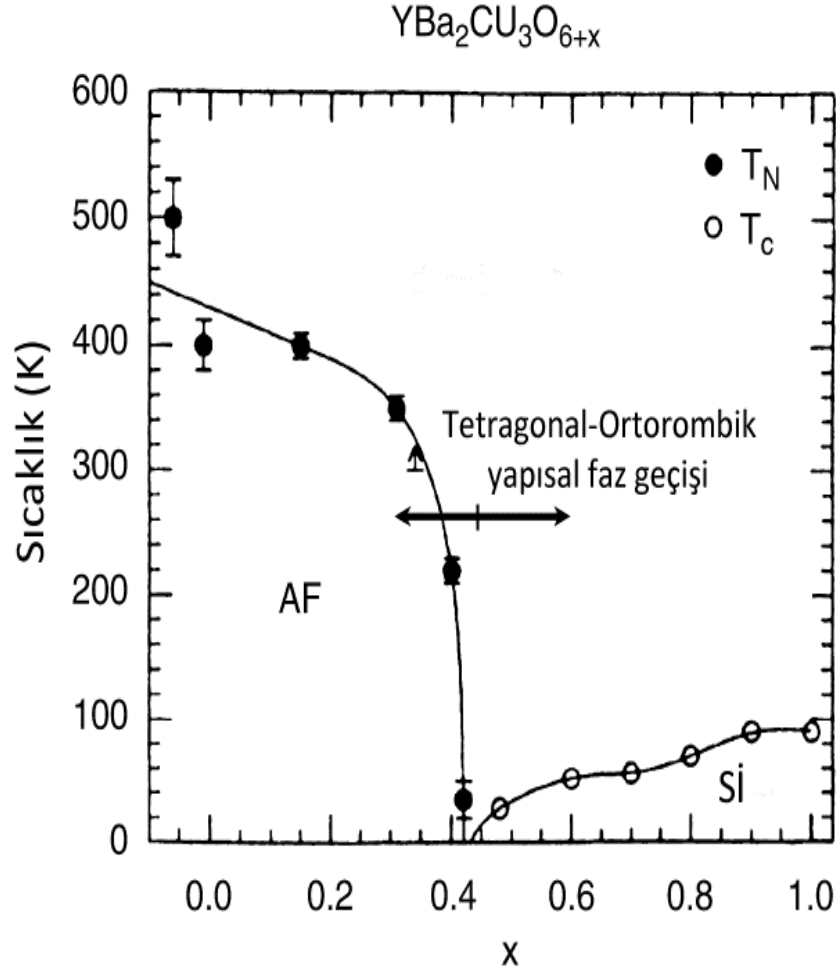
malzeme Cu-O tabakası içeren süperiletkenler arasında mekanik özellik bakımından oldukça serttir. LaSrCuO süperiletken malzemesinde çoğunlukta olan yük taşıyıcılar hollerdir. Şekil 1.14 de $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ genel formülüne sahip süperiletkeninin kristal yapı ve örgü parametre değerleri gösterilmiştir.



Şekil 1.20. $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 'nın kristal yapısı ve örgü parametreleri [40].

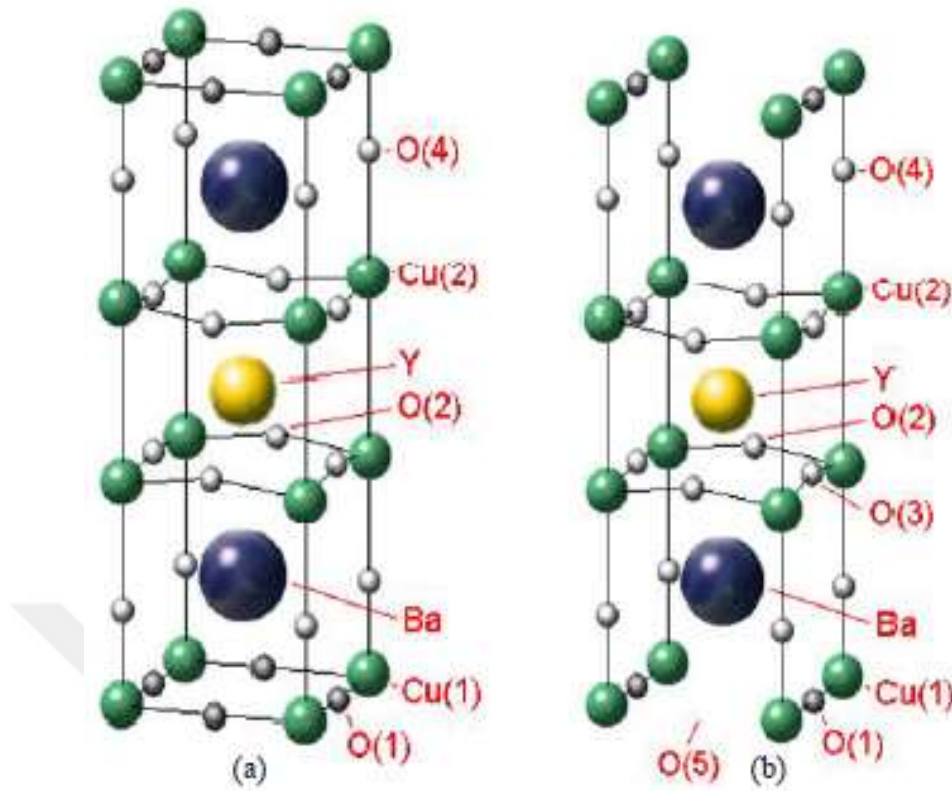
4.4.2. YBCO Süperiletkeni

Wu tarafından 1987 yılında Yitriyum tabanlı $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (YBCO) süperiletkeni keşfedilmiştir[55] ve 77K in üstünde süperiletkenliğe geçiş sıcaklığı (T_c) değeri elde edilmiş. YBCO süperiletken sistemi, ısıtım işlem sıcaklığı ve oksijen stokiyometrisine bağlı olduğundan ortorombik ya da tetragonal hücre yapısında bulunabilirler. Bu sistem oksijen miktarına oldukça duyarlıdır ve CuO zincirlerindeki boşluklarda oksijen miktarına bağlı olarak süperiletkenliğe sahip olma durumları değişebilir. Bu sistem oda sıcaklığında bir antiferromanyetik yalıtkandır. YBCO yapısının sıcaklık ve oksijen miktarına bağlı faz diyagramı Şekil 1.15 de gösterilmiştir.



Şekil 1.21. YBCO süperiletken yapısında oluşan fazlar [56].

Oksijen ortamında iken ısıtma işlemi uygulaması ile malzemenin yapısı $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ dönüşür ve süperiletken durumdadır. Ancak oksijensiz ortamda ya da yetersiz oksijenle ısıtma işlemi uygulanmışsa tetragonal yapıda olur ve süperiletken değildir. Şekil 1.16. de YBCO ortorombik ve tetragonal yapıları gösterilmiştir. Süperiletken fazda iken ortorombik birim hücre yapısına sahiptir ve yaklaşık olarak örgü sabitleri $a = 3.82 \text{ Å}$, $b = 3.89 \text{ Å}$ ve $c = 11.7 \text{ Å}$ değerindedir.

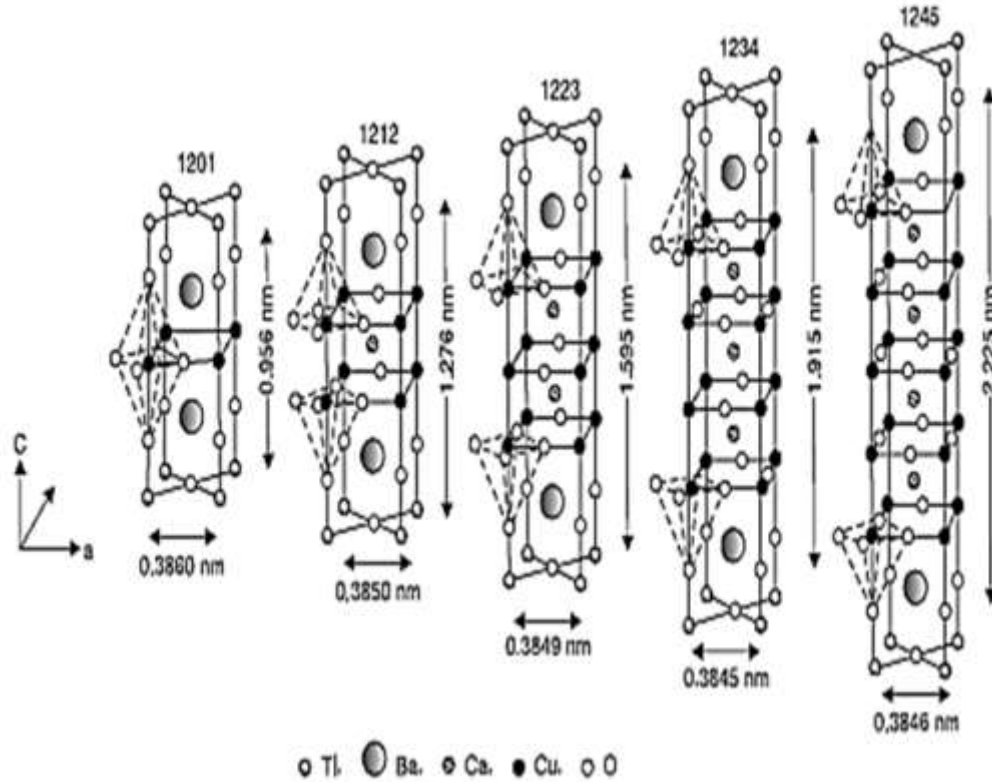


Şekil 1.22. (a)YBCO süperiletkenin ortorombik yapısı, (b)YBCO süperiletkenin tetragonal yapısı [40].

1.3.4.3. TBCCO Süperiletkeni

Sheng ve Herman tarafından 1988 yılında Tl-Ba-Ca-Cu-O (TBCCO) süperiletken sistemi keşfedilmiş ve yaklaşık 80 K değerinde süperiletkenliğe geçiş sıcaklığı elde etmişlerdir. Yapısal bakımdan iki farklı gruptan meydana gelmektedir. Daha sonra Ca ekleyerek, 100 K in üzerinde süperiletkenlik gözlemlenmiştir. Parkin ve arkadaşları ise $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$ bileşiğinde 125 K değerinde süperiletkenliğe geçiş gözlemlenmiştir.

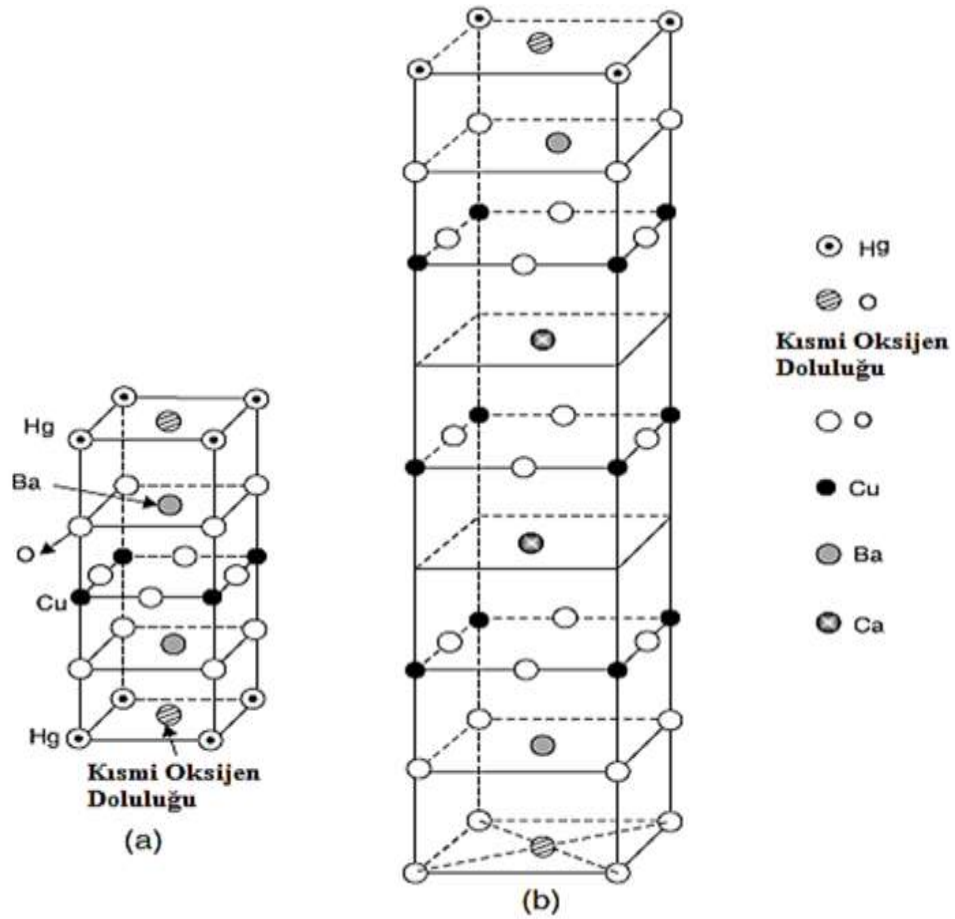
İlk grup $TlSrCaCuO$ ailesidir ve genel formülü $TlSr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+3}$ dür. $n=1,2,3$ olarak üç farklı faza sahiptir. İkinci grup ise $TlBaCaCuO$ ailesi ve genel formülü $Tl_mBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+m+2}$ dir. Tl-O düzlem sayısı bakımından iki ana gruba ayrılmaktadır. $m=1$ için $n=1,2,3,4,5$ ve $m=2$ için $n=1,2,3,4$ olmak üzere farklı fazlar sahiptir. $m=1$ için malzeme yapısı tetragonal ve birim hücre parametrelerinin değerleri $a=b=3,8 \text{ Å}$ ve $c=5,4+3,4n$ ($n=1-5$) Å değerindedir. $m=2$ için malzemenin kristal yapısı tetragonal yapıdadır. $n=1$ için $a=b=3,9 \text{ Å}$, $c=23,2 \text{ Å}$ değerinde, $n=2$ için $a=b=3,9 \text{ Å}$, $c=29,4 \text{ Å}$ ve $n=3$ için $a=b=3,9 \text{ Å}$ ve $c=36,0 \text{ Å}$ 'dur [57]. Şekil 1.16 de $m=1$ için oluşan TBCCO süperiletken malzemeleri molekül yapısı gösterilmektedir.



Şekil 1.23. $m=1$ için $\text{TlBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+3}$ ($n=1,2,3,4,5$) sisteminin kristal yapıları [58].

1.3.4.4. HgBaCaCuO Süperiletkeni

S. N. Putlin 1993 yılında genel formülü $\text{Hg}_m\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+\delta}$ olan, civa tabanlı süperiletken sistemini keşfetmiştir [59]. $m=1$ değeri için altı farklı faza sahiptir, bunlar Hg-1201, Hg-1212, Hg-1223, Hg-1234, Hg-1245 ve Hg-1256 dir. $m=2$ için ise üç farklı fazı vardır. Hg-2212, Hg-2223 ve Hg-2234 fazı dir. Sistemdeki bütün fazlar tetragonal yapıya sahiptir. $m=1$ ve $n=1$ değerleri için kristal hücre parametre değerleri $a=b=3.8755 \text{ Å}$ ve $c=9.4952 \text{ Å}$, $n=2$ için $a=b=3.8601 \text{ Å}$ ve $c=12.725 \text{ Å}$ ve $n=3$ için $a=b=3.888 \text{ Å}$ ve $c=16.102 \text{ Å}$ olarak bulunmuştur [50]. HgBaCaCuO süperiletkeni süperiletken basınç artması ile birlikte süperiletkenliğe geçiş sıcaklığı değerinde artışlar gözlenmiştir. Yüksek basınç etkisi ile T_c değeri 160 K değerine kadar yükselmiştir. Civa tabanlı bu süperiletken sisteminde de yük taşıyıcılar hollerdir. Şekil 1.17. (a) Hg-1201 ve (b) Hg-1223 süperiletken kristal malzemelerinin yapısı gösterilmektedir.



Şekil 1.24. (a) Hg-1201 ve (b) Hg-1223 süperiletkenlerin kristal yapısı [60].

1.3.4.5. BSCCO Süperiletkeni

İlk olarak 1987 yılında Micheal ve arkadaşları Bi-Sr-Cu-O süperiletkenini bulmuştur. Maeda ve arkadaşları sonra bu sistem içerisine Ca katkılama yapılarak kritik sıcaklık değerinin 110 K değerine yükseldiğini gözlemlemişlerdir. Bi-tabanlı süperiletken sistemi $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ genel formülüne sahiptir. Bunlar, $n=1$ için; $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ (2201 fazı), $n=2$ için $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (2212) fazı ve $n=3$ için $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ (2223 fazı) olarak üç farklı faz yapısına sahiptir. Aşağıda Tablo 1.3 de fazların kritik sıcaklık değerleri verilmiştir.

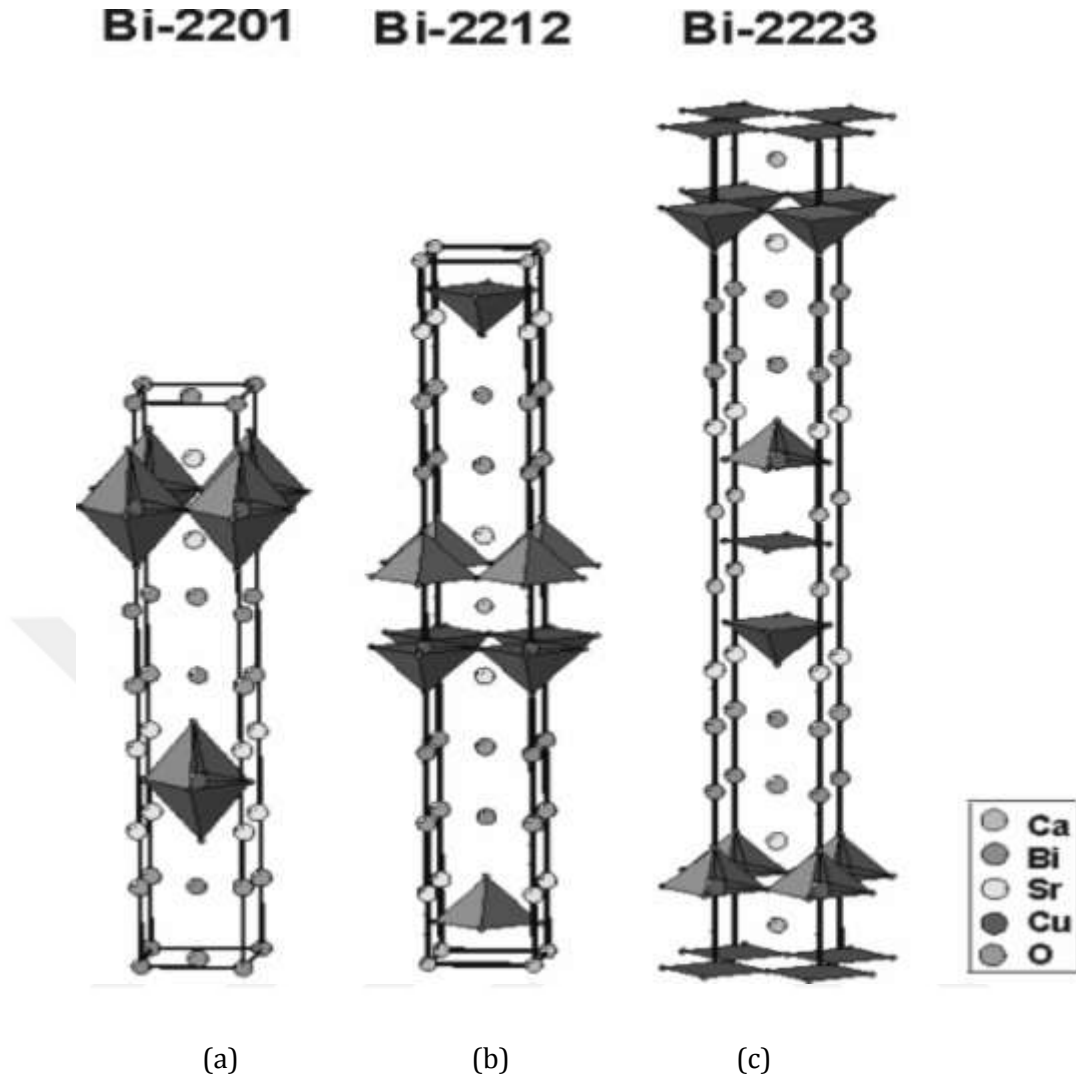
Tablo 1.4. Bi-2201, Bi-2212 ve Bi-2223 fazlarının kritik sıcaklık değerleri [24].

n değeri	Faz Formülü	Geçiş Sıcaklığı
1 için	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_1\text{O}_y$	20K
2 için	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_y$	85K
3 için	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$	120K

Genel formüldeki n değeri, CuO düzlemlerin sayısını ifade etmektedir. n rakamı arttıkça yani CuO düzlem sayısı arttıkça ile kritik geçiş sıcaklığı artmaktadır. $n=1$ ve 2 için tek faz sağlamak mümkün olmakla birlikte $n=3$ serisinde tek faz elde etmek oldukça güçtür. BSCCO sisteminin kristal örgü yapısı genel olarak ortorombik yapıda ya da tetragonaldır. BSCCO seramik süperiletkenleri yüksek kritik sıcaklık ve manyetik alan taşıma kapasitesi gibi avantajları sahip iken; yüksek anizotropi, zayıf bağları içermesi nedeni ile dezavantajları vardır. Bi tabanlı süperiletkenlerde taşıyıcı yük yoğunlukları hollerdir. BSCCO sistemin süperiletken özelliklerini olumlu ya da olumsuz gelişimi CuO₂ tabakasındaki hol sayısına bağlıdır. Hollerin, süperiletkenlikte elektronlardan daha etkili olduğu iyi bilinmektedir [61].

1.3.4.5.1. BSCCO Süperiletkeninin Fazları

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ genel formülündeki, $n=1$ için; $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ (2201 fazı), $n=2$ için $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (2212) fazı ve $n=3$ için $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ (2223 fazı) olarak BSCCO süperiletken sisteminde üç farklı faz yapısı mevcuttur. Şekil 1.18 de (a) Bi-2201, (b) Bi-2212 ve (c) Bi-2223 fazlarının kristal yapısı verilmiştir.



Şekil 1.25. BSCCO süperiletken sistemine ait (a) Bi-2201, (b) Bi-2212 ve (c) Bi-2223 fazlarının kristal örgü yapısı [23].

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ ($n=1$) (Bi-2201) fazı kritik sıcaklığı yaklaşık 20K değerindedir. İki tane BiO tabakaları arasında SrO ve CuO tabakaları yer almaktadır. Bi-2201 fazı yapısı BiO/SrO/CuO/SrO/BiO şeklindedir ve yapı içerisinde Ca atomu yoktur. İki BiO tabakaları arasındaki uzaklık $3.1 \text{ \AA}$ ve BiO-SrO tabakaları arasındaki uzaklık $2.9 \text{ \AA}$ değerindedir. Bi-2201 fazı genel olarak tetragonal yapıdadır; fakat, ortorombik hücre yapısında sahip olabilmektedirler. Tetragonal yapının birim hücre parametrelerinin değerleri $a=b= 5.4 \text{ \AA}$, $c= 24.4 \text{ \AA}$, ortorombik yapının ise birim hücre parametrelerinin değeri $a=b= 3.9 \text{ \AA}$, $c= 24.4 \text{ \AA}$ değerindedir [62].

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ ($n=2$) (Bi-2212) fazının, Bi-2201 fazından farkı Cu-O tabakaları arasında bulunan bir Ca-O tabakasıdır. 2212 fazının kritik sıcaklık değeri yaklaşık olarak 80 K değerindedir. Bu fazda Sr/Cu/Sr sıralaması ortaya çıkmaktadır. İki CuO tabakası arasında CaO

tabası yer almaktadır. Bi-2212 fazının yapısı $\text{BiO/SrO/CuO/CaO/CuO/SrO/BiO}$ şeklindedir. Bu fazda birim hücre yapısı tetragonal yada ortorombikdir. Tetragonal yapıda olduğunda birim hücre parametrelerinin değeri $a=b= 5.39 \text{ Å}$, $c= 30.6 \text{ Å}$ dir. Ortorombik yapıda olduğunda ise birim hücre parametrelerinin değeri $a= 5.39 \text{ Å}$, $b= 5.41 \text{ Å}$ ve $c= 30.8 \text{ Å}$ dur. X-ışınları kırınım ölçümlerinde karakteristik pikleri $2\theta \cong 5.7, 23.2, 27.5$ derecelerinde olduğu gözlemlenmiştir. Cu-O tabakaları arasında bir Ca-O tabakasının bulunması dışında $n=2$ fazı $n=1$ fazından farklı değildir. Yani, iki Sr-O₂ ve bir Cu-O tabakasından oluşan Sr-Cu-Sr düzeni bozulmakta, iki Sr-O₂ tabakası arasında ikinci bir Cu-O tabakası oluşmakta ve yine bu iki Cu-O tabakası arasına, bir Ca-O tabakası girmektedir. Böylece, Sr-Cu-Ca-Cu-Sr düzeni oluşmaktadır. Bu fazda Cu-O tabakaları, CuO₅ piramitleri şeklindedir [63].

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($n=3$) (Bi-2223) fazının kritik sıcaklık değeri yaklaşık 110 K dir ve BSCCO ailesinin en yüksek geçiş sıcaklığına sahiptir. Bu fazın yapısı sözde (psedo)-tetragonaldır. İkişer tane Bi-O ve Sr-O tabakalarına ek olarak iki tane CaO ve üç tane de CuO tabakalarına sahiptir. Bu fazın örgü yapısının dizilişi $\text{BiO/SrO/CuO/CaO/CuO/CaO/CuO/SrO/BiO}$ şeklindedir. Bi-2212 yapısından fazla olarak bir tane CaO ve CuO₂ düzleminin bulunmaktadır. Birim hücre parametrelerinden c nin değeri 37.1 Å a yükselmiştir. Birim hücre boyutları, tetragonal yapı için $a=b=5, 4 \text{ Å}$ ve $c=37,1 \text{ Å}$ değerindedir. 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 molekül yapısından görülmektedir [64].

1.3.4.5.2. BSCCO Süperiletkeninin Teknolojik Uygumaları

Bi- tabanlı (BSCCO) süperiletken malzemeleri, teknolojik uygulamalarda çok çalışılan ve uygulanan malzemelerdir. BSCCO malzemeleri ince film uygulamalarında, magnet ve kablo uygulamalarında teknolojiye kullanımı mevcuttur. Y-tabanlı (YBCO) süperiletken malzemesi TSMG yöntemi uygulanarak hacimsel magnet yapımında ve uzun kaplama şerit yapımında kullanıma uygundur. BSCCO süperiletken malzemesi ise şerit, ince film şerit ve uzun kablo, yapımına uygun olduğu çalışmalarla belirlenmiştir.

Tel ve Bant Halindeki BSCCO Malzemeleri, endüstriyel olarak imal edilmektedir. Hem Bi-2212 hem de Bi-2223 oksit PIT (Powder-in-Tube) işlemi ile tel haline getirilebilir. Bi-2212 yuvarlak tellerindeki J_c değeri, yüksek alan taşıyan mıknatıslar için de iyi olabileceği düşünülüyor. Bi-2212/Ag yüksek T_c değerine sahip süperiletkenli tel, $J_c > 1000 \text{ A mm}^{-2}$ ile 4,2 K'de yuvarlak tel halde elde edilebilen malzemedir. Çeşitli ortamlarda Bi-2212/Ag tellerinin tavlama sonrası tekrar tavlama J_c 'yi arttırmak için malzeme hazırlanırken uygulanan ısı muamelesinden sonra gerçekleştirilmektedir. Bi-2212/Ag telinin kısmi erime maksimum sıcaklığı

890 °C'ye yükseldiğinde, kritik akım yoğunluğu değeri artmıştır. Bi-2223/Ag telleri için yeni yaklaşım Sumitomo Electric Industries, Ltd. (SEI) tarafından sunulmuş. Teller SEI tarafından geliştirilen kontrollü aşırı basınç (CT-OP) sinterleme kullanılarak üretilmiş. Bu teknik, ikinci ısı işlem basamağında tellerin yoğunlaştırılmasını gerçekleştirmek için kullanılmıştır. Toplam basınç 30 MPa'ya sabitlenmiş ve fırından geçen gaz akışını kontrol ederek CT-OP, $p(O_2) = 4-20$ kPa'da gerçekleştirilmiş. Genel olarak, bu işlem normal basınçlı sinterlemeyle karşılaştırıldığında J_c 'yi önemli ölçüde (% 30'dan fazla) arttırmayı sağlamış [65].

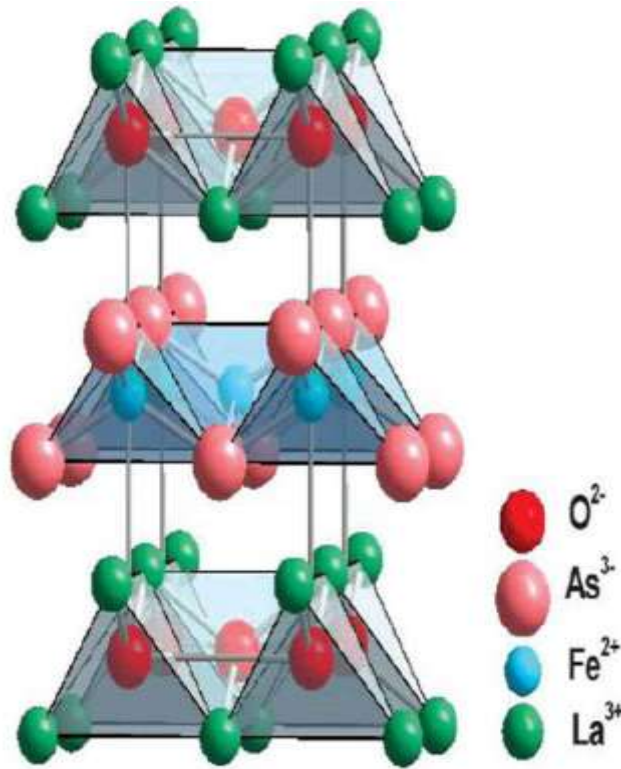
Çubuk (rod) halindeki BSCCO malzemeleri, LFZ tekniği ile iyi yönlendirilmiş taneciklere sahip hava ortamında Nd: YAG lazeri kullanılarak çubuk halinde malzemeler elde edilmektedir. Öncüller, nitratlar yoluyla sol-jel yöntemi kullanılarak hazırlandı. Pb dopingi, taşınan J_c 'nin azalmasına ve mekanik özelliklerin kötüleştirilmesi ile sonuçlanmış. Buna karşılık, Ag ilavesi hem kritik akım yoğunluğunun hem de mekanik mukavemetin ilerlemesine katkıda bulunmuştur. Eriyikten yönlü kristalleştirme ile hazırlanan Bi-2212 dokulu çubukların faz oluşumu, mikroyapısı, T_c ve J_c üzerindeki etkileri analiz edilmiş. Tüm olgularda, öncül türüne bakılmaksızın, yüksek J_c değerleri ($> 3000 \text{ A cm}^{-2}$) elde edilmektedir [65]. Bi-2212 çubuklar (çapları 1 ve 1.6 cm) bir döküm işlemi kullanılarak imal edilmiş, tavlama süresinin (800 ° C'de 60-200 saat) etkileri ve kritik akımın (J_c) iyileştirilmesi etkileri değerlendirilmiş ve çubukların J_c değerinin muhtemelen Bi-2212'nin tane boyutlarının artması nedeniyle tavlama süresinin artmasıyla iyileştiği ortaya çıkmış. Küçük çubuk için en yüksek T_c 'ye ulaşmak için tavlama süresi daha büyük çubuktan (200 saat) daha kısa (150 saat) olmuştur. Güç lazerini içeren LFZ tekniği, yüksek yoğunluklu çevreye zararlı Bi-2212 çubukların imalatı için çok uygun bir tekniktir ve malzemeyi pratik uygulamalar için elverişli hale getirir.

Telli (whiskers) halindeki BSCCO Malzemelerinde; telli büyütmenin geleneksel yolları, LFZ (laser floating zone) ve LHPG (laser heat pedestal growth) teknikleridir. LFZ ile düzgün hizalı tane yapıları ve süperiletken özellikleri gelişmiş malzemeleri elde etmeyi sağlar. Bi-2212 ve (Bi, Pb)-2223 süperiletken fiberler, havadaki mikro çekme yöntemiyle bir Pt potada büyütülerek yüksek kaliteli oksit lifleri oluşturmuş. Düzgün çapı ve farklı uzunlukları olan, sadece pota boyutlu düzenli bir şekillere sahiptir [65].

1.3.5. Fe-As Tabanlı Süperiletken Malzemeler

Fe-tabanlı süperiletkenler yüksek manyetik alan taşıma özelliklerinden dolayı teknolojide önem kazanan malzemelerdir. Fe-tabanlı süperiletken sisteminde kimyasal katkılama, basınç uygulaması ile süperiletkenlik ve manyetik özelliklerinde değişimler gözlemlenmiştir. Kritik sıcaklığı 3.5 K olan LaOFeAs süperiletkeninin ise ilk keşfi 2006 yılındadır. 2007 yılında LaONiP bileşiğinin de kritik sıcaklığı 4.5 K'dir. Bu bileşiklerde en önemli

gelişme ise flor katkılı $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ bileşikte kritik sıcaklık değeri 26 K'de elde edilmiştir. Şekil 1.19 da $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ bileşiğinin molekül yapısı verilmiştir. Sonra La elementinin, diğer nadir toprak grubu elementleri ile yer değiştirmesi sonucu $\text{CeFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ ve $\text{PrFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ sırası ile 41 K ve 52 K değerinde süperiletkenliğe geçişleri gözlenmiştir. Daha sonra $\text{Gd}_{0.8}\text{Th}_{0.2}\text{FeAsO}$, $\text{SmFeAsO}_{0.9}\text{F}_{0.1}$, $\text{SmFeAsO}_{0.85}$ ve $\text{SmFeAsO}_{0.8}\text{H}_{0.2}$ malzemelerinde kritik sıcaklık değerinin 55 K e kadar artış gözlemlenmiştir [66].



Şekil 1.26. $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ bileşiğinin kristal yapısı [56].

LnOFeAs (Ln: nadir toprak grubu elementleri) tipi süperiletkenlerin keşfinin hemen ardından farklı tip demir-arsenik sistemler bulunmuştur. AFe_2As_2 (A: Ba, Sr, Ca, 122-tipi) sisteminin birim hücrelerinde iki adet FeAs düzlemi olan 122-tipi FeAs bazlı süperiletkenler içerisinde en yüksek kritik sıcaklığa sahip bileşik 38 K değerindeki kritik sıcaklığıyla potasyum katkılı $(\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x)\text{Fe}_2\text{As}_2$ bileşiğidir. FeAs düzlemleri lityum elementi tarafından birbirinden ayrıldığından dolayı katkılama olmaksızın 18 K'de süperiletken olan LiFeAs (111-tipi) bileşiğinin ve Fe-Se (11-tipi) katmanlarının art arda tekrarlanması ile 8 K kritik sıcaklık değeri olan FeSe bileşikler elde edilmiştir.

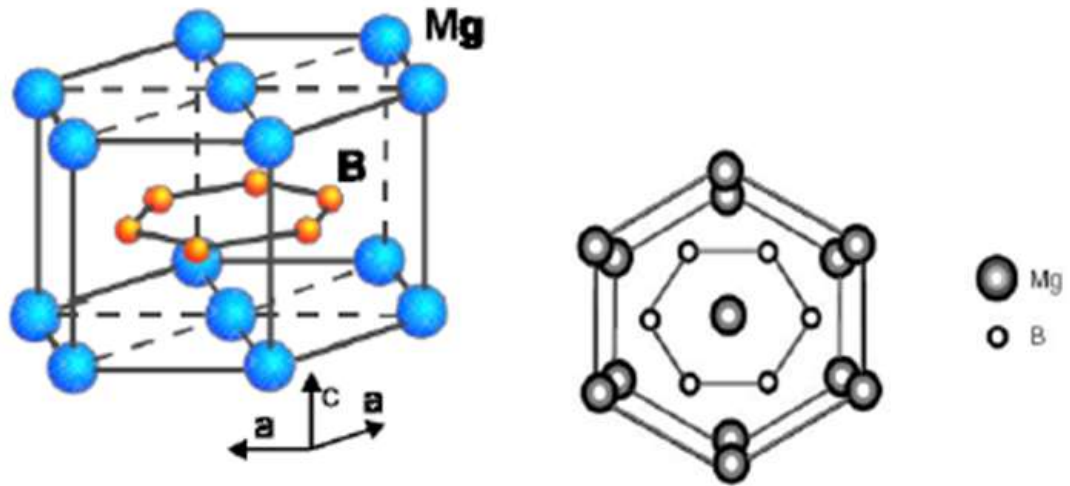
Demir-Arsenik bazlı süperiletken malzemeler, bakır-oksit tabakası içeren süperiletken malzemeler kadar oldukça yüksek kritik manyetik alan değerine sahiptirler. Örneğin Hc_2 değerleri, uygulanan manyetik alanın ab-düzlemi ve c-eksenine paralel durumda ise yaklaşık

sırayla 200-300 T ve 70 T değerindedir. Bu düzlemlerin sızma derinliği ve uyum uzunluğu da $\lambda_{ab} = 100-200$ nm, $\lambda_c = 300-500$ nm, $\xi_{ab} = 15-25$ Å, $\xi_c = 5-10$ Å değerlerindedir [56].

Demir-bazlı süperiletken malzemeler ile bakır-oksit tabakası içeren süperiletken malzemelerin bant yapısı karşılaştırılırsa; demir-bazlılarda çokbantlı yapı gözlemlenmiş, fakat bakır-oksitlerde boşluk katkılması olduğunda tek bantlı yapı, elektron katkılması olduğunda çok bantlı yapıya sahip olduğu görülmüş [56].

1.3.6. MgB₂ Süperiletkeni

J. Akimitsu isimli bilim adamı 2001 yılında alaşım olan MgB₂ malzemesinde yaklaşık 40 K sıcaklık değerinde süperiletken duruma geçtiğini keşfetmiştir [67] ve bor alaşımları üzerinde araştırmalara yönelmiştir.



Şekil 1.27. MgB₂ süperiletkeni [20].

Yüksek kritik sıcaklık, düşük anizotropik yapı, basit örgü yapısı ve taneler arası akım geçişini zorlamayan tane sınırlarına sahip olmasından dolayı, MgB₂ pratik uygulamalarda verimli sonuçlar göstermiştir. MgB₂ bileşiğinin süperiletkenlik özelliğinin keşfinden beri; BeB₂, CaB₂ gibi izoelektronik sistemlerin, geçiş metali diborürlerinin, Mg_{1-x}LiB₂, Mg_{1-x}Na_xB₂, Mg_{1-x}Cu_xB₂ malzemelerine deşik (hole) katkılanmış, AgB₂, AuB₂ soy metal diborürleri çalışmaları yapılmıştır. MgB₂ süperiletkeni, P6/mmm uzay grubuna ait basit hegzagonal Al₂B tipi kristal yapıya sahiptir. Şekil 1.20 de MgB₂ süperiletkenin molekül yapısı gösterilmektedir. Magnezyumun hegzagonal katmanlarına ayrılmış grafit tipi bor katmanlarından meydana gelmiştir. Mg atomları; borlar ile oluşturulmuş altıgenlerin merkezindedir ve elektronlarını bor düzlemlerine vermektedir. MgB₂, grafitteki gibi B-B arasında güçlü bir anizotropi gösterirler. Bor düzlemleri arası uzaklık, bor düzlemi içerisindeki B-B arası uzaklıktan belirgin olarak daha

uzundur. Kristal örgü parametre değerleri, $a=3,086 \text{ Å}$ ve $c=3,524 \text{ Å}$ dur. B atomları arasındaki uzaklık ise $0,178 \text{ nm}$, Mg atomları arasındaki uzaklık $0,3086 \text{ nm}$ değerindedir.

1.3.7. Süperiletken Malzemelerin Teknolojideki Kullanım Alanları

Süperiletkenleri, iletkenlerden ayıran önemli özellikleri sıfır dirence sahip olmaları ve manyetik alanı dışlamalarıdır. Süperiletkenler, enerji kaybı olmadan yüksek miktarda akımlar taşıyabildiklerinden, güçlü elektromıknatısların yapımında idealdirler. Süperiletken malzemeler uygun şartlar altında mıknatıs görevi görebilir. Tel ve şerit şeklindeki süperiletken malzemenin sarılarak, bobin haline getirilip, manyetik alan oluşturan mıknatıslar elde edilmektedir. Bu mıknatıs olabilme etkisi motor, jeneratör ve manyetik kaldırılmalı (MagLev) treni gibi uygulama alanları bulunmaktadır. MR görüntüleme cihazlarında da en önemli kısım manyetik alan oluşturacak magnetlerdir. Manyetik rezonans anlamı, manyetik titreşimdir. Manyetik rezonans cihazı içerisindeki güçlü mıknatısların görevi, insan hücresindeki atom çekirdeklerinin titreşmesi ile alanlar yaratılır. MR görüntüleme cihazlarının kısa süre içerisinde görüntü oluşumu ve yüksek manyetik alan yaratıp dokudan daha fazla sinyal alması önemlidir. Bunun için süperiletken malzemelerden elde edilen magnetler MR görüntüleme cihazında önemli bir parçadır [68].

Süperiletken malzeme hazırlama sırasında gerekli olan soğutma teknolojilerindeki ilerlemeler sayesinde, maliyetler ve boyutlar azalmaktadır, bu nedenle süperiletken tabanlı sistemlerin uygulama alanları artmaktadır. Bu uygulama alanlarından bazılarını ele alırsak.

Süperiletken kablolar: Bu kablolar, doğru akımı kayıpsız, alternatif akımı ise çok düşük enerji kaybını sağlarlar. Aynı boyutta olan süperiletken kablolar, normal iletkenlerle kıyaslandığında 2 ve 10 kat arasında daha fazla akım taşıyabilmektedir. Kablolar için soğutma işlemi gerektiğinden yer altındadır. Kayıp olmaması içinde CO_2 salınımını azaltılarak, bu kabloların çevreye olan olumsuz etkileri azaltılmaktadır. Isınmanın olmaması da enerjide elde edilen verimin artmasını sağlar.

Süperiletken Jeneratörler: Süperiletken malzemelerin, normal iletkenlere kıyasla daha fazla akım taşıyabildiğinden süperiletken malzemelerle üretilen jeneratör ve motorlar da hem boyut bakımından küçülmekte hemde kayıpları azaltarak verimliliği artırmaktadır.

Süperiletken Trafolar: Normal trafolarla kıyasla küçük boyutta ve daha az ağırlığa sahiptir. Soğutma işlemi sıvı azotla yapıldığından dolayı çevreye de zarar vermemektedir.

Manyetik Alan Sensörleri: Süperiletken tabanlı olan manyetik alan sensörleri (Superconducting Quantum Interference Device/SQUID), oldukça hassas manyetik alan sensörleridir. Dünyanın sahip olduğu manyetik alan değerinin milyarda birini ölçebilecek hassaslığa sahiptir. SQUID sensörler göz açıp kapanması veya müzik dinlerken sesin beyne

iletilmesinde oluşan manyetik alanı ölçebilecek hassaslıktadır[69]. Bu nedenle beyin fonksiyonlarının anlaşılıp, sorunların teşhisinde ilgili bölgelerin MR görüntüleri almakta kullanılabilmektedirler.

Işınım Dedektörleri: Süperiletken ışıınım dedektörleri, malzeme üzerine düşen ışıınımları soğurarak açığa çıkan düşük sıcaklık değişimlerini algılama ile çalışır. Süperiletken bolometreler savunma sanayinde, uzay araştırmaları gibi alanlarda uygulamaları vardır.



2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI

2.1. BSCCO Süperiletken Malzeme İçerisine Element Katkılama Çalışmaları

2.1.1. BSCCO Süperiletken Malzeme İçerisine Normal Boyutta Element Katkılama Çalışmaları

Özkurt tarafından yapılan çalışmada (2017), Li and Na katkıli $\text{Bi}_{1.8}\text{Sr}_{2.1}(\text{Li,Na})_x\text{Ca}_{1.1}\text{Cu}_{2.2}\text{O}_y$ (Bi-2212) malzemelerinin süperiletkenlik ve manyetik özellikleri araştırıldı. Bi-2212 kristal yapısına Lityum (Li) ve Sodyum (Na) elementlerini $x=0, 0.05, 0.1$ ve 0.2 oranında katkılayarak $\text{Bi}_{1.8}\text{Sr}_{2.1}(\text{Li,Na})_x\text{Ca}_{1.1}\text{Cu}_{2.2}\text{O}_y$ seramik malzemeleri katı hal tepkime yöntemi ile hazırlanmıştır. Katı hal tepkime yönteminin öğütme, presleme, sinterleme gibi aşamaları vardır. Öğütme aşaması; homojen bir karışım sağlamak için yapılır, bu aşamada agat havan ve bilyeli karıştırıcı gibi araçlar kullanılmaktadır. Bu çalışmada öğütme aşamasında, malzemelerin potaya yapışmalarından dolayı oluşan kayıpları engellemek için; öncül tozlar, saf su ve nitrik asitten oluşan çözelti içerisine çözündürülmüştür. XRD ölçüm sonuçlarında, temel faz yapısının Bi-2212 yüksek sıcaklık fazı olduğu, beraberinde Bi_2CaO_4 , Bi_2O_3 , $\text{Bi}_{1.09}\text{Ca}_{0.91}\text{O}_{2.55}$ gibi ikincil fazların oluşumu gözlemlenmiştir. Ayrıca XRD ölçümlerinde tüm örneklerde Na ve Li elementlerine ait safsızlık fazlarının oluşmadığı ve Na-Li katkısının malzeme içerisinde toplanmadığını böylece hazırlanan malzemeler içerisine girebildikleri tespit edilmiştir. SEM ölçümlerinden elde edilen mikro yapı analizlerinde, artan katkılama ile plaka benzeri tanelerin ebatları giderek arttığı görülmüştür. Diğer örnekler ile karşılaştırıldığında $x=0.2$ katkılı örnekte hem tanecik boyutlarında büyüme hem de tanecikler arasında iyi bağlantılar olduğunu gözlemlenmiştir. Elektriksel (R-T) ölçüm sonuçlarında, en yüksek $T_c(\text{offset})$ değeri taneler arasındaki bağlantıların gelişmesine bağlı olarak $x=0.1$ katkılı örnekte 65.6K değerinde olduğu gözlemlenmiştir. M-H ölçümlerinde, 10 ve 25 K de $\mp 2T$ değerinde manyetik alan uygulanarak elde edilmiş ve elde edilen histerezis eğrilerinde en geniş alan $x=0.1$ katkılı örnekte gözlemlenilmiş. Histerezis eğrileri yardımı ile Bean's modeli ile hesaplanan kritik akım yoğunluğu (J_c) değerlerinin en yüksek $x=0.1$ Li ve Na katkılı örnekte olduğu elde edilmiş ve buna bağlı olarak malzeme içerisinde tanecikler arası güçlü bağlar ile beraber flux pinning sayısında muhtemelen artış olduğu ifade edilmiştir [70].

Özçelik ve arkadaşları tarafından çalışmada (2014), Bi-2223 süperiletken sistemine potasyum(K) katkılması yapılmış malzemenin yapısal, elektriksel ve manyetik özelliklerindeki değişimler incelenmiştir. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{K}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ malzemesinde Ca bölgesine $x=0.0, 0.05, 0.075$ ve 0.1 oranlarında potasyum katkılaması yapılmıştır. Örnek malzemeler üretilirken polietileni (PEI) yöntemi kullanılmıştır. XRD ölçümlerinde, Bi-2212 fazının temel faz olduğu bununla

birlikte süperiletken olmayan CaCuO_2 safsızlık fazının mevcut olduğu tespit edilmiştir. Örneklerin kristal örgü parametre boyutları küçük kareler methodu kullanılarak kristal örgü parametre boyutları hesaplanmış ve tüm örneklerin kristal yapısının tetragonal olduğu gözlemlenmiştir. Ca iyonlarına K katkısı ile c örgü parametresinde azalma olurken, a-b parametresinde artışın örgü yapısında oksijen katkısındaki değişikliğin sebep olabileceğini belirtmişlerdir. Tanecik boyutu $L_{\text{hkl}} = 0.9\lambda / \beta \cos\theta$ Debye-Scherrer formülü kullanılarak hesaplanmış ve artan K konsantrasyonun ile parçacık boyutlarında $x=0.075$ katkılama oranına kadar arttığı gözlenmiştir. SEM ölçümleri ile yapılan yüzey analizlerinde, $x=0.0$, 0.05 ve 0.1 K katkılı örneklerin tane yapısının benzer olduğu gözlemlenmiştir. $x=0.075$ katkılı örnekte ise diğer örnekler ile karşılaştırıldığında daha düzenli tane yapıları elde edilmiştir. Artan K katkılaması ile $x=0.075$ katkılı örneğe kadar taneler arası boşlukların azaldığı gözlemlenmiştir. R-T ölçümlerinde, üretilen tüm örnekler $T_c(\text{onset})$ sıcaklığı üzerinde benzer ve metalik davranış gösterdikleri görülmüştür. $x=0.075$ K katkılamasına kadar $T_c(\text{offset})$ değerinde artış olduğu fakat $T_c(\text{onset})$ değerlerinde aratan K katkılaması ile aşamalı olarak azalma örneğe kadar artış gözlemlenmiştir. Presland denklemi ile hesaplanan boşluk (hol) konsantrasyonunda çok az değişimler elde edilmiştir. Manyetik ölçümler, ± 9 kOe arasında manyetik alan uygulanarak, 10 , 20 ve 30 K sıcaklıklarda yapılmıştır. Elde edilen M-H eğrilerinin sıcaklık artışı ile azalırken, K katkılması ile azaldığı görülmüştür. 0.075 K katkılamasına kadar genişleyen histerezis eğrilerinin Bi-2212 fazının oluşu nedeni ile genişlediği belirtilmiştir. Bean model ile hesaplanan J_c değerinde de yine 0.075 oranındaki katkılamaya kadar önemli artışlar görülmüştür [71].

Khalil tarafından yapılan çalışmada (2001), Bi-2223 seramiklerinde kurşun (Pb) katkılamasının süperiletkenlik ve mekaniksel özelliklerde etkileri araştırıldı. $\text{Bi}_2\text{-xPb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ malzemesine $x = 0.0, 0.18, 0.22, 0.25, 0.3, 0.35$ ve 0.5 katkılama oranlarında Pb eklenmiştir. Malzemeler geleneksel katı hal tepkime yöntemi ile hazırlanmıştır. XRD ve SEM ölçüm sonuçlarına göre Bi-2223 fazının miktarı $x = 0.3$ katkılama miktarına kadar giderek geliştiği, diğer oluşan safzlık fazlarında ise azalmalar olduğu tespit edilmiştir. Aynı zamanda Ca_2PbO_4 , CuO ve CaO gibi süperiletken olmayan ikincil fazlarda görülmüştür. $x = 0.35$ ve 0.5 katkılı örnekte CaO , CuO , $(\text{Sr}, \text{Ca}) \text{CuO}_2$ ve Ca_2PbO_4 gibi ikincil fazların taneler arasına dağılması nedeni ile Bi-2223 faz miktarında azalmalar gözlenmiştir. R-T ölçümlerinde Pb (0.3) oranında katkılı örnekte 113 K değerinde en yüksek geçiş sıcaklığı gözlemlenmiştir. $x=0.3$ oranına kadar yapılan katılamalarda geçiş sıcaklığı değerinin giderek artmasını sebebinin Bi-O tabakalarında Bi^{3+} by Pb^{2+} katyonlar ile oluşan boşluklar ile Bi-O ve Cu-O tabakaları arasında yük transferi nedeni ile olabileceği belirtilmiştir. Mekaniksel özelliklerin araştırılması için 0.15 ten 0.98 e kadar örneklerle çeşitli yükler uygulanmış ve Vickers microhardness (VHN) değerleri $\text{VHN} = (1.8544)(P/d^2)$ bağıntısı ile hesaplanmıştır. Ayrıca Young's modulus (E) ve (yield strength (Y))

hesaplamaları ile elde edilen sonuçlarda da yine $x=0.3$ e kadar artan katkılama beraberinde artan değerler gözlenmiştir. $x=0.3$ oranında katkılama içeren örnekte tanecikler arası boşlukların azalması nedeni ile süperiletkenlik özelliklerinin yanı sıra mekaniksel özelliklerinin de geliştiği görülmektedir [72].

Yıldırım ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada (2011), Bi-2212 seramik süperiletkenlerine Cr eklemesi yapılarak süperiletken ve yapısal özellikleri araştırmışlardır. $\text{Bi}_{1.8}\text{Sr}_{2.0}\text{Cr}_x\text{Ca}_{1.1}\text{Cu}_{2.2}\text{O}_y$ örnek malzemeleri katı hal tepkime yöntemi ile hazırlanmış ve $x = 0.0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7$ ve 1 oranlarda Cr eklemesi yapılmıştır. XRD ölçümlerinden elde edilen sonuçlarında, (h k l) Miller indislerine dayalı pikleri şekilde işaretlemiş Bi(Pb)-2212 fazının çoğunlukta olduğu görülmüş ve Cr ile Cr ait herhangi bir faz rastlanmadığını Cr un kristal yapı içerisine Cr kartısı artarken (002), (006) gibi piklerde düzenli olarak artış gözlenmiştir. Kristal örgü parametrelerinin boyutu Cr katkılaması ile artarken C örgü parametresi boyutunda azalmalar göstermiştir. Debye- Scherrer denklemi ile hesaplanan tanecik boyutlarında artan Cr katkısı ile beraber azalmalar gözlemiştir. Tüm malzemelerin yüzeylerinden örnekler alınarak yapılan EDS analizlerinden elde edilen haritalarda Bi, Sr, Ca, Cu, O ve Cr elementleri incelenmiş, örneklerin oldukça benzer sonuçlar gösterdiğini, bu durumun Cr un kristal yapı içerisine katıldığını işaret etmekte olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca EDS analizinde maksimum katkıya kadar diğer elementlerle kıyaslandığında Sr ve Cu elementi aşamalı olarak azalmıştır. Kristal yapı içerisine Cr atomu girişi ile beraber Sr ve Cu atomlarının yer almaması nedeni ile çalışılan örneklerin yapısal ve süperiletkenlik özelliklerinde olumsuzluklar görülmüştür. $T_c/T_{c\max}=1-82.6(p-0.16)^2$ bağıntısından p, boşluk (hol) konsantrasyonu hesaplanmış katkılı örneklerin hepsinde katkısız örnekle kıyaslandığında artış gözlemlenmiştir. SEM ölçümlerine göre, artan krom katkısı ile plaka benzeri tanelerin ebatlarında azalma ve taneler arasında boşluklu yapılar meydana gelmiştir. En iyi kristalleşme katkısız örnekte görülmüştür. Diğer örnekler ile karşılaştırıldığında katkısız örnek daha iyi taneciksel yapıya sahiptir. R-T sonuçlarında, kritik geçiş sıcaklığı (T_c) değerlerinde artan Cr katkısı ile beraber azalmalar ve en yüksek geçiş sıcaklığı (T_c) katkısız örnekte görülmüştür. Artan Cr katkısı ile beraber süperiletkenliğe geçiş sıcaklığı aralığı artmış, bu durumun safsızlıklar, süperiletken taneler arasındaki zayıf bağlantılar ve düzensiz tanecik yöneliminin mevcut olması nedeni ile açıklanabileceğini ayrıca elde edilen SEM sonuçlarında bu durumu desteklediğini belirtmişlerdir [73].

Gul ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada (2006), Ag_2CO_3 katkılamasının Bi-(2223) yüksek sıcaklık süperiletkenlerinin morfolojisine ve fiziksel özelliklerine etkisini araştırmışlar. $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ malzemeleri katı hal tepkime yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır. Ağırlıkça %0–25 Ag_2CO_3 katkılaması yapılmış Bi(Pb)–Sr–Ca–Cu = 1.6(0.4)–2–2–3 oranları ile Bi-2223 süperiletken sistemine uygun olarak toz öncül malzemeler tartılmıştır. XRD sonuçlarında, temel fazı Bi-(2223) olup, az miktarda Bi-(2212) fazı görülmüştür. Her iki fazın

kristal yapısının ortorombik yapıda olduğunu ve Bi-(2223) fazı c/a oranı 6.79 ve 6.85 arasındaki değerlerde, Bi-(2212) fazında ise c/a oranı 6.69 ve 5.72 değerleri arasında değişim göstermiştir. SEM ölçümlerinde, farklı oranda %wt Ag eklenmesi ile malzemelerin morfolojik yapısının etkilendiğini görülmüştür. Katkısız örnekte küçük ve yoğun taneler gözlenirken, katkılı olan örneklerde ise taneciklerin daha büyük ve daha boşluklu yapıda olduğunu gözlemlenmiştir. R-T ölçümlerinde tüm örneklerin metalik davranış gösterdiği ve süperiletkenliğe geçtikleri görülmüştür. $T_c(\text{onset})$ değerlerinin $110-113\pm 1$ K aralığında ve $T_c(\text{offset})$ değerlerinin $101-104\pm 1$ K aralığında olduğu elde edilmiştir. Ag katkısının ağırlıkça %'si arttıkça, tüm örneklerin DC elektriksel direnç değerlerinde azalma olduğu açıkça görülmüştür. Manyetik ölçümlerinde ise, tüm örnekler diyamanyetik benzer ve benzer göstermiştir. Kritik akım yoğunlu hesaplamaları dört nokta methodu ile ölçülen elektriksel direnç ölçümlerinden faydalanarak $J_c = I_c/A = I_c/WT$ bağıntısı ile hesaplanmıştır. Ag konsantrasyonunun artışı ile kritik akım yoğunluğunda artış gözlemlenmiş ve ağırlıkça % 25 Ag katkılı numune için kritik akım yoğunluğu değerinin, katkısız numuneye kıyasla yaklaşık 3 kat arttığı elde edilmiştir [74].

Sözeri ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada (2007), Nb eklemesi ile BSCCO yüksek sıcaklık fazının, süperiletken özellikleri incelenmiştir. $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Nb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_\delta$ süperiletken malzemesine ($x=0.0-0.30$) aralığında Nb_2O_5 eklenmiştir. Farklı oranlarda niyobyum (Nb) ekli örnek malzemeler katıhal tepkime methodu ile üretilmiştir. XRD ölçümlerinde, 2223 yüksek sıcaklık fazı hemen hemen tek faz olarak gözlenmiştir. $x = 0.10$ oranına kadar artan Nb etkisi ile 2223 yüksek sıcaklık fazı artmıştır. R-T ölçümlerinde; $x = 0.20$ oranına kadar örneklerin kritik sıcaklık (T_c) değeri 96 dan 104 K e artmıştır. Artan Nb miktarı ile R-T grafiklerinde süperiletkenlik durumuna (sıfır direnç) geçiş keskinliği azalmıştır. Yine $x = 0.20$ oranına kadar kritik akım yoğunluğu (J_c) değerinin büyük ölçüde arttığı görülmüştür. Hem A.C. duygunluk hemde R-T ölçümlerine göre süperiletkenlik özelliklerinin gelişimine bakıldığında $x=0.20$ değerindeki Nb miktarının optimum değer olduğu tespit edilmiştir. $x = 0.30$ üzerindeki Nb ile yüksek sıcaklık fazlarının miktarı ve süperiletkenlik özellikler azalmıştır. Elde edilen ölçümler; $x=0.20$ oranında optimum Nb konsantrasyonu içeren BSCCO süperiletkenlerde; süperiletken fazları, taneler arası çiftlenimi ve süperiletkenlik parametrelerinin (J_c, T_c) arttırdığını göstermiştir [14].

Mahtali ve Chamekh taraflarından yapılan çalışmada (2010); $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ seramik malzemesine Pb ekleyerek, malzemenin süperiletken ve manyetik özelliklerini incelemişlerdir. Bizmuta dayalı süperiletkenlerin arasından, yüksek kritik sıcaklık ($T_c=95-110\text{K}$) değeri ve birçok uygulamaya sahip olduğundan $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ (Bi-2223) fazı çalıştıklarını belirtmişler. $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ ($0\leq x\leq 1$) yapısındaki malzemelerini geleneksel katıhal tepkime yöntemi kullanarak hazırlamışlardır. XRD ölçümlerinde, çoğunlukla Bi-2212 fazı beraberinde Bi-2201 ve

Bi-2223 fazı görülmüştür. Ancak sinterleme sonrası çoğunlukla Bi-2223 fazı, bununla beraber Bi-2212 fazı gözlenmiştir. SEM ölçümlerinde, $0.3 \leq x \leq 0.4$ oranındaki eklemede taneler arası bağların iyileşmesi ve düzgün tanelerin oluşması ile beraber taneler arasındaki boşlukların azaldığı görülmüştür. M-H ölçümlerinde, 4.2 K' de elde edilen eğrilerin eğimi, Pb miktarı artışı ile azalmıştır. Bi-2223 fazın karalılığının düşük olduğunu ve yüksek orandaki Pb eklenmesi ile karalılığın, safsızlığın, yüksek Tc değerinin sağlanabileceğini vurgulamışlar. Düşük oranda ($0 < x < 1$) Pb katkısı içeren $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ seramik malzemesinde Bi-2212 fazı olmaksızın Bi-2223 fazına ulaşmanın zor olduğunu elde etmişlerdir. Yüksek oranda Pb eklenmesi ile fazla miktarda Pb içeren ikincil fazlar oluştuğu gözlenmiştir. $x=0.3, 0.4$ oranındaki ekleme ile Bi-2223 fazının baskın olduğu gözlenmiştir. Tüm sonuçlarda Bi-2223 fazındaki malzemede optimal değerde Pb eklenmesinin uygun olduğunu gözlemlemişlerdir [28].

2.1.2. BSCCO Süperiletken Malzeme İçerisine Nanoboyuta Element Katkılama Çalışmaları

Öztornacı ve Özkurt taraflarından yapılan çalışmada (2017), $\text{Bi}_{1.8}\text{Sr}_2\text{Au}_x\text{Ca}_{1.1}\text{Cu}_{2.1}\text{O}_y$ (Bi-2212) seramik malzemesinin yapısal ve manyetik özelliklerini araştırmışlar. Bi-2212 yapı içerisine nano boyutlu altın (Au) katkılayarak, $\text{Bi}_{1.8}\text{Sr}_2\text{Au}_x\text{Ca}_{1.1}\text{Cu}_{2.1}\text{O}_y$ polikristal malzemesi için $x=0.0, 0.05, 0.1$ ve 0.2 oranında katkılamalar yaparak geleneksel katıhal tepkime methodu ile malzemeleri sentezlemişlerdir. XRD ölçümlerinde, Bi-2212 fazı anafaz olduğu ve Au katkılanması ile piklerin şiddetlerinde artış olduğu gözlemlenmiştir. Piklerin genişlikleri ise aynı kalmış, bu sonuçta hazırlanan malzemelerin tanecik boyutlarının yaklaşık olarak aynı olduğunu göstermiştir. Hem katkılı hem de katkısız malzemelere bakıldığında c eksen boyutunda önemli değişiklik olmadığı bu nedenle Bi-O tabakaları arasında elektrostatik güçlerde önemli bir değişim olmadığını ve Au yapıya katılmadığını elde etmişlerdir. SEM ölçümlerinde ise LFZ yöntemi ile sağlanan taneli yapılar kadar düzenli morfolojik yapı açık olarak gözlemlenmiştir. Optimum miktarda nano Au katkılanması ile birlikte uygun malzeme hazırlama yöntemi sağlandığında oluşan homojen karışım nedeni ile Bi-2212 süperiletkenlerde Jc özelliklerini geliştiren tanecik yapısı oluşabileceği belirtilmiştir. R-T ölçümlerinde, artan katkılama ile örneklerin Tc(onset) sıcaklığı azalırken, Tc(offset) sıcaklıklarında artış gözlemlenmiştir. Tc(offset) sıcaklık değerinde gözlemlenen artışın, altın atomlarının süperiletken taneler arasındaki boşluklara yerleşerek taneler arasındaki iletimi geliştirmesi ile ilgili olabileceği vurgulanmıştır. Manyetik ölçümler, $\pm 2T$ aralığında uygulanan 10 K sıcaklıkta yapılmıştır. Ölçümlerde hemen hemen aynı M-H eğrileri gözlenmiş, bu durumun benzer tanecik yapısı ve süperiletken fazları işaret ettiği belirtilmiştir. Elde edilen manyetik-histerezis eğrilerinde en geniş alan maksimum oranda ($x=0.2$) nano altın eklenmiş olan örnekte gözlemlenmiştir. Bu sonucun taneler arasındaki boşluklara yerleşen altın atomları nedeni ile hem yeni pinning

merkezlerinin oluşumunu hemde taneler arasında elektriksel iletimin gelişimine dayalı olabileceğini ifade etmişlerdir [75].

Oboudi tarafından yapılan çalışmada (2017), $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ malzemesinin içerisine nano boyutta Y_2O_3 (0.2, 0.4, 0.6, 0.8 ve 1.0) eklenerek süperiletken özelliklere olan etkileri araştırılmıştır. Örnekler katı hal tepkime yöntemi ile hazırlanmıştır. XRD ölçümlerinde, tüm malzemelerin örgü yapısı ortorombik olduğunu ve Bi-2223 fazı baskın olması ile beraber hem Bi-2212 hemde Bi-2223 fazı görülmüştür. Ayrıca $2\theta = 36.8^\circ$ de $\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_7\text{O}$ ve $2\theta = 32.5^\circ$ de Ca_2PbO_4 gibi fazları da mevcuttur. Y_2O_3 nanopartiküllerinde artış ile $x=1.0$ wt% ağırlıklı oranında c örgü parametresinde az miktarda elde edilmiştir. Malzemelerin kristal örgü parametrelerinin hemen hemen aynı kaldığı görülmüştür ve artan nano Y_2O_3 katkılması kristal yapıda olumsuz bir etki göstermemiştir. SEM ölçümlerinde; Y nanopartiküllerinin tanelerin şeklini etkilemeden tanelerin arasındaki iletimi geliştirdiği görülmüştür. Direnç ölçümlerinde, tüm örneklerin süperiletkenliğe geçiş sıcaklığına keskin bir iniş gösterdiği ve geçiş sıcaklığı (T_c) değerlerinin 110–113 K aralığında olduğu elde edilmiştir. $x=1.0$ wt% katkı miktarına kadar artan nano Y katkısı J_c değerlerini %200 artırırken, T_c değerlerini %3 oranında artırmıştır. Bu artan sonuçların, pinning merkezleri ve taneler arasındaki iletimin gelişiminin katkıda bulunduğu belirtilmiştir [76].

Yavuz ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada (2016), SnO_2 nanopartikül katkılı (Bi, Pb)-2223 malzemesinin özellikleri araştırılmıştır. $\text{Bi}_{1.7-x}\text{Pb}_{0.3}\text{Sn}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($x = 0.00, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) malzemeleri katıhal tepkime methodu ile üretilmiştir. XRD ölçümlerinde, tüm örneklerde Bi-2223 fazı ve Bi-2212 fazı, yanı sıra süperiletken olmayan Ca_2PbO safsızlık fazlarının mevcut olduğunu görülmüştür. Malzeme içerisindeki Bi-2223 ve Bi-2212 fazı yüzdeleri hesaplanmış, artan nano- SnO_2 katkılması etkisi ile $x = 0.10$ – 0.20 katkılama aralığında 48.18 den 47.60 a Bi-2223 fazı (%) azalmış, $x = 0.10$ katkılama aralığında 49.49(%) a artmıştır ve $x = 0.10$ – 0.20 katkılama aralığında 49.49 dan 44.74(%) e düştüğü elde edilmiştir. Miller indisleri ile hesaplanan kristal örgü parametrelerinde hemen hemen hiç değişim görülmemiş. Bu sonucun; nano- SnO_2 Bi-2223 kristal yapı içerisine girmediği fakat tane sınırlarındaki etkisini açıklayabileceği belirtilmiştir. SEM sonuçlarına göre; artan nano- SnO_2 katkısı beraberinde; tane boyutlarında, boşluklar ve safsızlıklar artması ile azalmıştır. Bu durumun, nano- SnO_2 moleküllerinin tane sınırlarının gelişimini engellediği ifade edilmiştir. $p = 0.16 - [(1 - T_c/T_{c\max})/82.6]^{1/2}$ ($T_{c\max} = 110\text{K}$, Bi-2223 için) bağıntısı ile hesaplanan hol konsantrasyonu (p) değerleri artan nano- SnO_2 katkısı ile 0.160 dan 0.115 e azalmıştır, ayrıca artan katkılama ile T_c değeride azalmıştır. Nano- SnO_2 katkısı süperiletken özellikleri olumsuz yönde etkilemiştir [77].

Zelati ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada (2014), Eu_2O_3 nanopartikül katkısının BSCCO süperiletkenlerin yapısal ve süperiletken özelliklere etkisini araştırmışlardır.

$\text{Bi}_{1.6}\text{PbSr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y + \text{Eu}_2\text{O}_3$ ($x=0.0, 0.3, 0.5$ ve 1.0) örnekleri sol-jel metodu kullanarak hazırlanmışlardır. XRD ölçümlerinde, örneklerde temel faz olarak Bi-2223 fazı oluşmuştur yanı sıra Bi-2212 fazıda gözlenmiştir. XRD ölçümlerinden; elde edilen pikler yardımıyla, fazların yüzdelik yoğunlukları hesaplanmış ve dört numunede sırası ile %76, 80, 84, 70 Bi-2223 fazı içerdiği elde edilmiştir. Bi-2223 fazının oranı $x = 1.0$ nano boyutta Eu_2O_3 katkılı örneğe kadar artarken, $x = 1.0$ katkılı örnekte Bi-2223 fazının oranı azalmıştır. Malzemelere Eu nanopartikül katkılanması yapılması ile örgü parametre değerlerinde değişim görülmemiştir. Bu durum Bi-2223 kristal yapısına Eu nanopartiküllerinin yapıya girmediğini göstermekte olduğunu ifade etmişlerdir. Hesaplanan örgü parametrelerinde kristal yapının ortorombik olduğu görülmüştür. SEM ölçümlerinde, beyaz renkli olan Eu nanopartikülleri taneler arasına yerleştiği mikrofotoklerden açıkça görülmektedir. Bu partiküller, taneler arasında iletimi arttırabileceği ve vorteksleri sabitlemek için pinning merkezlerini arttırabileceği belirtilmiştir. TEM ölçümlerinde ise Eu nanoparçacıklarının tane sınırları arasına yerleştiğini gözlemlemişler. Teorik olarak hesaplanan literatürdeki BPSCCO sisteminin yaklaşık olarak yoğunluk değeri 6.3 g/cm^3 dir. Archimedes yöntemi kullanılarak hesaplanan yoğunluk değerleri $x = 0.0$ dan $x = 1.0$ katkılama oranındaki malzemelerin sırası ile pelletlerdeki hesaplanan yoğunluk değerleri $5.48, 5.23, 5.11$ ve 4.92 g/cm^3 tür. Teorik hesaplanan değerle kıyaslandığında %78, 87 miktarında kütle (bulk) elde edilmiş, bu sonucun seramik süperiletkenler içerisindeki boşluk ile ilgili olduğu belirtilmiştir. $x=0.0, 0.3$ ve 0.5 örneklerine ait (T_c onset) değerleri 109.5 K , $x=0.1$ katkılı örnekte 107 K değerinde olduğu elde edilmiştir. Hem örneklerden en yüksek süperiletkenliğe geçiş sıcaklığı (T_c), hemde grafikteki en dar süperiletkenliğe geçiş genişliği $x = 0.5$ katkılı örnekte görülmüş ve bu sonucun taneler arası iletim artışını işaret ettiği belirtilmiştir. $J_c(T_p) = H_p/R$ bağıntısı ile hesaplanan J_c değerlerinde, $x = 0.5 \text{ wt\%}$ Eu nanopartikül katkılama oranına kadar artış görülmüştür. $x = 0.5 \text{ wt\%}$ Eu nanopartikül katkılama oranına kadar taneler arası iletimin gelişimine bağlı olarak süperiletken özelliklerde daha iyi sonuçlar elde edilmiştir [78].

Özkurt tarafından yapılan çalışmada (2013), Bi-2212 seramik süperiletken malzemelerine WO_3 nanopartikülünün eklemesinin yapısal ve mekaniksel özelliklerdeki etkileri araştırılmıştır. $\text{Bi}_{1.8}\text{Sr}_2\text{W}_x\text{Ca}_{1.1}\text{Cu}_{2.1}\text{O}_y$ malzemesine 40 nm boyutunda ($x = 0.0, 0.05, 0.1$ ve 0.25) oranında ekleme yapılarak dört farklı malzeme hazırlanmıştır. Malzemeler katı hal tepkime yöntemi ile üretilmiştir. XRD ölçümlerinde, ikincil fazlar beraberinde çoğunlukla Bi-2212 fazı olduğu görülmüştür. Elde edilen örgü parametrelerine göre hem ortorombik hemde tetragonal kristal yapısı olduğu gözlenmiş. WO_3 katkısı ile c örgü parametresi değeri 30.888 den 30.678 Å a düşmüş, c parametresinde bu azalma zayıf elektriksel iletimi işaret edebileceği ifade edilmiştir. Yüksek miktarda WO_3 katkısı ($x = 0.1$ ve 0.25) içeren örnek malzemelerde W içeren ikincil fazlar görülmüş, bununda Bi-2212 örgüsüne W nin katılmadığını işaret ettiğini belirtmişler. SEM ölçümlerinde; düzlemsel tanecikler, tanecikli yapı ve biraz boşluklar

gözlemlenmiştir. Katkısız örnekte Bi-2212 yi gösteren düzlemsel taneler çok miktarda iken katkılı örnekte düzlemsel tanelerin daha az olduğu görülmüştür. Boşluklu yapının oluşup araya yerleşen nanopartikül tanecikleri pinning merkezlerini sabitleyici olarak davranmadığında süperiletkenlik özelliklerin olumsuz etkilendiği belirtmiştir. Elektriksel ölçümlerde; T_c (onset) değerleri, katkılama oranı artışı ile azalmış, bu durumda tanecikler arasındaki bağlantıların azaldığını işaret ettiği belirtilmiştir. Hole konsantrasyonu hesaplamaları $p = 0.16 - [(1 - T_c/T_{c\max}) / 82.6]^{1/2}$ bağıntısı ile yapılmış, burada $T_{c\max}$ Bi-2212 fazı için 85K alınmış ve değerlerde azalma olduğu görülmüştür. Manyetik ölçümler; 10 ve 25 K sıcaklıklarında, ± 2 T arasında uygulanan manyetik alanda yapılmış ve M-H eğrileri elde edilmiştir. 10 K de homojen döngüler elde edilmiş, bu döngü incelendiğinde en geniş alan $x=0.05$ katkılı örnekte gözlenmiştir. Hesaplanan J_c değerinde de önemli bir düşüş gözlemlenmiştir, bu sonucunda yine nanoWO₃ miktarının artmasıyla oluşan safsızlık fazlarının, etkin çivileme merkezi gibi davranmadıklarının göstergesi olduğu ifade edilmiştir [79].

2.2. BSCCO Süperiletken Malzemesinin Üretiminde Kullanılan Farklı Yöntem Çalışmaları

2.2.1. LFZ Yöntemi İle Hazırlanan BSCCO Süperiletken Malzeme Çalışmaları

Özçelik ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada (2015); LFZ ile hazırlanan Bi-2212 çubukların süperiletkenliğinde yitrium katkılama oranının etkisini araştırmış faz oluşumları ve mikroyapıları araştırılmıştır. Bi₂Sr₂Ca_{1-x}YxCu₂O_{8+δ} polikristal malzemeleri $x=0.0, 0.05, 0.075, 0.1$ ve 0.20 oranlarında yitrium katkılama oranı yapılmıştır. XRD ölçümlerinde, temel yapının 2212 fazı olup az miktarda reaksiyona girmemiş Y₂O₃ rastlanılmıştır. Kristal örgü parametrelerinin pseudo- tetragonal yapıda olduğu $a, b=5.40 \text{ Å}$, c örgü parametresinin ise $c= 30.8 \text{ Å}$ değerinde olup Bi- 2212 kristal yapısı ile uyumlu olduğu belirtilmiştir. 0.075 konsantrasyonlu örneğin boyutlarında artış, Y katkısı artışı ile de azalma gözlemlenmiştir. XRD pikleri indekslenilmiş ve 2212 fazının (001) ile uyumlu olduğu görülmüştür. Bu durumda, Bi-2212 fazının gelişim yönünün, c eksenine dik olduğunu işaret ettiği belirtilmiştir. SEM ölçümlerinde; ana fazın Bi-2212 olup yanı sıra Bi-2201 fazı gözlenilmiştir. Direnç ölçümlerinde; tüm malzemelerin yaklaşık aynı değerde 92 K de keskin bir şekilde sıfır dirence geçişi görülmüştür. Manyetik ölçümlerden elde edilen histerezis eğrileri yardımı ile Bean model kullanılarak hesaplanılmış ve en yüksek değer katkısız örnekte elde edilmiştir. Artan Y katkısı ile J_c değerlerinin azaldığı gözlenilmiş ve bu durumun tane sınırları, zayıf bağlar ve yapısal kusurlar nedeni ile olabileceği belirtilmiştir. Yitrium katkısının, malzemenin kristal yapısının iyi bir yönelime sahip olmasına katkısı olmamıştır. Artan Y katkısı ile tane yönelimlerinin zayıflamış olabileceği belirtilmiştir [80].

Özkurt ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada (2015); LFZ yöntemi ile hazırlanan Bi-2212 seramiğinde Yb (iterbiyum) katsının etkisi araştırılmıştır. Bizmut bölgelerine $x = 0.0, 0.05, 0.1$ ve 0.25 oranlarına Yb katkılanması yapılarak, $\text{Bi}_{2-x}\text{Yb}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ malzemeleri hazırlanmıştır. Öncül malzemeler homojen karışım için gereken işlemleri gördükten sonra çubuk şeklinde örnekler elde etmek için 200 MPa basınç uygulanmıştır. Çubuk haline gelen örnekler LFZ sistemi uygulanmıştır. Bi-2212 fazının çoğunluğunu sağlamak için 860 °C de 60 saat ve 800 °C 12 saat olmak üzere iki aşamada örnekler sinterlenmiştir. XRD ölçümlerinde; Bi-2212 fazı ana faz olarak elde edilmiş bunu yanı sıra az miktarda $2\theta \cong 20.48, 36.76, 57.08$ değerlerinde ikincil fazlar gözlenmiştir. Bu az miktardaki süperiletken olmayan ikincil fazlar, etkili pinning merkezi oluşumu ile yüksek kritik akım yoğunluğu (J_c) değerlerine ulaşılabilmektedir, süperiletkenliğe geçiş sıcaklığı (T_c) yi büyük ölçüde etkilemediği belirtilmiştir. Tüm örneklerin kristal yapısının tetragonal yapıda olduğu elde edilmiştir. Artan Yb katkılanması ile c örgü parametre değeri lineer olarak azalsa bile benzer değerlere sahip olduğu gözlenmiştir. Bu durumunda örneklerin faz yapısında önemli değişimlere neden olmadığı ifade edilmiştir. SEM ölçümlerinde farklı renk oluşumlarının mevcut olduğu görülmüştür. Artan Yb katkısı ile de koyu gri ve beyaz renklerde artış olmuş, bu sebeple süperiletken olmayan fazların oluşabileceğini işaret ettiği belirtilmiştir. Elektriksel ölçümlerde; $T_c(\text{onset})$ ve $T_c(\text{offset})$ değerleri, artan Yb katkısı ile aşamalı olarak azalmış, ikincil fazların oluşumu nedeni ile en yüksek direnç değeri, yüksek miktarda Yb katkılı örnekte gözlenmiştir. M-H ölçümlerinde ve Bean model ile hesaplanan J_c değerlerinde en olumlu sonuçlar 0.05 Yb katkılı örnekte elde edilmiştir [81].

Mora ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada (2007), $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ malzemesine ($x=0$ ve 0.4) oranında Pb katkılanması yapılmıştır. Bi-2212 yapısına uygun $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ve $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ malzemeleri LFZ tekniği kullanılarak hazırlanmıştır. 300 ve 77 K sıcaklığı aralığında, 1 mA dc akımı uygulanarak dört nokta methodu ile direnç ölçümleri yapılmıştır. Kritik sıcaklık değerleri hesaplanmış ve Pb katkısı ile beraber 90 K'den 86 K'e düşmüştür. SEM ölçümlerinde, koyu renkte bizmutsuz ikincil fazlar ve bizmutça zengin (Bi-2201 ve Bi-2212) fazlar gri renkte görülmüştür. Pb katkısı kristal yapıyı bozarak, bizmutça zengin olan kristal yapıda rastgele yönelimli tanelere sebep olmuştur. Mekanik özelliklerin incelenmesi için σ , EY, Hv ve Weibull parametreleri hesaplanmıştır. Saf malzemedan elde edilen σ ve EY değerleri, Pb katkılı malzeme ile kıyaslandığında daha yüksek değerlere sahip olduğu elde edilmiştir [7].

Özkurt ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada (2012); 5, 15, 30 ve 60 mm/h değerinde farklı hızlar uygulanarak LFZ tekniği ile üretilen $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x/3\text{wt.}\%$ Ag malzemesi hazırlamışlardır. Bu hız değerleri ile tanecik yönelimi arasındaki ilişkiyi araştırmışlardır. Öncül tozlarla hazırlanan $\text{Bi}_{2.02}\text{Sr}_{2.02}\text{Ca}_{0.98}\text{Cu}_{1.99}\text{O}_x/2.9 \text{ wt.}\%$ Ag malzemelere 1 dakika süresince 200 MPa soğuk basınç uygulanarak 120 mm uzunluğunda ve 3 mm çaplı seramik malzemeler

elde etmişlerdir. Silindir malzemeler LFZ cihazında yönlü bir katılaşma işlemi geçirmiş, bu işlemde çubuklara 5, 15, 30 ve 60 mm/h lik büyüme hızları uygulanmış. Bu süreçte büyütme hızı olarak bu farklı hızlar kullanılırken, eriyik bölgenin homojenliğini sağlamak için besleme (feed) kısmı saat yönüne ters yönde 15 rpm hızda, silindir geometrisini korumak için taneciklendirme (feed) kısmı saat yönünde 3 rpm hızda döndürülmüştür. LFZ yöntemi uygulamasından sonra, 150 mm uzunluğunda ve 2 mm çapında çubuklar elde etmişlerdir. Sinterleme sürecinde, 860 °C de 60 saat ve 800 °C 12 saat olmak üzere iki iki aşamada örnekler sinterlenmiştir. SEM görüntülerinde beş farklı faz görülmüş. XRD ve SEM sonuçlarına göre tüm örneklerde bizmutsuz (Sr, Ca)CuO₂ ve Bi-2201 gözlenilmiştir. 5mm/h değerindeki büyütme hız ile hazırlanan önekte, diğer 15, 30, ve 60 mm/h hızda geliştirilen örneklerle göre bu ikincil faz miktarlarının daha fazla olduğu, bu durumun düşük hız nedeni ile olabileceği belirtilmiştir. Manyetik ölçümlerde 10 K de elde edilen M-H eğrilerinde 15 mm/h hızında hazırlanan örneğe ait M-H eğrisinin en geniş olduğu elde edilmiştir. Ayrıca 15 K ve 25 K de M-H ölçümleri yapılmış ve histerezis eğrilerinin kapladığı alanın artan sıcaklık ile giderek azaldığı görülmüştür. 10 K de elde edilen M-H eğrilerinden Bean's model yardımı ile hesaplanan J_c değerlerinden 15 mm/h büyütme hızı ile hazırlanan örnekte daha yüksek J_c değerleri gözlemlenmiş. Manyetik özelliklerin gelişiminde 15 mm/h büyütme hızının en uygun değer olduğu görülmüştür [82].

A. Sotelo ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada (2005); LFZ (laser floating zone) ile hazırlanan Bi-2212 malzemesinde Ag katkısının etkisini araştırmışlardır. Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ+x} wt.% Ag malzemesine değişik oranlarda Ag eklenerek sol-jel yöntemi kullanmışlardır. Bi-2212+x wt.% Ag malzemesine, ağırlıkça yüzde x = 0, 1, 3, 5, 10, 20, 30 ve 40 oranında Ag eklenmiş. Çubuk halinde örnekler elde etikten sonra CO₂ lazer içeren LFZ yöntemi örneklerle uygulanmıştır. Homojen bir karışım, küçük taneler ve katyonlar sağlamak için nitratlar yardımıyla sol-jel yöntemi kullanımı tercih edilmiştir. XRD ölçümlerinde; ana faz olarak Bi-2212, bunun yanı sıra Ca₂CuO₃ (2:1), (Sr,Ca)CuO₂ (1:1), Cu₂O, (Sr,Ca)₁₄Cu₂₄O₄₁ (14:24) gibi ikincil fazları tespit edilmiştir. İkincil fazları yalnızca, %3 ün den fazla Ag (gümüş) katkılmasının olduğu örneklerde görülmüştür. Büyük ölçüde gümüş katkısı erime sürecini etkilemiş, çünkü benzer erime şartları elde etmek için yüksek gümüş katkısı, güçlü lazer kullanımının zorunda olduğu belirtilmiştir. Mekanik özelliklerindeki önemli gelişimi, 115 den 160MPa değerlerinde %1 Ag katkılı örnekte gözlenmiştir. Gümüş katkılması ile mekaniksel özellikler azalırken %5 katkılı örnekte büyük silindir şeklindeki gümüş tanelerinin oluşumu ile daha olumlu mekanik özellikler gözlenmiştir. Elektriksel özelliklere bakıldığında, tüm örneklerin geçiş sıcaklığı değeri (T_c) hemen hemen aynı olduğu görülmüştür. Çubukların taneciklendirilmesinde küresel parçacıkların şekilleri uzayıp malzemenin boşluklarına yerleşerek mekanik özelliklerinin gelişimini sağladığı elde edilmiştir. Yapılan ölçümlerden

süperiletkenlik özelliklerin hemen hemen aynı kaldığını, Ag katkısının % 5' ten fazla olduğunda hem mekanik hem de süperiletken özelliklerin olumsuz etkilendiğini gözlemlemişlerdir [83].

Özaslan ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, Bi-2212 sistemine Co (kobalt) katkılması yaparak sistemin yapısal, elektriksel ve manyetik özelliklerini araştırmışlardır. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ malzemelerine ($x = 0.0, 0.05, 0.10, 0.25$) oranında katkılar yapılmış, malzemelerin üretiminde LFZ tekniği kullanılmıştır. XRD ölçümlerinde ana faz olarak Bi-2212 fazı görülmüş ve Co ait bir safsızlık fazına rastlanmamıştır. Az miktarda CaCuO_2 safsızlık fazı gözlenmiştir. Hesaplanan örgü parametrelerinde tüm örneklerin kristal yapısının tetragonal olduğu görülmüştür. Artan Co katkısı ile c örgü parametreleri azalmış, bu durumun Cu-O düzlemleri arasındaki mesafe ile ilgili olduğu belirtilmiştir. SEM ölçümlerinde, farklı fazların olduğunu ifade eden farklı renklemeler gözlenmiş. Co ait bir safsızlık fazı görülmemiş, Co yapı içerisine katıldığı bu ölçümden de gözlenmiştir. EDS analizlerinde, Co ve Cu iyonik yarıçaplarının az miktarda farklı olduğu görülmüş ve durumun elementlerin yapı içerisine girişine izin verdiği belirtilmiştir. R-T ölçümlerinde; 130 K den 5K e kadar malzemeler soğutulurken direnç değerleri elde edilmiştir. Elde edilen grafiklerde $T_c(\text{onset})$ sıcaklığı üzerinde maksimum katkılı örnek yarıiletken gibi davranmış, diğer örnekler metalik davranış göstermiştir. Artan Co miktarı ile beraber T_c geçiş sıcaklığı değerlerinin aşamalı olarak azaldığı görülmüştür. Hesaplanan hol konsantrasyonları, artan Co katkısı ile beraber azalmıştır. Co^{3+} iyonları, Cu^{2+} iyonlarının bulunduğu bölgede yer alırken O_2 miktarındaki değişim nedeni ile bu sonucun gözlenebileceği belirtilmiş. Sistemin süperiletkenlik özellikleri katkılama ile olumsuz etkilendiği bu sonuçta da görülmüştür. Manyetik ölçümlerde; elde edilen eğrilerin kapladığı alanda Co katkılması ile azalmıştır. Bean model ile hesaplanan J_c değerlerinde de artan katkılama ile beraber azalan değerler görülmüştür [10].

2.2.2. Katı Hal Tepkime Yöntemi İle Hazırlanan BSCCO Süperiletken Malzeme Çalışmaları

Boussof ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen çalışmada (2016), $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{2.0}\text{Ca}_{1.1}\text{Cu}_{2.1}\text{O}_y$ polikristal örneklerine farklı oranlarda Zr katkısı yapılmış süperiletkenlik özellikler üzerine etkisi araştırılmıştır. $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{2.0}\text{Ca}_{1.1}\text{Cu}_{2.1}\text{M}_x\text{O}_y$, $\text{M} = \text{Zr}$ ($x = 0.0, 0.01, 0.02$ ve 0.04) örnekleri katıhal tepkime yöntemi ile üretilmiştir. XRD ölçüm sonuçlarında, bazı ikincil safsızlık fazları oluşmasına rağmen, temel faz yapısı Bi-2212 yüksek sıcaklık faz yapısıdır. Diğer bir taraftan $x = 0.02$ ZrO_2 katkılama oranına kadar örneklerde safsızlık fazlarının yoğunluğunun artması ile birlikte Bi-2212 fazına ait pik şiddetlerinde azalmalar gözlemlenmiştir. Ancak maksimum ZrO_2 katkılanan örnekte pik şiddetlerinde artış ve safsızlık fazlarında azalma tespit edilmiştir. Ayrıca katılma ile tüm örneklerin kristal yapısının değişmediğini ve tetragonal yapıda ($a=b \neq c$) kaldığını gözlemlenmiştir. SEM mikro yapı

analizlerinde katkısız örnekte zayıf bağlı plaka benzeri tanelerin rastgele yönelimli dağılımı tespit edilmiştir. Diğer örnekler ile karşılaştırıldığında $x = 0.01$ katkılı örnekte daha az boşluklu yapı ile daha düzenli tane yönelimleri oluşmuştur. Öz direnç ölçümlerinde, tüm örneklerin geçiş sıcaklığı üzerinde yarıiletken davranışı sergilediği görülmüştür. $X = 0.02$ ZrO_2 katkısı ile üretilen örnek ise diğer örnekler ile karşılaştırıldığında bu örnekte optimum hol konsantrasyonu elde edilmesi ile en yüksek geçiş sıcaklığına sahip olduğu gözlenmiştir [11].

Özkurt ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada (2012), MoO_3 katkısının Bi-2212 süperiletkenlerine etkilerini araştırmışlardır. $Bi_{1.8}Sr_2Mo_xCa_{1.1}Cu_{2.1}O_y$ polikristal malzemelerini, ($x = 0, 0.05, 0.1$ ve 0.25) oranlarında katkılama yaparak katıhal tepkime yöntemi ile üretmişlerdir. XRD ölçümlerinde, ana faz olarak Bi-2212 fazı yanı sıra Bi_2CuO_4 , $Bi_2O_{2.7}$ süperiletken olmayan ikincil fazlar görülmüştür. Elde edilen ölçümlerde tüm örneklerin kristal yapısının ortorombik olduğu görülmüştür. Artan Mo (Molibden) miktarı ile beraber c örgü parametre değeri 30.874 den 30.795 Å e azalmıştır. Debye-Scherrer bağıntısı ile tanelerin kalınlığı hesaplanmış ve yine artan Mo (Molibden) miktarı ile beraber hesaplanan tanelerin kalınlığı 42.812 den 39.328 nm ye azalmıştır. Malzemelerin boyutlarındaki değişimin Bi-O tabakaları arasındaki elektrostatik güç nedeni ile değişebileceği belirtilmiştir. SEM ölçümlerinde, rastgele yönelimli taneler ve taneler arası zayıf bağlantılar görülmüş. $x=0.1$ katkılı örnekte safsızlık fazlarında artış görülmüştür. EDS ölçümlerinde artan Mo katkısı ile Sr elementi diğer elementlerle karşılaştırıldığında, Sr miktarında artış belirlenmiş. Elektriksel ölçümlerde; $T_c(\text{onset})$ sıcaklığı üzerinde tüm örnekler metalik davranış göstermiştir. Mo katkısı ile ΔT_c aralığında değişimler gözlenmiştir. $T_c(\text{onset})$ değerinde önemli artışlar elde edilmiştir. Hesaplanan hol konsantrasyonu değerlerinde maksimum ($x=0.25$) katkılı örnekte hol miktarı 0.088 iken katkısız örnekte yaklaşık 0.094 olduğu görülmüştür. Bu sonuç, artan Mo katkı ile süperiletken özelliklerin kötüleştiğini göstermiştir. Manyetik ölçümler, ± 2 T manyetik alanda 10 ve 25 K sıcaklıklarda yapılmış. Artan Mo ile beraber aşamalı olarak elde edilen eğri genişlikleri azalmıştır. Azalan bu eğri genişlikleri, etkili flux pinning merkezleri oluşmadığı ve süperiletken olmayan ikincil fazların oluşumu ile olabileceği belirtilmiştir. Bean model ile hesaplanan J_c değerlerinde, katkılama ile azalan sonuçlar elde edilmiş, bu sonucun oluşan zayıf bağlar nedeni ile olabileceği ifade edilmiştir. Mekanik özelliklerdeki değişimi incelemek için örnekler yük uygulanarak Vickers microhardness ölçümleri yapılmış (H_v) değerleri hesaplanmıştır. 2N luk yüke kadar hesaplanan değerlerde lineer olarak azalmalar görülmüş [84].

Asikuzun ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada (2012); Bi-2212 süperiletkenlerine Pr_2O_3 ekleyerek, malzemenin yapısal, süperiletken ve mekanik özelliklerde Pr_2O_3 etkisini araştırmışlardır. Örnek malzemeleri katıhal tepkime methodu ile üretilmiştir. XRD ölçümlerinden, örgü parametreleri elde edilmiştir. Saf örnekle kıyaslandığında Pr_2O_3 etkisi ile c

parametresi azalırken, a ve b parametrelerinin değeri artmıştır. Cu-O tabakasının genişliğini ifade eden a örgü parametre değerindeki artışın Cu^{+2} , Pr^{+3} iyonlarının yerdeğiştirmiş olacağının göstergesi olabileceği ifade edilmiştir. Bi-2212 fazı hazırlanan tüm örnek malzemelerde baskın olduğu, Pr miktarının artışı ile Bi-2201 fazının miktarında artış gözlenmiştir. Pr ye ait bir safsızlık fazına rastlanmamıştır. Hol konsantrasyon değerleri hesaplanmış ve Pr miktarının artışı beraberinde hesaplanan değerlerde azalma görülmüştür. SEM ölçümlerinde, yüzey morfolojisi ve taneler arası bağlantısı Pr_2O_3 artışı ile olumsuz etkilenmiştir. EDX ölçümlerinde, malzemeler hazırlanırken kullanılan elementlerin homojen olarak dağıldığı ve kristal yapıda Sr atomları yerine Pr atomlarının yer aldığı görülmüştür. R-T ölçümlerinden, elde edilen Tc(onset) değerleri Pr_2O_3 eklenmesi ile 87 K den 97 K değerine yükseldiğini elde edilmiştir. Hv (The Vickers hardness), E (elastic modulus), Y (yield strength) ve KIC (fracture toughness) ölçümleri yapılarak malzemelerin yapısal özellikler incelenmiştir. Ölçümler sırasında uygulanan yük miktarı artışı ile beraber hesaplanan değerlerde azalmalar görülmüştür. Pr_2O_3 , Bi-2212 süperiletkenlerinin yapısal, mekanik ve süperiletken özelliklerinde olumsuz etkiler göstermiştir [85].

Özkurt tarafından gerçekleştirilen çalışmada (2014), Bi-2212 süperiletkenlerin mekaniksel özellikleri üzerine Na katkısının etkisi araştırılmıştır. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_{2-x}\text{Na}_x\text{O}_y$ ($x = 0.0, 0.05, 0.1$ ve 0.25) süperiletken malzemeleri, katıhal tepkime methodu ile üretilmiştir. Üretilen malzemelerde Na katkılmasının mekanik özelliklere etkisini Micro Hardness cihazı ile oda sıcaklığında 20 saniye süresince 0.245, 0.49, 0.981, 1.962, 2.943, 4.905 ve 9.81 N değerinde kuvvetler uygulanarak ölçümleri yapılmıştır. Taneciklerin boyutundaki artış, tanecikler arası boşlukların azalması ve tanecikler arası bağların güçlü olması mekaniksel özellikleri etkilediği belirtilmiştir. Uygulanan yük (P) miktarları ile $\text{Hv}=1854.4 (P/d^2)(\text{GPa})$ bağıntısından hesaplanan sertlik değerlerinin birbirine yakın ve en yüksek değeri maksimum katkılı örnekte olduğu görülmüştür. Üretilen malzemelerin uygulanan yüklere karşı verdikleri cevaplar sonucu elde edilen Microhardness (Hv) ölçümleri malzemelerin, indentation size effect (ISE) yi vermekte olup tüm malzemelerin ISE davranışı benzer özellik gösterdiği elde edilmiştir. Meyer yasası ile hesaplanan n değeri ile malzemelerin ISE (indentation size effect) yada RISE (reverse indentation size effect) davranışları belirlenmiştir, n değeri literatürden yapılan çalışmalara göre 2 den az olması gerektiği belirtilmiştir. Hesaplanan n değeri 1.768 den 1.988 arasında değişimler göstermiştir ve tüm malzemelerde elde edilen sonucun 2 den az olduğu belirtilmiştir. Elastik deformasyon modeli (EPD) incelemelerinde, elde edilen strain eğrilerine göre tüm malzemeler elastik özellik göstermiş, pozitif gelişme elde edilmiş bu da iç katmanda elastik özellikleri sürdürülebilirliğini ifade edilmiştir. Enerji dağılım modeli olarak adlandırılan Hays-Kendall yaklaşımı ile de tüm malzemelerde en iyi elastik özelliği gösteren malzemenin maksimum (0.25) katkılı numunde olduğu elde edilmiştir. Tüm malzemeler elastik aralıkta

olduğunda, seramik süperiletkenlerin sertlik değerini hesaplamada kullanılan EPD, PSR ve Hays-Kendall gibi teorik modeller ile hesaplanan sonuçlar ile deney sonuçlarının uyumlu olduğu görülmüştür [6].

Aytekin ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada (2014), yüksek basınç ile hazırlanan Bi-2212 süperiletkeninin fiziksel, mekaniksel ve manyetik özelliklerini incelemişler. $\text{Bi}_{1.8}\text{Sr}_2\text{Ca}_{1.1}\text{Cu}_{2.1}\text{O}_y$ malzemesleri, 1.5 ve 6 GPa aralığında basınçlar uygulayarak katıhal tepkime yöntemi ile hazırlamışlar. XRD ölçümlerinde, tüm örneklerde Bi-2212 fazının temel faz olduğu yanısıra $\text{Bi}_{0.75}\text{Sr}_{1.25}\text{O}_3$ ve Bi_2CaO_4 gibi bazı safsızlık fazları da tespit edilmiştir. Hesaplanan örgü parametrelerinden; minimum basınç uygulanan örnek ortorombik kristal simetriye sahipken, artan basınç değeri ile örnekler tetragonal yapıya sahip olduğu görülmüştür. c örgü parametresi değerinde artan basınç ile biraz arttığı gözlemlenmiştir, bunda muhtemelen değişen oksijen miktarı ile Bi-O tabakalarında atomlar arası mesafeyi artması ile oluştuğu belirtilmiştir. SEM ölçümlerinde, düzlemsel plaka şeklinde taneler gözlenmiş ve 2212 fazına karşılık geldiğini belirtmişler. Maksimum basınç uygulanan örnek, diğer örnekler ile kıyaslandığında daha geniş tanelere sahip olduğu gözlenmiştir. R-T ölçümlerinde; 6 GPa maksimum basınç uygulanan örnek, diğer örnekler ile kıyaslandığında ΔT_c aralığı daha az olduğu görülmüş ve artan basınç değeri ile beraber örneklerin direnç değerlerinde azalma gözlenmiştir. $T_c(\text{onset})$ ve $T_c(\text{offset})$ değerlerine bağlı olarak hesaplanan hol (yük) konsantrasyonu ise artan basınç ile 0.0816 dan 0.0971'e arttığı görülmüştür. M-H ölçümleri; $\pm 2T$ aralığındaki manyetik alanda 10 K ile 25 K sıcaklıklarında yapılmıştır. Elde edilen histerezis eğrilerinden 25 K sıcaklıktaki maksimum basınç uygulanan örnekte en geniş manyetizasyon eğrisini görülmüştür. Mikrosertlik ölçümleri minimum basınç uygulanan örnekte boşluklu yapının fazla olması nedeni ile mikro sertlik değerini olumsuz etkilediği görülmüş, geniş taneciklerin gözlemlendiği maksimum basınç uygulanan örnekte ise diğer örneklerden daha yüksek mikro sertlik değerleri elde edilmiştir. Artan basınç değerinin, süperiletken ve mekanik özellikleri geliştirdiği görülmüştür [86].

Özkurt tarafından yapılan çalışmada (2012), Bi-2223 süperiletkenlerine yapılan yitrium (Y) katkısının malzemenin mekanik özelliklerindeki etkilerini araştırılmıştır. $\text{Bi}_{1.7-x}\text{Y}_x\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ genel formülü olan polikristal örnekler içerisinde $x = 0.0, 0.05, 0.1$ ve 0.2 oranlarında Y katkılanarak örnekler katı hal tepkime yöntemi ile üretilmiştir. XRD ölçümlerinde; saf malzemede Bi-2223 fazın çoğunlukla görülmüştür. Tüm örneklerin kristal simetrisi ortorombik olup, Y katkısı ile c örgü parametre değerinin 30.784 den 30.659a düştüğü görülmüştür. Y katkılamaındaki artış ile c eksenindeki değişim, Bi-O tabakalarındaki yükler arasındaki itici güçlerin artışı ile gerçekleştiği belirtilmiştir. SEM ölçümlerinde; Y katkılama artışı ile malzeme yüzeylerinin olumsuz etkilemiştir. Bizmuta dayalı süperiletken karakteristiğine ait tabakalı düzlemsel tanecikler tüm örneklerde gözlenmiştir. Katkısız örnekte daha büyük ve homojen tanecikler içerdiği tespit edilmiştir. Direnç ölçümlerinde; T_c (onset)

değerleri sırası ile 119.22, 91.54, 85.54, 98.63 K olup, bu farklı sonuçların oluşma sebebinin örgü tuzakları nedeni ile olabileceği belirtilmiştir. Tc (offset) değerleri ile hesaplanan taşıyıcı yük konsantrasyon katkısız ve minimum katkılı örneklerine bakıldığında 0.135 den 0.09 a düşmüştür. Diğer katkılı örnekler için yaklaşık olarak sabit kalmıştır. Manyetik ölçümlerde; $\pm 2T$ aralığındaki manyetik alanda 10 K ile 30 K sıcaklıklarında ölçümler alınarak, M-H eğrileri elde edilmiş beklenildiği gibi artan Y katkılama ile M-H eğrileri çevrelediği alanda azalma görüldüğü ifade edilmiştir. Bu alanın süperiletkenliği yıkmak için gereken enerjiye hemen hemen eşit olduğu belirtilmiştir. $J_c = \Delta M/d$ bağıntısı ile hesaplanan kritik akım yoğunluğu (J_c) değerlerinin 10 K de uygulanan manyetik alanın fonksiyonu olarak grafik elde edilmiş ve burdan da katkısız örnekte en yüksek değer olduğu açıkça gözlenmiştir. J_c değerlerinde elde edilen sonuçta süperiletken fazlarının azaldığını işareti olduğu belirtilmiştir. Vicker mikrosertlik değerleri (Hv), $H_v = 1854.4P/d^2$ (P: uygulanan yük, d: μm de girinti izinin köşegensel boyutdur) bağıntısı ile hesaplanan en yüksek mikrosertlik değeri minimum katkılı örnek için 0.61 GPa değerinde bulunmuştur ve elde edilen sonuçlar birbiri ile uyumlu olduğu görülmüştür. Ayrıca katkılama ile beraber Bi-2223 fazının bozularak, Bi-2212 fazı üretildiği gözlenmiştir [87].

Ghazanfari ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada (2007), BSCCO süperiletkenine Nb_2O_5 ekleyerek malzemenin süperiletkenlik özelliklerindeki değişim incelenmiştir. $(Bi,Pb)_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$ süperiletken polikristal malzemesi katıhal tepkime yöntemi ile hazırlanmıştır. $Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr_2Ca_2Cu_3O_y$ malzemesine $x = 0.0, 0.05, 0.1, 0.3$ wt% Nb_2O_5 oranında eklemeler yapılmıştır. XRD ölçümlerinde, hem (Bi, Pb)-2223 hemde Bi-2212 fazları baskın faz olarak görülmüştür. Ekleme yapılmayan ve yapılan malzemeler kıyaslandığında Bi-2223 fazının miktarında değişim gözlenmemiştir. Bi-2223 yapısına Nb (Niyobyum) elementi, katılmamış ve kristal yapıda bozulmalara neden olmuştur. Örgü parametreleri hesaplanmış, kristal yapının tetragonal olduğu elde edilmiştir. R-T ölçüm sonuçlarında, artan Nb eklemesi ile beraber ΔT_c genişliği azalmıştır. $J_c = H_p/\sqrt{ab}$ bağıntısı kullanılarak hesaplanmış ve Nb eklenmesi ile kritik akım yoğunluğu (J_c) değerinde artış gözlenmiştir. J_c değerindeki bu artışın nedeni, Nb eklemesi ile beraber taneler arasındaki iletimin gelişimi ile olabileceği belirtilmiştir. [8]

Özkurt tarafından yapılan çalışmada (2012), Bi-2212 süperiletkenlerin kristal yapısında bakır bölgelerine Na (sodyum) katkılama ile süperiletkenlik özelliklere etkisi araştırılmıştır. $Bi_2Sr_2Ca_1Cu_{2-x}Na_xO_y$ seramik örnekleri $x = 0.0, 0.05, 0.1$ ve 0.25 katkı oranları ile katıhal tepkime yöntemi kullanılarak üretilmiştir. XRD sonuçlarında; 2212 fazı baskın olup bunun yanında Bi_2CaO_4 gibi ikincil fazlar gözlenmiştir. Bu durumda 120 saat sinterleme süresinin faz oluşumu için yeterli olduğu belirtilmiştir. Malzemelerin kristal simetrilerinin ortorombik olduğu elde edilmiş ve artan sodyum miktarı ile ortorombikten başka bir kristal yapıya geçiş görülmemiştir. Sodyum miktarı artışı ile c örgü parametresi değerinde az miktarda artışlar gözlenmiştir. Debye-Scherrer formülü ile tanecik kalınlıkları hesaplanmış ve katkılama ile beraber giderek

artışlar olduğu gözlenmiştir. SEM ölçümlerinde; Na artışı ile beraber yüzey morfolojisinin pozitif olarak etkilendiği ve maksimum katkılı örnekte düzlem şeklindeki taneciklerin boyutu en geniş gözlemlenmiştir. Sinterleme süreçlerinde, Bi atomlarının erime olasılığından dolayı taneler arasında boşluklar olabileceğinden süperiletken özellikler olumsuz yönde etkilenebildiği belirtilmiştir. Maksimum katkılı örnek, katsız örnek ile kıyaslandığında daha büyük taneler oluşumu gözlenmiş, bununda süperiletken faz oluşumunun zenginleştirdiği ifade edilmiştir. Direnç ölçümlerinde; en yüksek kritik sıcaklığa (T_c) ye sahip olan malzemenin maksimum katkılı örnekte gözlenmiştir. $T_c(\text{onset})$ değeri üzerinde tüm örnek malzemelerin metalik davranı gösterdiği görülmüştür. ΔT_c değerinin artan katkılama ile beraber azaldığını, bununda yapıdaki tanecik boyutlarını geliştirdiği ve hol sayısında artışa işaret ettiği belirtilmiştir. Örneklerin hol yük konsantrasyonu hesaplanmış ve yüksek sıcaklık süperiletkenlerin kritik sıcaklık değeri Cu-O düzlemlerindeki hol sayılarına oldukça bağlı olduğu ifade edilmiştir. Na katkılama ile hesaplanan hol konsantrasyonu (p) 0.0873 den 0.1038 e arttığı elde edilmiştir. Manyetik ölçümlerde, histerezis eğrileri elde edilmiştir, bu eğrilerin özellikle taneler arasında oluşan kritik akım yoğunluğu (J_c) belirlemede önemli olduğu vurgulanmıştır. Artan Na katkısı ile J_c değerinde artış elde edilmiştir ve maksimum katkılı örnekte en yüksek değere ulaşılmıştır. Maksimum katkılı örnekteki yüksek J_c değerine bağlı olarak Na katkısının flux pinning merkezlerini arttırabileceği belirtilmiştir[61].

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Giriş

Yüksek sıcaklık süperiletkenlerinde homojen bir süperiletken faz oluşumu elde etmek, daha yüksek kritik sıcaklık T_c , daha yüksek kritik akım yoğunluğu J_c ve daha fazla manyetik alan taşıma kapasitesi geliştirmek için, malzeme hazırlanma yöntemleri oldukça önemlidir. süperiletken malzemeler hazırlanırken, katıhal tepkime yöntemi, eritme-döküm yöntemi, çözelti-jel yöntemi, cam-seramik yöntemi, LFZ (laser floating zone) yöntemi, EALFZ (electrical assisted laser floating zone) yöntemi, ince film ve kalın film üretme yöntemler gibi pek çok method kullanılmaktadır.

Kullanılacak yöntem seçiminde; malzemelerin homojen karışımı olmasını ve düzenli tanecik yönelimini sağlayacak yöntemlerin seçilmesine dikkat edilmektedir. Süperiletken malzeme hazırlamada yöntemlerin amacı genel olarak homojen karışım ve daha az tane sınırları ile yüksek yoğunlukta istenilen süperiletkenlik fazların oluşumunu sağlamaktır. Çalışmamızda kullanılan polietilemin yöntemi ile başlangıçtaki toz numunelerin homojen bir karışımını sağlarken, LFZ (laser floating zone) yöntemide çubuk halindeki seramik süperiletkenlerde düzenli tanecik yapısına ulaşmak için kullanılmaktadır.

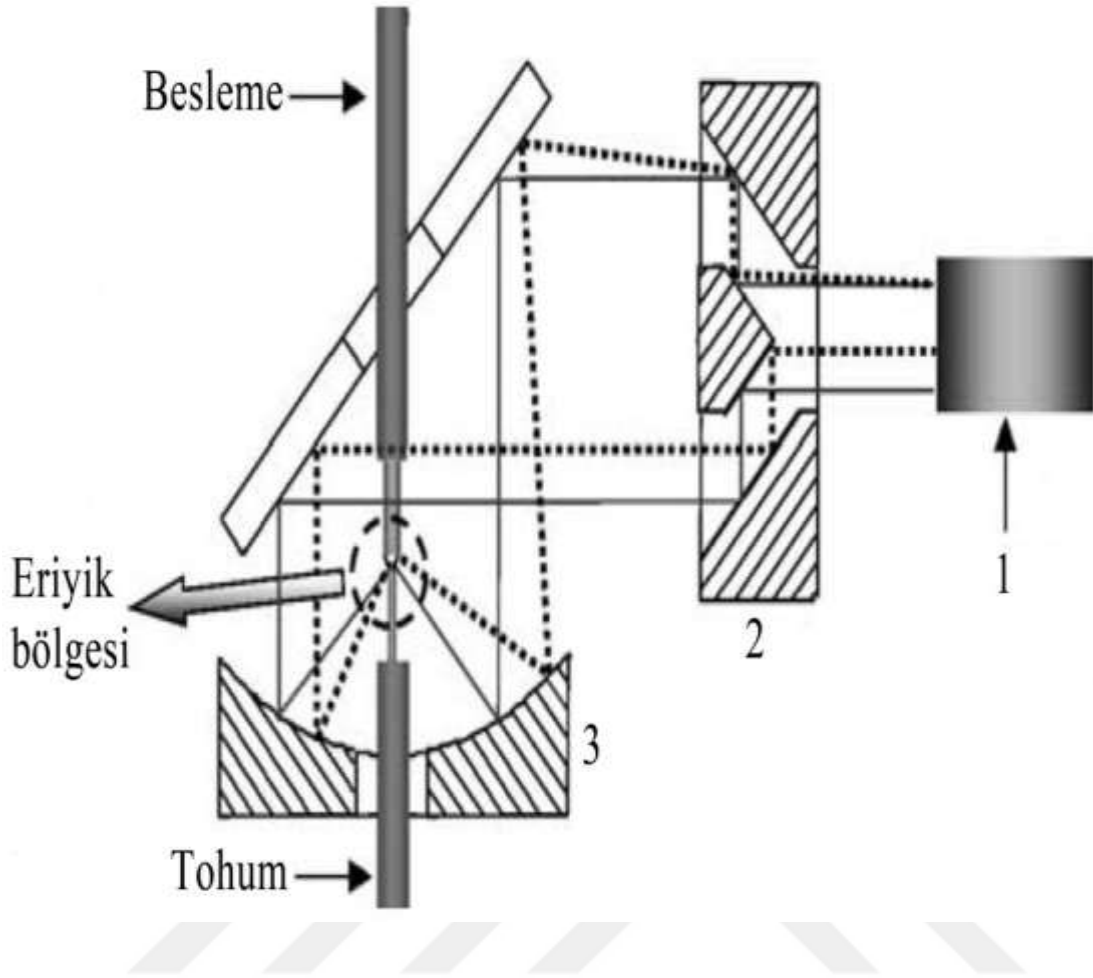
Genel olarak yüksek sıcaklık süperiletken (HTS) malzemeleri hazırlanırken; başlangıç metal oksit toz malzemelerden safsızlıkların uzaklaştırılması ve karbonatların ayrıştırılması için yaklaşık 750-800 °C aralığında farklı kalsinasyon basamaklarının uygulanması, birkaç kez öğütme aşamasının tekrarlanması, yüksek basınç kuvvetleri ile örneklerin prelenmesi, istenilen süperiletken fazların oluşumu için yüksek sıcaklıklarda ısıtım işlemi yapılması gibi temel adımlar uygulanmaktadır. BSCCO süperiletken malzemeleri hazırlanırken en çok kullanılan malzeme hazırlama yöntemlerinden biri de, insan sağlığına az zarar veren ve maliyeti düşük olan katıhal tepkime yöntemidir. Bu yöntemde; öğütme, kalsinasyon, tekrar öğütme ve kalsinasyon işlemlerinde sonra örneklerde istenilen faza ulaşmak ve taneler arası bağları kuvvetlendirmek için malzemenin birkaç adımda kalsinasyonuna devam edilmektedir. Daha sonra süperiletken faz elde etmek ve süperiletkenlik durumuna geçiş sıcaklığı olan kritik sıcaklık değerini yükseltmek için yüksek sıcaklık değerlerinde malzemeler sinterlenir. Bu yöntem uzun zaman almasına rağmen kolay ve ucuz olduğundan, süperiletken malzeme hazırlamada oldukça tercih edilmektedir. BSCCO süperiletkenler malzeme üretiminde çok kullanılan diğer bir yöntemde cam-seramik yöntemidir. Bu yöntemde de başlangıç tozları karıştırılır ve 1000 °C'nin üzerindeki sıcaklık değerinde eriyik hal elde edilir. Sonra hazırlanan örnekler fırın içerisinde bekletilir, hızlıca çıkarılıp kısa sürede kristalleşme elde edilir. Kristalleşmeyi sağlaması cam seramik yönteminin en önemli özelliğidir. Bazı oksitler eritilip soğutulduklarında üç boyutta sürekli,

rastgele yapılar oluşturabilirler. Bu oksitlere cam-yapıcı (glass-forming) veya ağ-yapıcı (network-forming) oksitler denmektedir. En yaygın kullanılan cam-yapıcı oksit SiO_2 dir, bunu yanısıra Bi_2O_3 , GeO_2 , P_2O_5 oksitleri de cam yapıcı malzemeler arasındadır[23]. Cam seramik yöntemi; Bi_2O_3 oksit malzemesinin cam yapıcı özelliği nedeni ile süperiletken sistemler içinde sadece BSCCO sistemine kullanılmaktadır. Diğer HTS süperiletken malzemelerinde cam yapıcı özelliğe sahip oksit malzeme içermediğinden bu yöntemle malzeme üretimi yapılamamaktadır.

3.2. LFZ (Laser Floating Zone) Yöntemi

Lazer sistemlerinin birçok alternatif uygulamalar için kullanımları mevcuttur. LFZ yöntemi, süperiletken malzeme hazırlarken tabakalı ve düzgün tanecik yönelimine sahip bir yapı oluşturmak için kullanılmaktadır. Lazer uygulaması içeren Laser Floating Zone (LFZ) yöntemi ile hazırlanan süperiletken malzemeler de genellikle yüksek dercede kristalografik ve tane yöneliminin çok düzgün olduğu yapılar elde edilir. Malzemelerin morfolojik yapısına bağlı olan tane yönelimlerin düzgün olması ile beraber süperiletken malzemelerde kritik akım yoğunluğu değerleride büyük ölçüde olumlu etkilenmektedir.

LFZ yönteminde iyi şekilde hazırlanmış süperiletken toz malzemeler çubuk şeklinde preslenir. Ancak LFZ kullanılmadan önce tozların homojen karışımının sağlanarak, kalsinasyon işlemleri ile de yüksek homojenlik sağlanmalıdır. Çubuk halinde presden çıkan malzemenin üst kısmından yaklaşık 1cm uzunlukta bir parça kırılır ve tohum (seed) kısmı olarak adlandırılır. Bu kısım LFZ sistemi içerisindeki tutucuya yerleştirilir. Geriye kalan çubuğun uzun kısmı ise besleme (feed) olarak isimlendirilir ve tohumun zıt tarafındaki tutucuya yerleştirilir. Bu iki parça aralarında 1-2 mm mesafe olacak şekilde birbirine yaklaştırılır. Besleme (feed) çubuğunun ucuna lazer uygulanarak bu bölgeyi eritir ve bu sırada eriyen bölge tohum kısmı ile temas eder. Besleme (feed) ile tohum (seed) temas ederek eriyik bölge elde edilir. Ayrıca yapılan bir çalışmada LFZ tekniği ile üretilen çubukların eriyik bölgesine; tohum (seed) bölgesine pozitif, besleme (feed) bölgesine negatif kutuplar bağlanarak 8 A/cm^2 yoğunluğunda doğru akım uygulanmış. Bu uygulama ile de tanecik yönleniminde önemli gelişmeler gözlenmiş ve bu uygulama “Electrical Assisted Laser Floating Zone” (EALFZ) yöntemi olarak adlandırılmıştır [88]. Şekil 3.1 den de görülmektedirki LFZ sisteminde Konkav ve konveks yansıtıcılar içeren optik düzenek ile dağınık gelen lazer ışını demeti malzeme üzerine odaklanır.



Şekil 3.1. LFZ (Lazer Floating Zone) Uygulaması [56].

LFZ yönteminin en önemli kısmı, lazer uygulaması ile eriyik bir bölge eldirmesidir. Şekil 3.1. de gösterilen LFZ sisteminde düzenli tanecik oluşumu için eriyik bölgenin üst kısım feed, bu kısma zıt yönde dönen alt kısım seed birbirlerine zıt yönde farklı hızla dönmektedirler. Farklı hızda dönme sebebi ise hem malzemenin silindirik şeklini korumak hem de eriyik bölgenin merkezde sabit kalmasını sağlamaktır.

Bu sistemde taneciklerin yöneliminde, belirlenen dönme frekans değerleri ve malzemeye dikey doğrultudaki hareket parametresinin önemli etkisi vardır. LFZ (Laser Floating Zone) yönteminin en önemli özelliği oluşan sıvı konveksiyon hareketine sahip olması nedeni ile bu sıvı faza uygulanan hız değerleri de önemlidir. Yapılan bir çalışmada Bi-2212 süperiletken malzemesine hem gümüş katkılanmış hemde LFZ (Laser Floating Zone) yöntemi uygulanmış, bu uygulamada tanecik yönelimi ve tanecikler arası bağlantıların gelişiminde büyütme hızının etkisi araştırılmış. 5, 15, 30 ve 60 mm/h gibi farklı büyütme hızları uygulanmış ve en iyi süperiletkenlik sonuçları 15 mm/h büyütme hızına sahip örnekde gözlenmiştir [89].

Laser Floating Zone (LFZ) yöntemi özellikle BSCCO süperiletken sisteminde Bi-2212 fazı için iyi yönelimli tanecikler oluşturmaktadır [90]. Bu oluşumda iyileşme c eksenine dik yönde

tanecikler yönelir, bu sırada çok az ikincil faz oluşumu gözlenebilmektedir [91]. Bi-2212 malzemesinin üretimi sırasında lazer etkisi ile oluşan malzemenin sıvı hal durumunda malzemenin hareketi ile düzgün yönelimli tanecikler elde edilir. Sıvı malzemedan kristal yapı oluşturulurken a-b düzlemi ile c eksenini arasındaki büyütme hızı ile bu oluşan tanecikler c eksenine dik yönde yüksek bir dizilime sahip malzeme elde edilir [88]. Yüksek sıcaklık süperiletkenlerinde a-b düzlemine paralel bir sıvı akı geçişi sağlamak gerekir, LFZ yöntemi ile sıvı akı akışını sınırlayan malzeme içerisinde tanecikler arası dar açılı kesişim noktalarını azaltarak bu akı geçişi sağlanır.

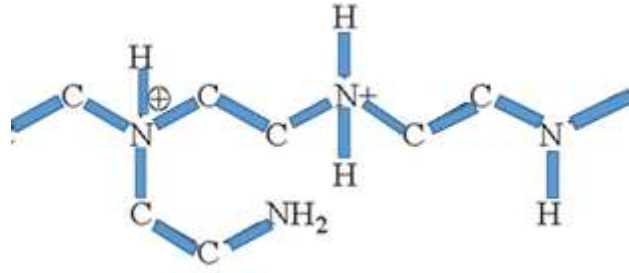
LFZ methodu, malzemenin kontrollü olarak erimesi nedeni ile malzemenin doku geliştirilme çalışmalarından en uygun olanıdır. Elde edilecek mikroyapının boyutunu belirlemek için katılma oranı G/R dikkate alınır. Burada G katılan malzemenin sıvı ve katı arasındaki sıcaklıkta iç yüzeyindeki değişimdir, R ise gelişme (iyileşme) oranıdır [92].

Tek kristal fiberler elde etmek LFZ tekniği ile mümkündür. Özellikle tek kristal fiberler teknolojik cihazlarda kullanıma sahip olması nedeni ile daha iyi optik ve yapısal özelliklere sahip olmalarıdır. Bu nedenle LFZ yöntemi içerisinde büyütme koşulları dikkate alınarak kontrol edilmelidir [93].

Ayrıca süperiletken özellikleri ve süperiletken tanelerin daha düzenli dizilimi için geleneksel LFZ (laser floatting zone) yöntemine alternatif olarak elektrik uygulaması ile EALFZ (electrical assisted laser-floating zone) yöntemi geliştirilmiş. Bu yöntemde; akım, katılma sürecinde eriyik kısma uygulanmış ve bu uygulama ile de olumlu sonuçlar gözlenmiştir [94, 95, 96].

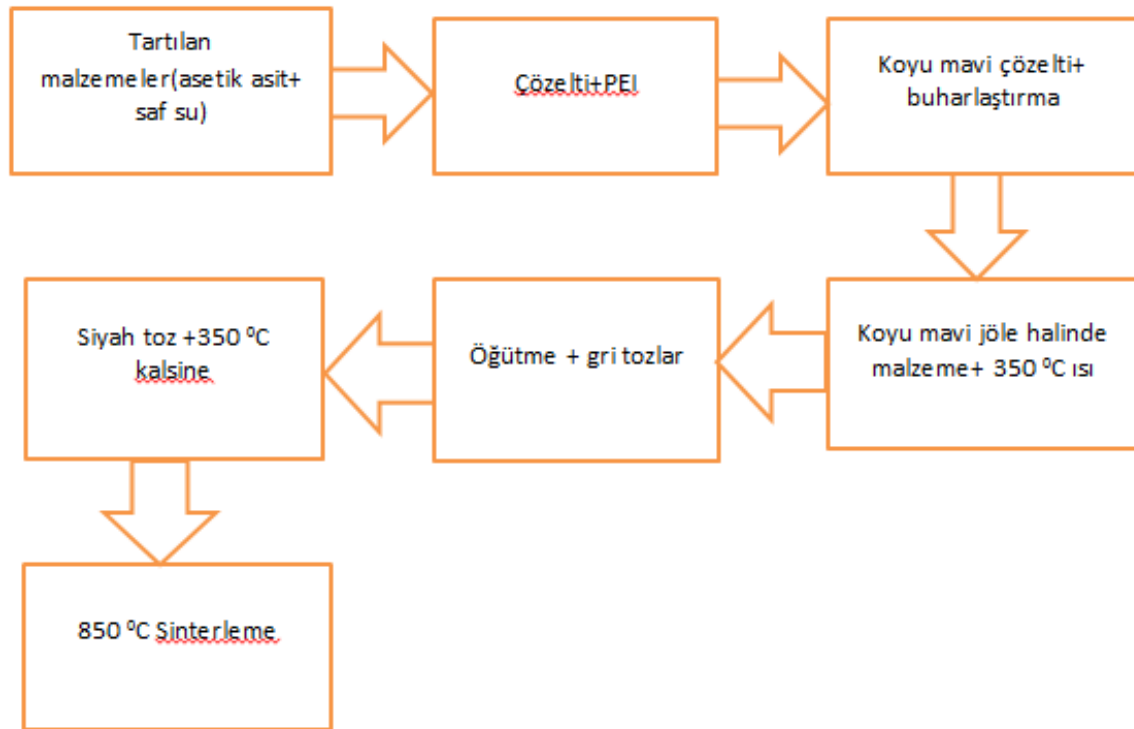
3.3. Polietilenimin Yöntemi

Polietilenimin yöntemi ile hazırlanan malzemenin homojen bir dağılıma sahip olmasını sağladığı için avantajlı bir yöntemdir. Malzemeler uygun oranlarda tartılır ve hazırlanacak olan malzemenin miktarına göre çözünümüne bağlı olarak asetik asit ve su eklenerek karıştırılır. Toz malzemelerin su ve asitten oluşan sıvı karışımı içerisinde çözünmesi sağlanır. Çözünme sırasında karışım açık mavi renk alır. Toz malzemelerin homojen olarak tamamen eriyip karışınca, hazırlanan çözelti halindeki malzemeye polietilenimin (PEI) ilave edilir. Polietilenimin (PEI) yapısı şekil 3.2. de gösterilmiştir.



Şekil 3.2. Polietilenimin (PEI) yapısı.

Malzeme hemen koyu mavi renk alır, bu renk oluşumu Cu-N bağlarının oluşumu nedeni ile dir. Elde edilen karışım ısıtılarak asetik asit ve suyu buharlaştırılır. Buharlaştırma işleminden sonra malzeme jel kıvamında elde edilir. Jel malzeme fırınlama işlemi için seramik kaplı kaplara (kroze) konularak yaklaşık 180-200 °C sıcaklıkta kurutulur. Kuruma işleminden sonra malzeme tekrar öğütülüp daha sonra preslenir. Süperiletken yapı oluşumu için presleme işleminden sonra malzeme tekrar fırınlanarak yüksek sıcaklığa bırakılır. Polietilenimin uygulaması şekil 3.3 de verilmiştir.

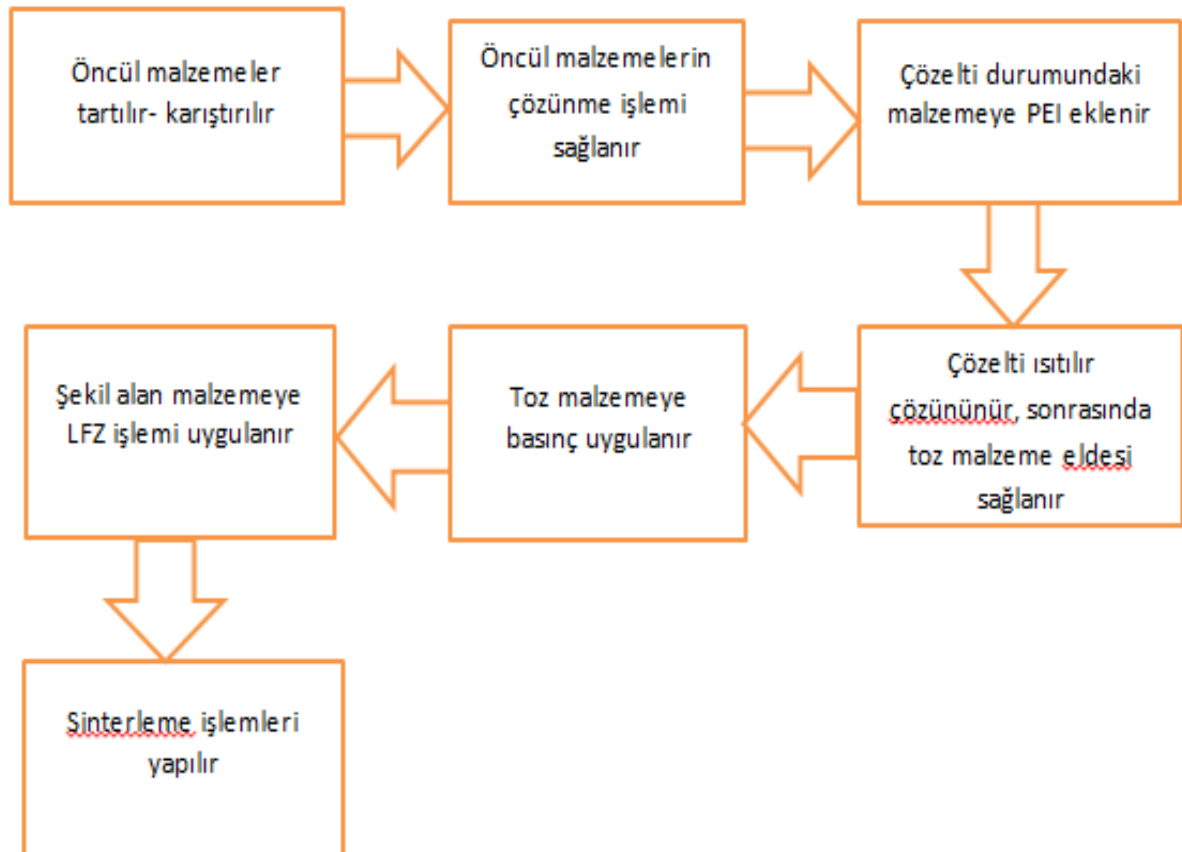


Şekil 3.3. Polietilenimin (PEI) yönteminin uygulaması.

3.4. Malzemelerin Hazırlanışı

3.4.1. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_y$ ($x=0.0, 0.05, 0.1$ ve 0.25) Malzemelerinin Hazırlanması

Çalışmada kullanılan LFZ (laser floatting zone) yöntemi süperiletken malzemeyi düzgün yönelimli tanelerden oluşumunu sağlamada kullanılan bir yöntemdir. Süperiletken malzeme hazırlama yöntemleri hepsinde genel olarak öğütme, kalsinasyon, presleme ve sinterleme aşamaları mevcuttur. Başlangıç tozları agat havan gibi aletler kullanılarak öğütülür. Öğütme aşamasından sonra, ilk ısısal işlem olan kalsinasyon aşamasına geçilir. Kalsinasyon aşamasının amacı, öğütme işleminde toz karışım içerisine giren yabancı maddelerin, karbondioksit ve oksitlerin sıcaklıkla ayrışmasıdır. Presleme, malzemeye şekil vermek için yapılır. Sinterleme işlemi, kritik sıcaklığı yükseltmek, örgü kusurlarını yok etmek ve süperiletken faz oluşumunu başlatmak için oksijen ortamında yüksek sıcaklık değerlerinde yapılan son aşamadır. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_y$ ($x= 0.0, 0.05, 0.1$ ve 0.25) malzemesinin hazırlanmasında izlenen aşamalar genel olarak şekil 3.4 te gösterilmektedir.



Şekil 3.4. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_y$ malzemelerinin LFZ uygulaması ile hazırlanışı.

$\text{Bi}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ ($\geq 99.99\%$, Aldrich), $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ (99%, Panreac), $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (98%, Alfa Aesar), $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (98%, Panreac), $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (99.9%, Alfa Aesar) ticari toz malzemeleri kullanılarak hazırlanan $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_y$ malzemesinin $x=0.0, 0.05, 0.1$ ve 0.25 katkılama oranlarıyla krom eklendi. Toz malzemeler uygun stokiometrik oranda 0.0001 hassasiyetindeki dijital terazi ile tartılarak, 12 şer gramlık dört örnek hazırlandı. Örnekler agat havan içerisinde homojen bir toz karışımı elde etme için karıştırıldı.

$0,9\text{Bi}_2\text{O}_3 + 2\text{SrCO}_3 + 1,1\text{CaCO}_3 + (x)\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2,1\text{CuO} \longrightarrow \text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1.1}\text{Cu}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_y$ tepkimesine göre başlangıç karışımı belirlendi.

Tablo 3.1: Malzemeleri oluşturan başlangıç bileşiklerinin saflık dereceleri ve atom ağırlıkları

Bileşik	Saflık	Atom Ağırlığı
Bi_2O_3	99,9	465,96
PbO	99,9	223,19
SrCO_3	98	147,63
CaO	99,9	56,08
CuO	99,9	79,54
Cr_2O_3	99,9	151,99

Atom ağırlıkları tablo 3.1 de verilen malzemelerin tepkimedeki mol değerlerine göre hesaplanan miktarlarda tartılıp, karıştırıldı. Tartılan malzemeler asetik asit ve saf sudan oluşan karışımda çözündürüldü ve çözelti açık mavi renk aldı.

Tablo 3.2. Malzemeleri oluşturan elementlerin iyonik yarıçap değerleri [52].

Element	İyonik yarıçapı (Å)
Bi ⁺³	0.96
Ca ⁺²	1.00
O ⁻²	0.14
Sr ⁺²	1.18
Cu ⁺¹	0.77
Cu ⁺²	0.73
Cr ⁺²	0.73
Cr ⁺³	0.62
Cr ⁺⁴	0.55

Bi₂Sr₂Ca₁Cu_{2-x}Cr_xO_y polikristal malzemesinde yer alan elementlerin tablo 3.2. de verilen iyonik çaplarının değerleri dikkate alındığında; bakır (Cu) bölgesine katkılanması yapılan kromun (Cr)'un iyonik yarıçap değerlerinin, yerdeğiştirme için uygun olduğu görülmektedir.

3.4.2. Bi₂Sr₂Ca₁Cu_{2-x}Cr_xO_y (x=0.0, 0.05, 0.1 ve 0.25) Malzemelerine PEI Yönteminin Uygulanması

Örnekler tamamen çözülüne kadar saf su ve asetik asit eklendi. Malzeme tamamen çözüldüğünde mavi renkli bir çözelti halini aldı. Daha sonra hazırlanan malzemeye polietilenimin (PEI) (Aldrich, 50 wt % su) eklendi. Polimer katyonları, polietilenimin içinde pH oranının değişmesiyle çözelti halindeki malzememiz koyu mavi rengi aldı. Çözelti halindeki malzemenin koyu renk alması sebebi Cu-N bağlarının oluşmasıdır.

Malzeme yaklaşık 100 °C de ısıtılarak hacminin % 80 i azalana kadar buharlaştırıldı, koyu mavi renkte jöle kıvamında malzeme eldesi sağlandı. Daha sonra malzeme 350°C de ısıtıldı bu ısıtma sırasında azot oksitlerin varlığından dolayı kahverengi duman meydana geldi. Bu işlemlerden sonra malzemelerin homojen toz eldesi sağlandı.

3.4.3. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_y$ ($x=0.0, 0.05, 0.1$ ve 0.25) Malzemelerinin Kalsinasyonu

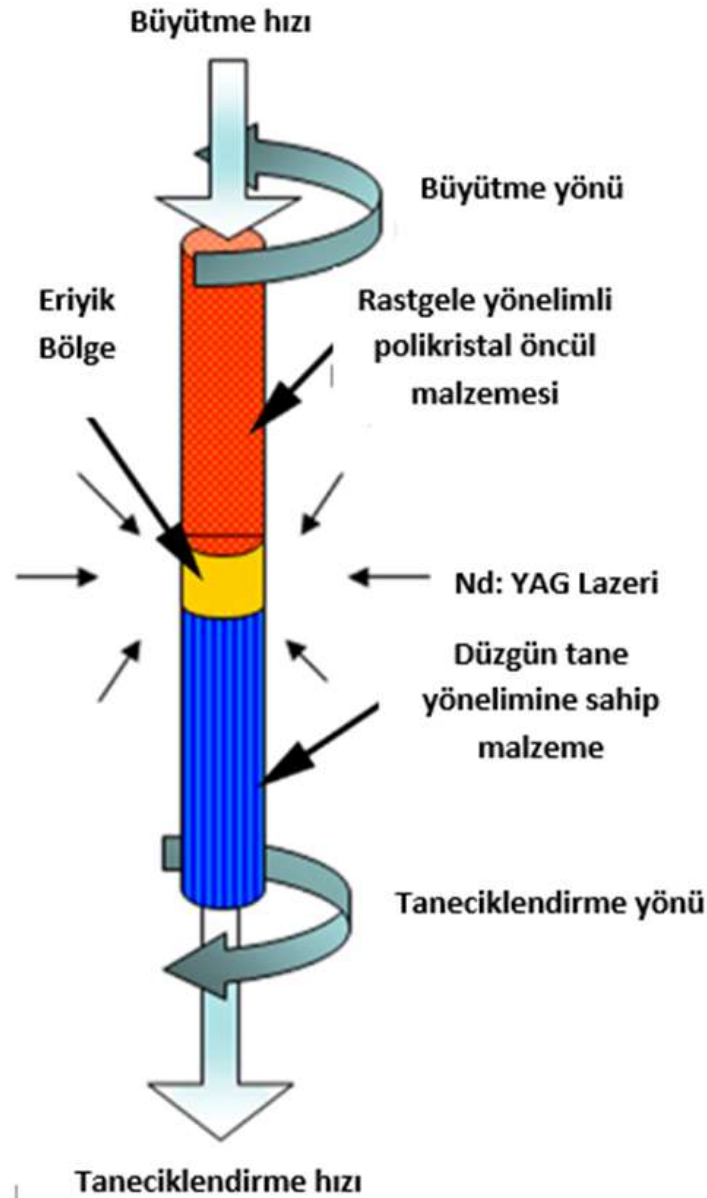
Toz malzemelerin kalsinasyon işlemi için; elde edilen malzeme agat havanda öğtöldü ve karıştırıldı, 750°C ve 800°C de 12 saat boyunca iki kez ara vererek öğütme yapılarak malzemeler kalsine edildi. Kalsinasyon işleminin amacı, alkali toprak karbonatları ayrıştırmak ve LFZ yöntemi uygulanırken eritme sürecinde malzeme içerisinde kabarcık oluşumundan sakınmak için yapıldı.

3.4.4. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_y$ ($x=0.0, 0.05, 0.1$ ve 0.25) Malzemelerinin Preslenmesi

Homojen durumda olan toz malzemelerden silindirik numune elde etmek için; hazırlanan örnek malzemelere 200 MPa değerde izostatik basınç 5 dk süresince uygulanmıştır. Bu uygulamadan sonra yaklaşık 3 mm çapında ve yaklaşık 12 cm uzunluğunda çubuklar elde edilmiştir. Çubuk örneklerin dayanıklılığının artırması için 800 °C' de 12 saat süresince ısıt işlem uygulanmıştır.

3.4.5. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_y$ ($x=0.0, 0.05, 0.1$ ve 0.25) Malzemelerine LFZ Yöntemi Uygulaması

Öncelikle basınç uygulaması ile elde edilen silindirik çubuklardan 1 cm'lik parça kırılıp LFZ uygulaması için tohum (seed) olarak kullanılmıştır. Kalan kısımda besleme çubuğı olarak LFZ düzeneğıne yerleştirildi. Hazırlanan malzemenin LFZ düzeneğinde Nd:YAG ($\lambda = 1064 \text{ nm}$) lazeri kullanıldı. Lazer ışını besleme çubuğı üzerine düşürölerek çubuğın çapından yaklaşık 1.5 kat daha geniş çapta eriyik oluşmu sağlanmışır. Tohum kısmın eriyik kısımla temasından sonra besleme çubuğı saat yönüne ters 15 dev/dk, tohum kısımda saat yönünde 3 dev/dk hızlarla döndürölmüştür. Lazer uygulaması ile eriyik hale gelen malzemenin düzenli tane dizilimine sahip olmasını sağlamak için yatay büyütme hızı ise 15 mm/h olarak uygulanmıştır. Eriyik bölgenin kaymaması ve silindirik geometriyi koruması için zıt yönde ve farklı hızda dönen şekil 3.5 de açıkça görölen tanecik (seed) ve büyüme (feed) kısımları arasında toplam 18 dev/dk hız sağlanarak LFZ uygulaması yapılmıştır. Bütün uygulanan işlemlerden sonra yaklaşık 1-2 mm çapında 10-12 cm boyunda homojen çubuklar elde edilmiştir. Örneklerin oluşumunda malzeme eriyik hale gelirken Bi-2212 fazına ulaşmak için LFZ yöntemi uygulamasından sonra sinterleme işlemine geçilmiştir.



Şekil 3.5. LFZ (Lazer Floating Zone) yönteminde, büyütme ve taneciklenme kısımları [97].

3.4.6. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_y$ ($x=0.0, 0.05, 0.1$ ve 0.25) Çubuk Malzemelerinin Sinterlenmesi

Çubuk (rod) halindeki malzemelerin sinterleme işlemi için; ilk ısıl işlem olarak 860°C de 60 saat beklemenin ardından örneklerde oksijenin ayarlanması için ikinci işlem olarak 800°C de 12 saatlik tavlama işlemi için uygulanmıştır.

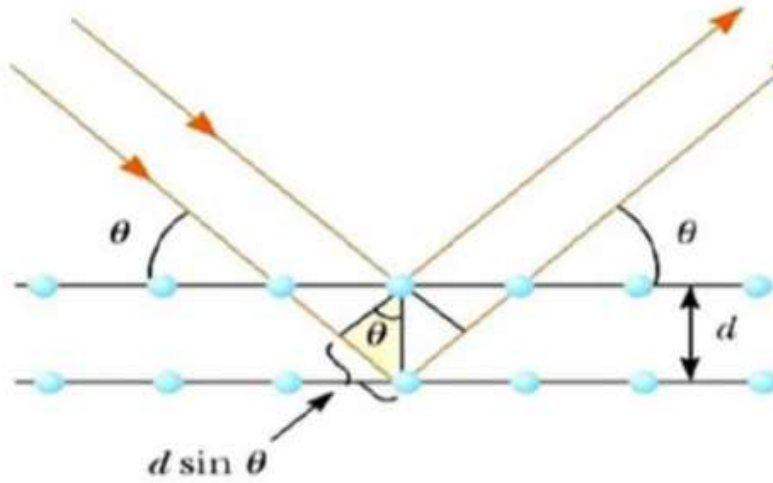
3.5. Deneysel Ölçümler

Bu tez çalışmasında hazırlanan süperiletken malzemelerin fiziksel, manyetik ve elektriksel özellikleri incelemiştir. Bu incelemelerde; hazırlanan malzemelerin sahip olduğu

süperiletken faz yapısını belirlemek için XRD (X ray diffraction) ölçümü, mikroyapısı incelemek için SEM (scanning electron microscopy) ölçümü, kritik sıcaklık değerlerini incelemek için elektriksel direnç (DC) ölçümü, manyetik özellikleri belirlemek için M-H(magnetic-hysteresis) ölçümleri yapılmıştır.

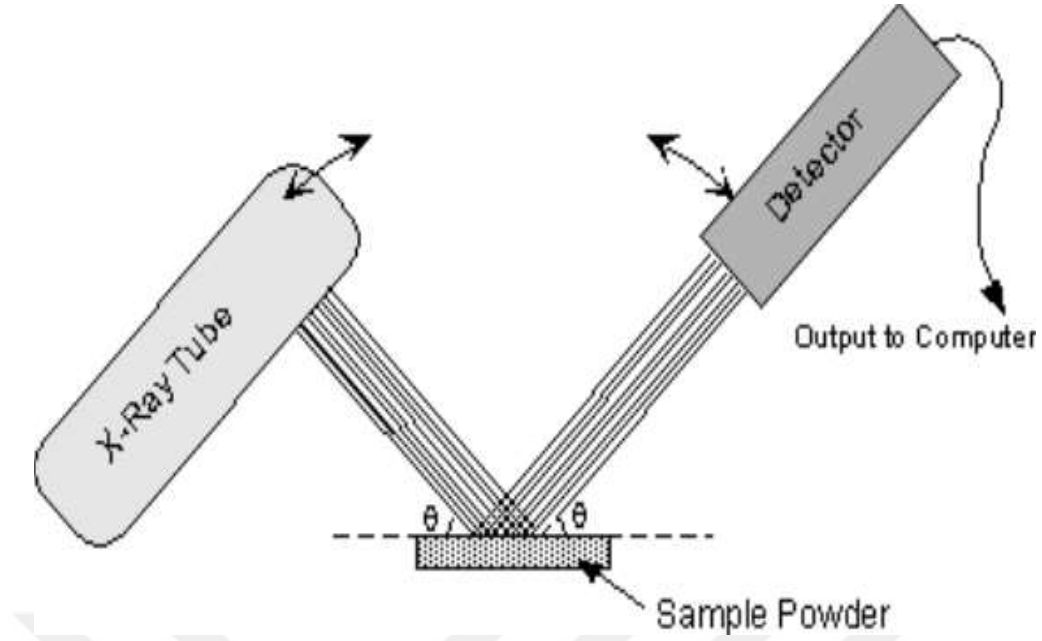
3.5.1. X-Işını Difraksiyonu (XRD) Ölçümü

XRD ölçümleri kristal yapıda olan malzemelerin incelenmesi için önemli ve çok kullanılan bir tekniktir. Kristal yapıdaki malzemeler belirgin olarak X-ışını kırınım ölçümlerinde farklı açılarda oluşan yapıya göre pik şiddeti gösterirler. Ölçüm sonucunda elde edilen X ışını kırınım deseni, malzemenin kristal yapısı, malzeme içerisindeki mevcut olan fazlar, örgü parametreleri vb. durumlar hakkında bilgi verirler. Aynı zamanda malzemelerin amorf yada kristal olup olmadıklarının belirlenmesinde de kullanılmaktadır. XRD cihazı çalışma prensibinin temeli Bragg yasasına dayalıdır. Cihazdan gönderilen X-ışını örnek üzerinden yansılır daha sonra dedektör yardımı ile algılanan ışınlar software aktarılıp yansıma şiddetine karşın 2θ değerlerine karşılık grafikleri çizilmektedir.



Şekil 3.6. X-ışınlarının bir düzlemden yansıması [37].

Çalışmamızda hazırladığımız örneklerin kristal yapısını, örgü parametrelerini ve safsızlık fazlarını belirlemek için bilgisayar kontrollü $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5045 \text{ \AA}$) ışınmasına sahip Rigaku Ultima IV marka X-ray difraktometre kullanıldı. Toz haline getirilen örneklerin ölçümleri için tarama $3^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ aralığında $2^\circ/\text{dakika}$ tarama hızı ile X ışını toz kırınım ölçümü gerçekleştirildi.



Şekil 3.7. XRD cihazı şematik olarak gösterimi [40].

Kırınım deseninden elde edilen sonuçlar ile a, b, c örgü parametreleri hesaplanabilir. a*, b*, c* ters örgü vektörleri yardımıyla yapılan hesaplamalarda;

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{l^2}{b^2} + \frac{k^2}{c^2} \quad (3.1)$$

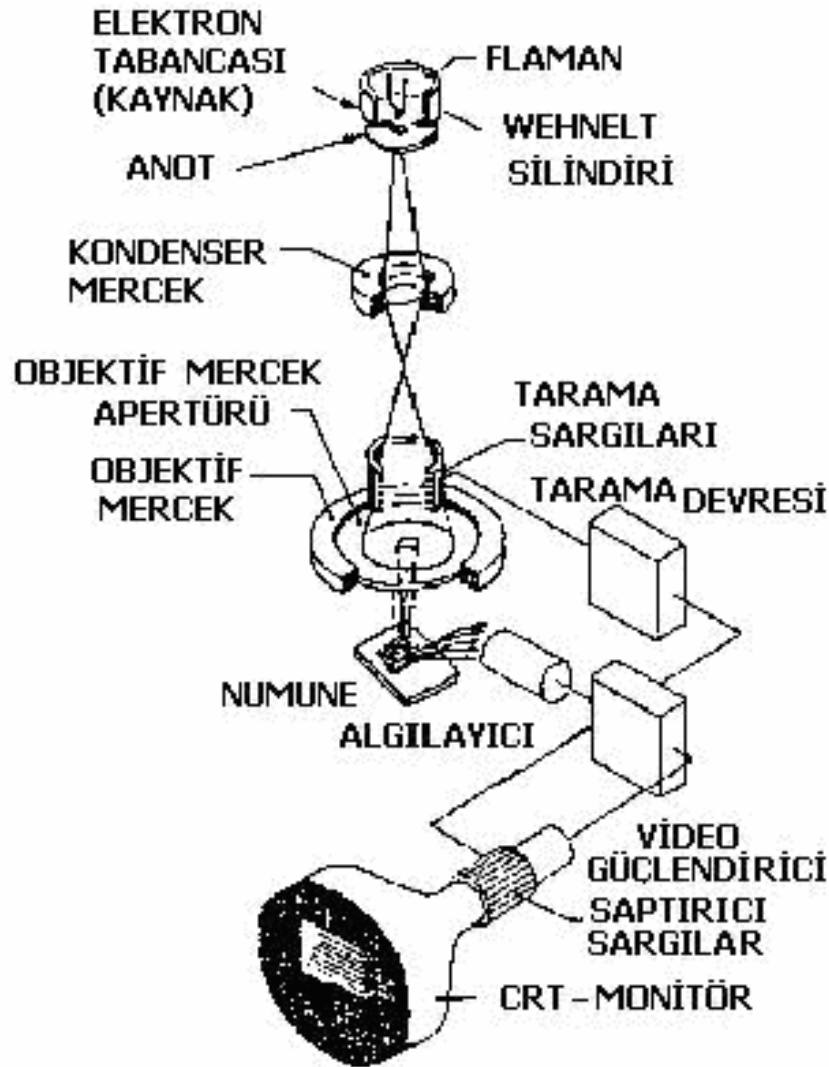
bağıntısı kullanılmaktadır.

Ancak a, b, c örgü parametre boyutlarının hesaplanması ve V (hacim) büyüklüğü hesaplaması, uygun bilgisayar programlarıyla da hesaplanabilmektedir. Bu çalışmada üretilen tüm örneklerin örgü parametreleri, otomatik olarak PDXL yazılım sürümü 1.6.0.1 ile hesaplanan ICDD sürüm 6.0 veritabanlı bilgisayar programında otomatik olarak hesaplanmıştır.

6.5.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Ölçümü

Optik mikroskoplar istenilen bu boyutlara inemediğinden dolayı malzeme üzerinde yüzeysel analizler için Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılmaktadır. Örneklerin ısıtma işlemlerinden dolayı çekirdeklenmesi aşamasında tanecikler çok küçük boyutlara ulaşır ve kristal malzemelerin çoğu 1µ yada bundan küçük boyutlarda hatta bazı malzemelerde birkaç yüz Angstrom boyutuna sahip olabilirler [121], bu küçük ölçekli ölçümler için SEM ölçümlerine ihtiyaç duyulmaktadır.

SEM’de görüntü oluşumu yüksek voltaj altında hızlandırılmış olan elektronların malzeme yüzeyine odaklanarak [122] ve hızlanmış elektronlar malzeme yüzeyindeki atomları ile çeşitli girişimleri sonucu meydana gelen etkilerin bir alıcı ekrana yansması prensibine dayanmaktadır [123]. SEM düzeneği çalışması şekil 3.8 de gösterilmiştir.



Şekil 3.8. Taramalı Elektron Mikroskobunun (SEM) şematik yapısı [31].

Hazırlanan çubuk örneklerin tanecik boyutu, tanelerin yönlenimi, taneler arası temas yüzeylerinin gözlenmesi, farklı faz oluşumlarının tespiti ve çubukların iç yapısının belirlenmesi için SEM incelemeleri yapıldı. Bütün örneklerin SEM incelemeleri, çubuk şeklinde üretilen malzemelerin ara yüzeylerinden alınmıştır. Örneklerin yüzeyden değil de ara kesitten alınma sebebi, tane yönelimlerinin ve tanelerin iç yapısının daha net olarak belirlenmesidir. Kesitten örnek almak için, özel üretilen yapısında grafit olan bakalit içerisine alınarak zımpara yapılmıştır. Zımpara işleminde hazırlanan çubuk örneklerin tam orta yüzeyini ulaşılmıştır ve bu işlemde elektronik kumpas ile çalışılarak hasas bir ölçüm yapılmıştır. Zımpara işleminde

malzeme su ile temas etmemesi için reaktif olmayan bir yağ kullanılmıştır. Örneklerin parlatması işleminde de 1 μm boyutunda elmas taneciklere sahip çözeltiler ile Struers marka olan bir sistem kullanılmıştır. SEM ölçümleri 20 kV elektron ivmelendirme voltaj (Electron High Tension, EHT) altında, geri saçılan elektron dedektörleri Back Scattering Electron Detector, (BSD) ile yapılmıştır. Bu işlemde farklı fazların tespiti elde edilebilmektedir. BSD ile elde edilen SEM fotoğraflarında, Bi gibi ağır bir element daha fazla elektron geri saçılımı yaptığından açık gri tona yakın renkler ver, Ca gibi hafif elementler ise siyah renklerde oluşum göstermektedirler.

3.5.3. Elektriksel Direnç (R-T) Ölçümü

Süperiletken malzemelerin elektriksel özelliklerinin incelenmesi için, sıcaklığa bağlı olan ölçülen öz direnç ölçümleri (R-T) kullanılmaktadır. Süperiletken malzemelerin özelliklerinden en önemlisi olan kritik geçiş sıcaklığı değeri (T_c) ve hazırlanan malzemelerin süperiletken olup olmadığı elektriksel öz direnç ölçümleri ile belirlenir. Aynı zamanda R-T grafiğinden hazırlanan örneklerin süperiletkenlik geçiş sıcaklığı olan $T_c(\text{onset})$ ve $T_c(\text{offset})$ sıcaklık değerleri de tespit edilmektedir. Direnç-sıcaklık grafiğinde genel olarak 4 K-300 K sıcaklık aralığındaki sıcaklık değerinde alınarak malzemeye ait en genel direnç ölçümleri elde edilir.

Hazırladığımız örneklerle ait elektriksel özelliklerin belirlenmesinde Cryogenic Limited PPMS cihazı kullanıldı. Bu cihaz yaklaşık olarak 4 K e kadar oldukça düşük sıcaklıklara inebilmektedir. Cihaz içerisinde 4'e kadar düşük sıcaklıklara ulaşmayı sağlayan, kapalı devre He sistemi bulunmaktadır. Cryogenic Limited PPMS cihazı, yaklaşık 4-300 K sıcaklık aralığında ölçüm yapmaktadır ve dakikada 1 K soğutma hızı ile çalışmaktadır. Cihaz için örnek boyutları, 10x10x1 mm değerinde alınmaktadır.

3.5.4. Manyetik (M-H) Ölçüm

Tüm malzemeler dışarıdan bir magnetik alan (H) etkisinde kaldıklarında uygulanan alana tepki oluştururlar. Manyetik alanın malzemeye dışarıdan uygulanması ile malzeme içerisinde magnetizasyona (M) sebep olmaktadır, çünkü her malzemenin uygulanan manyetik alana karşı oluşturduğu kendine özgü magnetizasyonu vardır. Bu oluşan magnetizasyon malzemenin uygulanan alana karşılık gösterdiği duyarlılıkla ilgilidir. Malzemenin sahip olduğu bu duyarlılık belirlemek için M-H (magnetic-hysteresis) ölçümleri yapılır. Bu ölçümler sonucunda manyetik histerezis eğrileri elde edilir. Manyetik histerezis eğrileri süperiletkenlerin diyamanyetik davranışının gözlemlendiği önemli bir ölçümdür. Ayrıca bu histerezis eğrilerinin

altında kalan alan, malzemenin süperiletkenlik özelliklerinin bozulması için verilmesi gereken minimum enerji miktarını da ifade etmektedir.

Hazırladığımız örneklerin manyetik ölçümleri Cryogenic Limited PPMS cihazı ile 10 K sıcaklığında, ± 1 Tesla manyetik alan aralığında yapılmıştır.

Manyetik duygunluk ölçüm sistemi, karşılıklı olarak indüktans yöntemi ile manyetik duyarlılığı; sıcaklığa, uygulanan alana ve frekansa bağlı olarak ölçüm yapan bir sistemdir. Sıvı helyum kullanarak soğutma yapılan kapalı devre sistemde 2–325 K aralığındaki sıcaklık kontrolü sağlanarak duygunluk ölçümü yapılmaktadır. Manyetik duygunluk ölçümü yapılan cihaz Şekil 3.9’da verilmiştir.



Şekil 3.9. Manyetik Duygunluk Ölçüm Cihazı (Cryogenic Limited PPMS).

3.5.5. Kritik Akım Yoğunluğu (J_c) Belirlenmesi

J_c değerlerinde olumlu sonuçlar elde etmek için, tanecikler arası bağlantıların oldukça önemli katkısı vardır. Teknolojik uygulamalarda ihtiyaç duyulan yüksek kritik akım yoğunluğu düzgün tane yönelimli bulk malzemeler ile daha iyi sağlanmaktadır [99]. Kritik akım yoğunluğu (J_c) büyüklüklerinin hesaplanmasında, manyetizasyon ölçümlerinde manyetik alan değeri artırılırken ya da azaltılırken örneklerde mevcut olan hem $M+$ pozitif hem de $M-$ negatif

manyetizasyon miktarları kullanılmaktadır. Örneklerin kritik akım yoğunluğu Bean modelinden yararlanılıp hesaplanmıştır.

$$J_c = 30 \frac{\Delta M}{d} \quad (3.2)$$

Bu bağıntıda; J_c her cm^2 deki akım yoğunluğu, $\Delta M = (M+) - (M-)$ her cm^3 deki magnetizasyon farkı ve d malzemenin kalınlığıdır.

$$J_c = 20 \frac{\Delta M}{a(1 - \frac{a}{3b})} \quad (3.3)$$

a ve b ise örneklerin boyutu (cm) olup manyetik alana dik konumdadır.

Kritik akım yoğunluğu hesaplamalarında malzemelere dört nokta yöntemi uygulanırsa, malzemeye akımlar verilerek J_c değeri

$$J_c = \frac{I_c}{A} = \frac{I_c}{W.t} \quad (3.4)$$

3.4 bağıntısı ile de hesaplanır. Burada W ; numune genişliği, t ; numune kalınlığıdır[74].

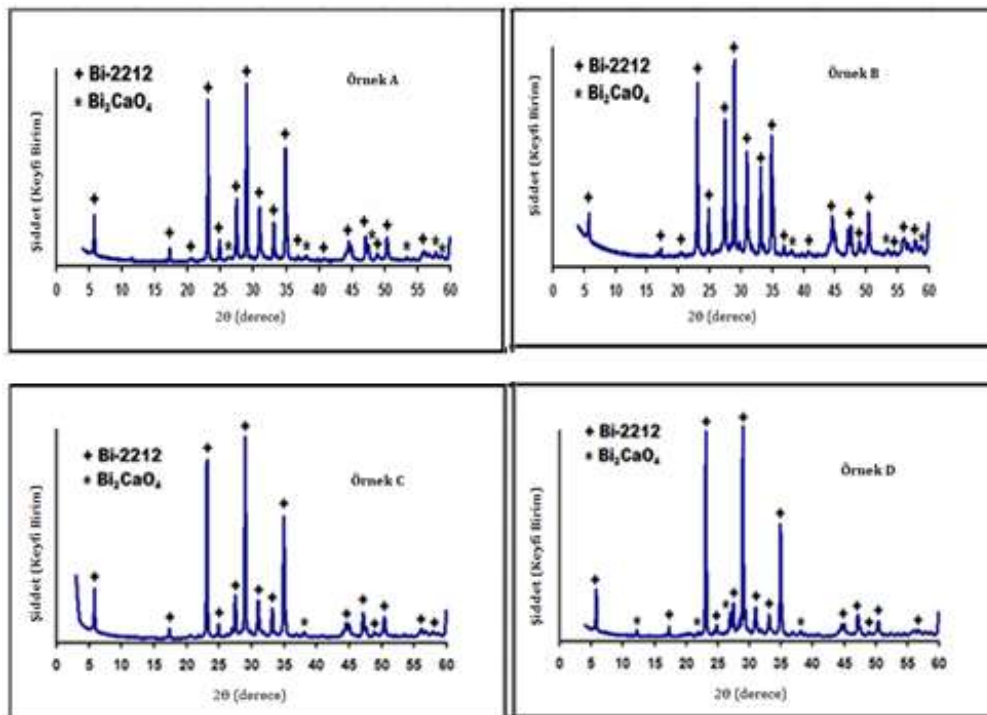
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Giriş

Bu bölümde, Cr katkılı LFZ (laser floatting zone) yöntemi ile üretilen $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_y$ ($x=0.0, 0.05, 0.1, 0.25$) katkılama oranlarına sahip malzemeler sırasıyla A, B, C, D olarak isimlendirilmiştir. Üretilen örneklerin fiziksel, elektriksel ve manyetik özelliklerini incelemek için XRD, SEM, elektriksel direnç (R-T), M-H ve kritik akım yoğunluğu (J_c) ölçüm sonuçları değerlendirildi.

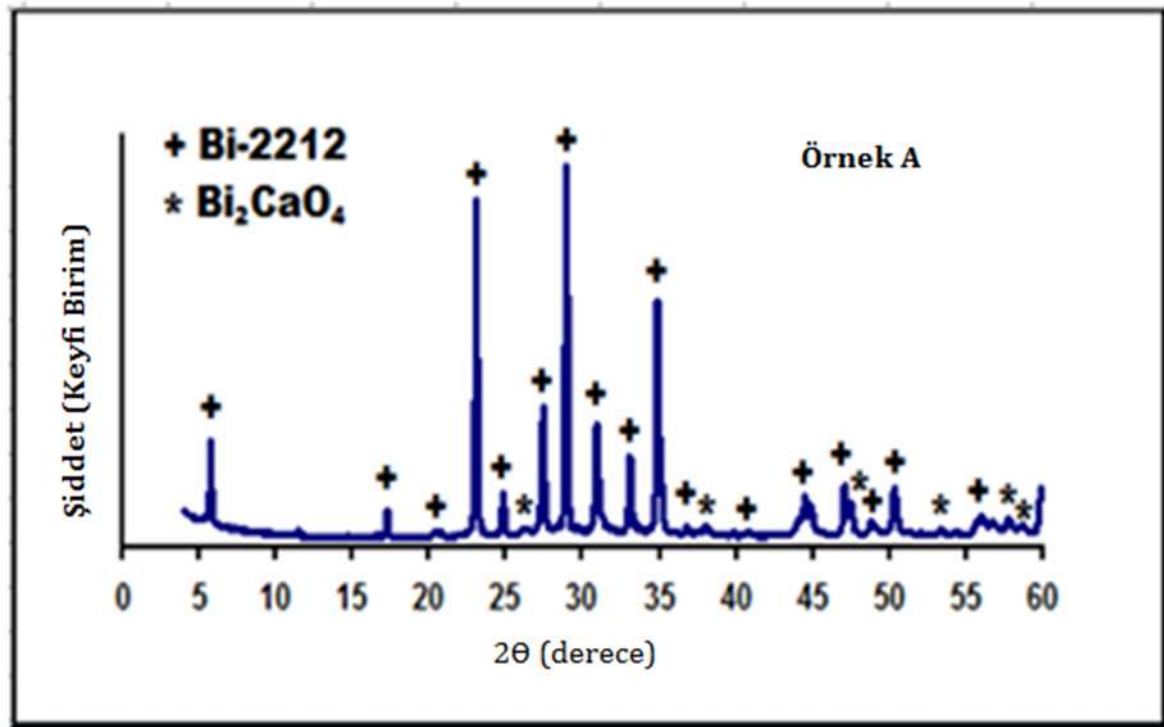
4.2. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_y$ Malzemelerinin XRD Ölçüm Sonuçları

Süperiletken malzemelerin kristal yapısını, malzemede oluşan fazları ve kristal örgü parametrelerini incelemek için X- ray kırınım ölçümleri çok sık kullanılmaktadır. BSCCO seramik süperiletkenlerin içerisine farklı elementler katıldığında, taneler arasına yabancı maddeler (safsızlık fazları) yerleşmesi ile taneler arasındaki bağlar zayıflayabilir ve bununla beraber malzemenin süperiletken özellikleri de değişmektedir. Üretilen malzemelerde Cu bölgelerine yapılan Cr katkısı ile beraber oluşabilecek safsızlık fazlarını araştırmak için XRD ölçümleri yapılmıştır. Bu ölçümde katkılama ile beraber oluşan safsızlık fazlarının yanısıra hem oluşan fazların şiddeti incelenmiş hemde üretilen malzemelerin kristal örgü parametreleri hesaplanmıştır.

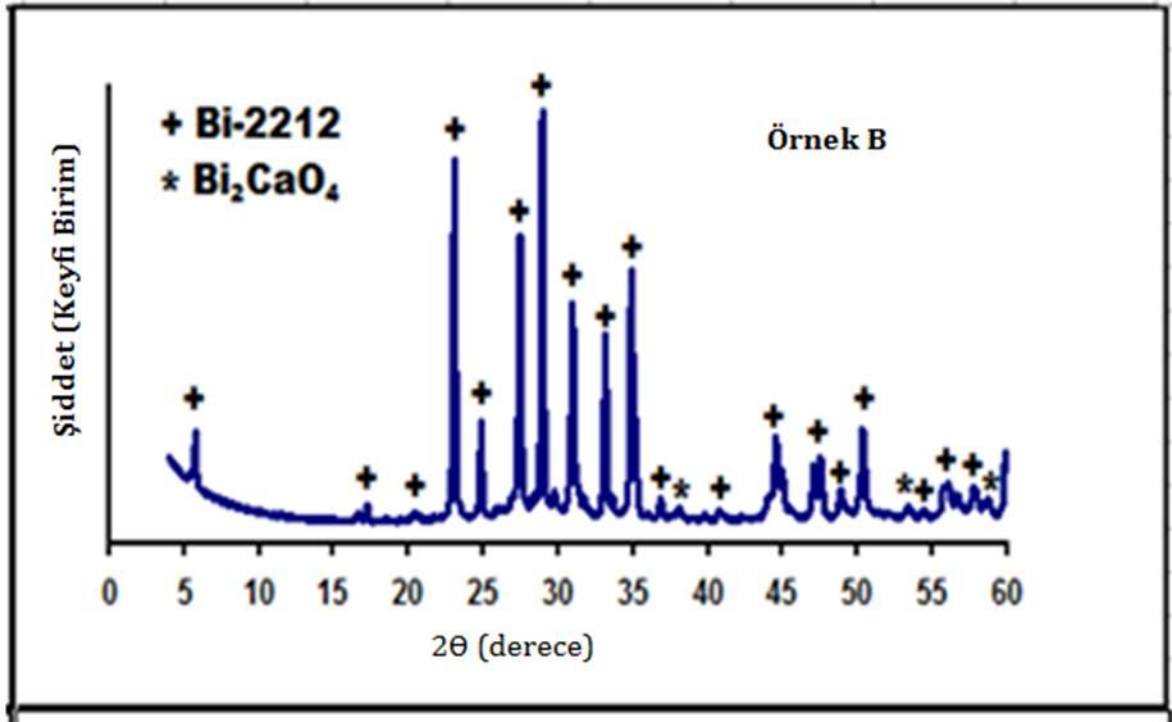


Şekil 4.1. Tüm örneklerin XRD grafiği.

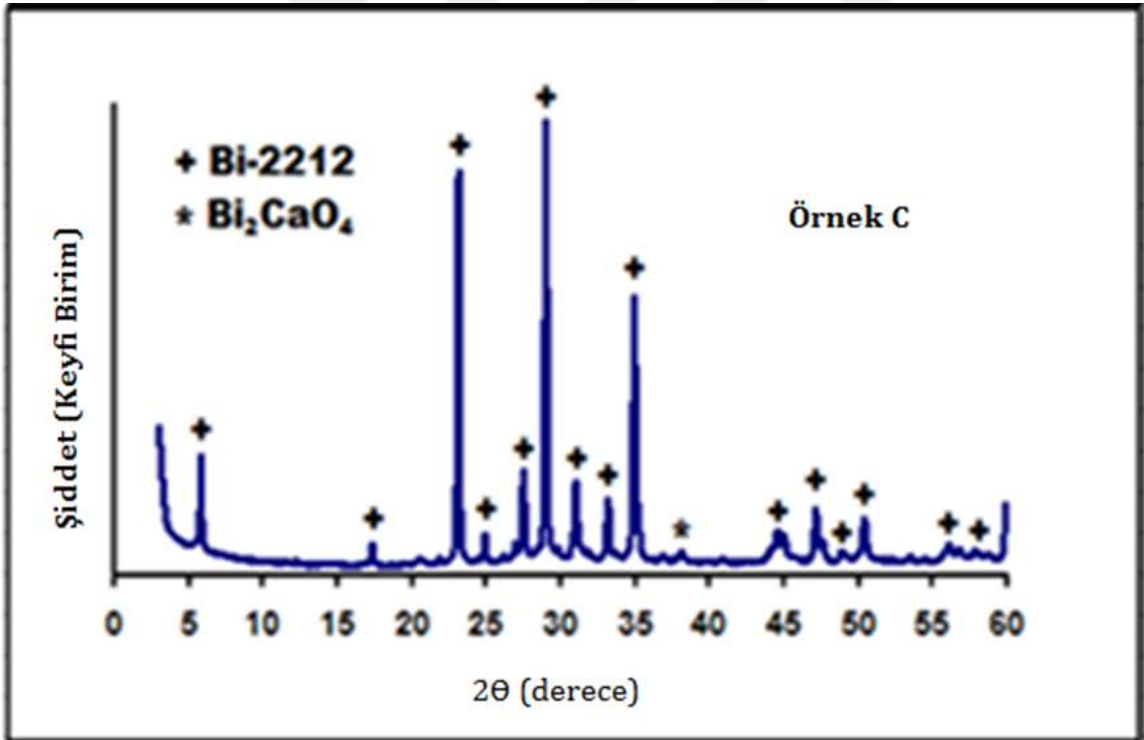
Katkısız ve Cr katkılı tüm örneklerin XRD kırınım deseni şekil 4.1’de gösterilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi az sayıda Bi_2CaO_4 gibi safsızlık fazı mevcut olsada, tüm örneklerde Bi-2212 temel fazına ait belirgin pikler tespit edilmiştir. Ayrıca 4.1 şekline bakıldığında kroma (Cr) dayalı bir faz belirlenmemiştir, buda kromun Bi-2212 kristal yapısının içerisine katıldığı anlamına gelebilir. Literatürde yer alan çalışmalarda; XRD ölçümlerinde gözlenen Bi-2212 fazına ait piklerin genişliği ile tanecik boyutu arasındaki ilişki Debye-Scherrer eşitliği ile verilmektedir [71]. Şekil 4.2 ile 4.3 A ve B örneklerinin ayrıntılı olarak XRD ölçümleri incelendiğinde B örneğinde $2\theta \cong 24.98^\circ$, 27.7° , 31.24° ve 45.04° gibi noktalarda mevcut olan Bi-2212 piklerinin şiddetinde artış gözlenmiştir. Şekil 4.1 de $2\theta = 24.98^\circ$ deki pike bakıldığında açıkça görülmüştür, artan Cr miktarı ile pik şiddeti önce artmış, sonra artan Cr Miktarı ile pik şiddetinde azalma gözlenmiş. XRD grafiklerinde pik şiddetlerinin artması daha iyi bir kristalleşmenin varlığını gösterdiği literatürde yer alan çalışmalardan bilinmektedir [100, 101, 102]. Böylece B örneğinde görülen Bi-2212 fazına ait pik şiddetlerinin artışıda malzemede daha iyi bir kristalleşme anlamına gelmektedir.



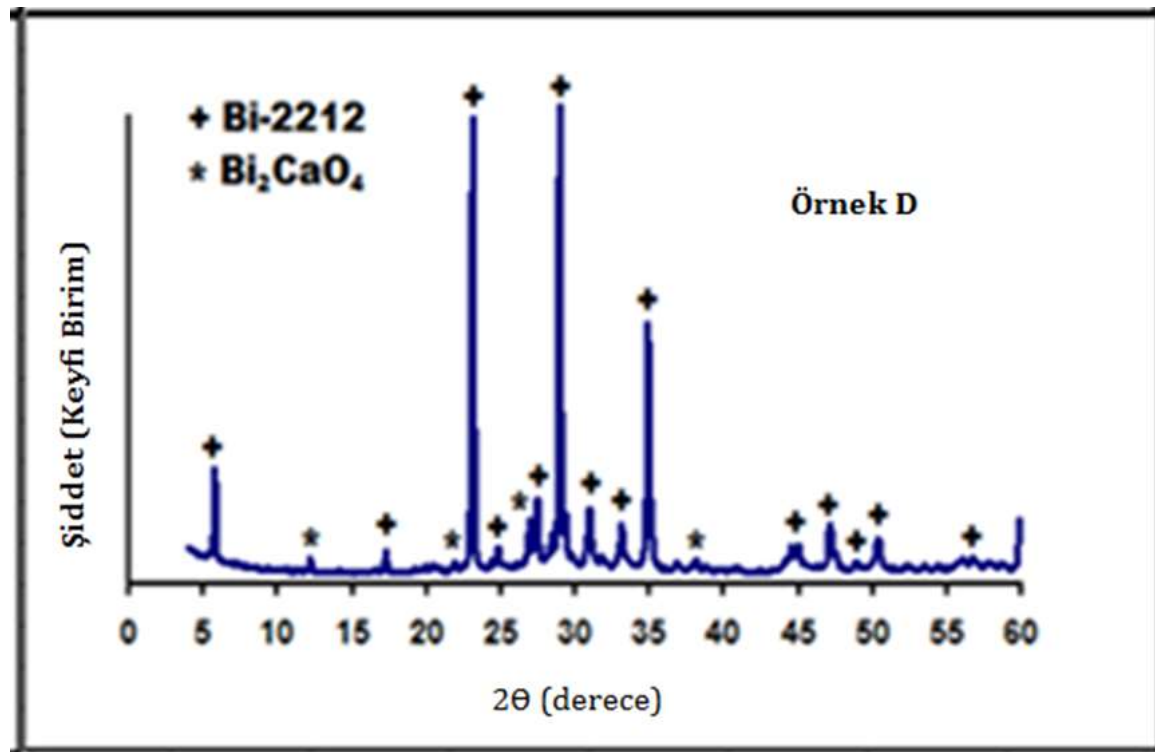
Şekil 4.2. A (katkısız) BSCCO örneğine ait XRD grafiği.



Şekil 4.3. B örneğinin (x=0.05 katkılı) XRD grafiği.



Şekil 4.4. C örneğinin (x=0.1 katkılı) XRD grafiği.



Şekil 4.5. D örneğinin ($x=0.25$ katkılı) XRD grafiği.

a, b ve c kristal örgü parametreleri, X-ışını kırınım desenindeki Bi-2212 fazına ait ana piklerin hkl miller- indisleri belirlenerek hesaplanmasının yanısıra bazı bilgisayar programları ile de otomatik olarak belirlenebilmektedir. Bu çalışmamızda örneklere ait örgü parametreleri ICDD version 6.0 database, 1.6.0.1 PDXL software version ile otomatik olarak hesaplanmıştır.

Tablo 4.1 de tüm örneklere ait örgü parametreleri verilmektedir. Bu parametrelere bakıldığında tüm örneklerinin yapısının tetragonal olduğu görülmektedir. Örneklerimizin Bi-O tabakaları arasındaki mesfeyi işaret eden c örgü parametresine bakıldığında az miktarda farklılıklar görülmektedir. Yapılan araştırmalarda 25 °C de 2M bar basınç altında Bi-2212 kristalinin c örgü parametresinin değeri $c = 30.8 \text{ Å}$ dur[103]. Tablo 4.1 de verilen tüm örneklere ait c örgü parametre değerlerinin 30.8 Å a yakın olması Bi-2212 fazının tüm örneklerde oluştuğunun diğer bir kanıtıdır.

Tablo 4.1. Üretilen tüm örneklerin Bi-2212 fazına ait örgü parametreleri.

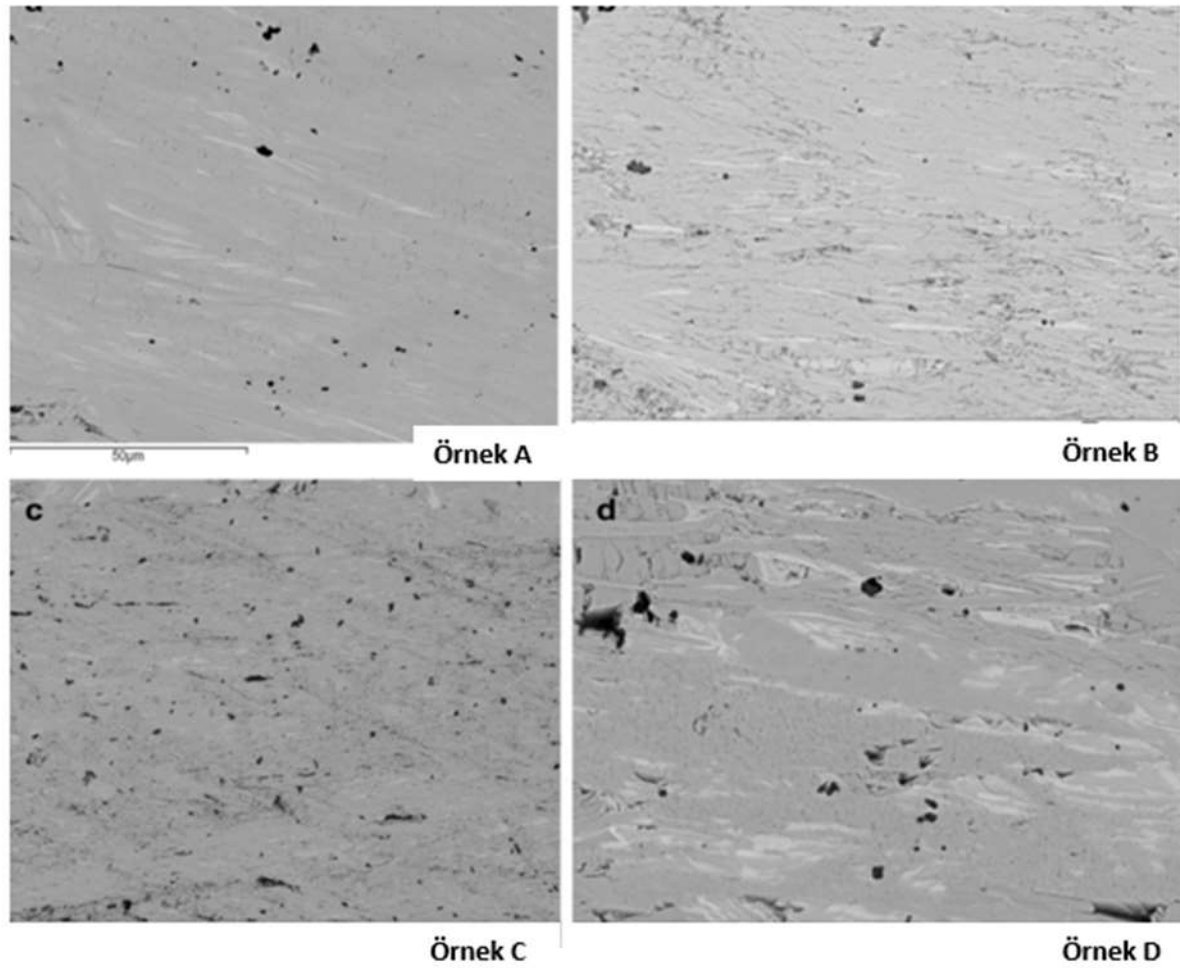
Örnek	a (Å)	b (Å)	c (Å)
A	3.829	3.829	30.952
B	5.413	5.413	30.854
C	5.402	5.402	30.794
D	5.417	5.417	30.877

Örgü parametrelerindeki değişim katkılanan krom (Cr) miktarı veya yapı içerisindeki oksijen miktarından dolayı değişebildiği bilinmektedir. Tablo 4.1 de B, C, D örneklerine ait a ve

b örgü parametrelerinin boyutları, katkısız olan A örneği ile kıyaslandığında a ve b örgü parametrelerinin değerindeki artış açıkça görülmektedir. a ve b örgü parametrelerindeki artışlar, Bi-2212 kristal yapısına krom (Cr) un dahil olabileceğini göstermektedir.

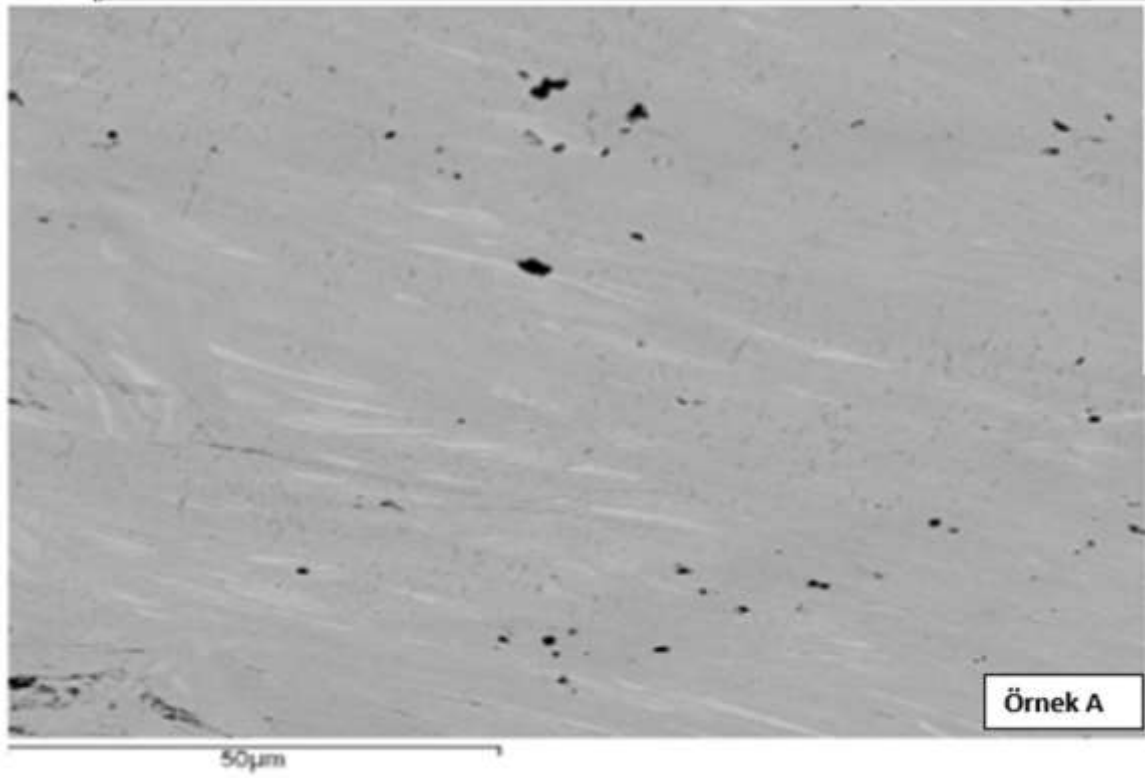
4.3. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_y$ Malzemelerinin SEM Ölçüm Sonuçları

A, B, C, D olarak isimlendirilen örneklerimizde ısıt işlemler sonucunda oluşan değişimleri araştırmak için SEM incelemeleri yapılmıştır. Bu incelemelerde, hazırlanan malzemelerin birbirleri ile temas yüzeylerinin gözlenmesi, farklı fazların tespiti, taneciklerin boyutu, taneciklerin yönelimi ve taneciklerin iç yapısı gözlenmiştir. Şekil 4.6. da verilen tüm SEM incelemelerine ait mikrofotografılar görülmektedir. (Cr) katkılı ve katkısız üretilen malzemelerde taneciklerin iç kısımlarının incelenmesi ve taneciklerin sahip olduğu yönelimlerinin daha iyi görülebilmesi için hazırlanan çubuk şeklindeki malzemelerin bakalit sistemi ile zımparalanarak ara yüzeylerinden kesitler alınmıştır.

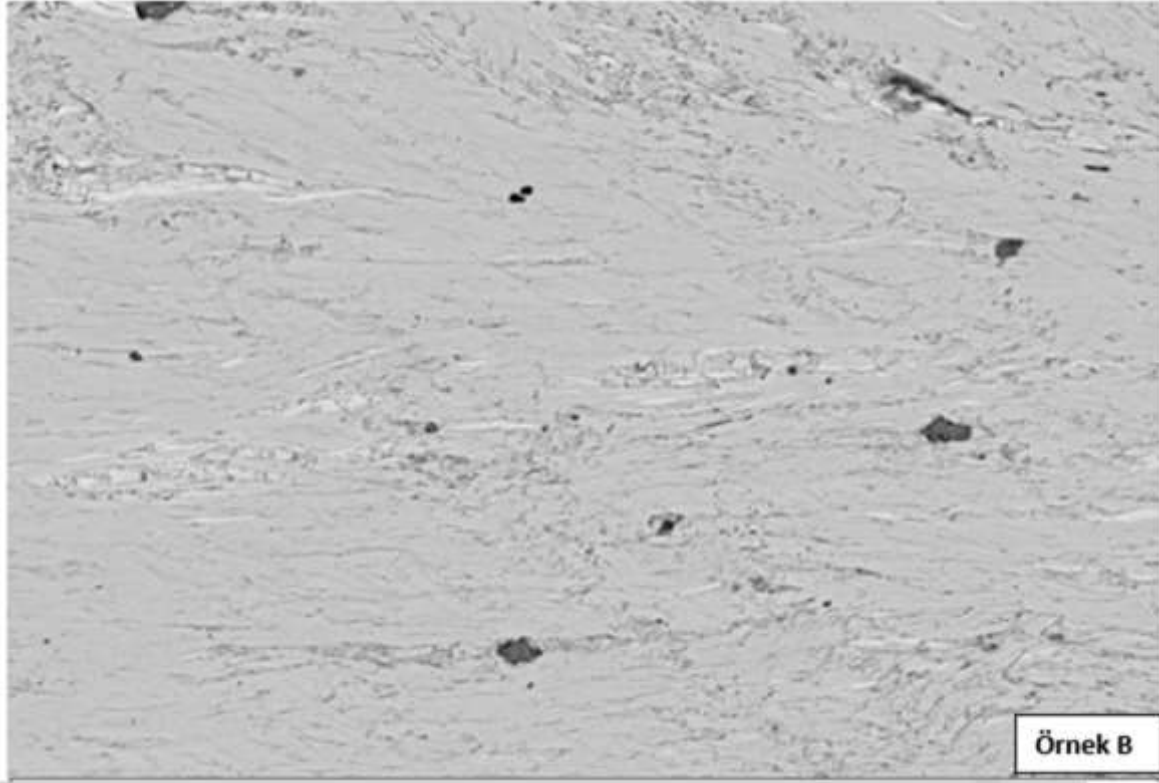


Şekil 4.6. Tüm örneklere ait SEM fotoğrafları.

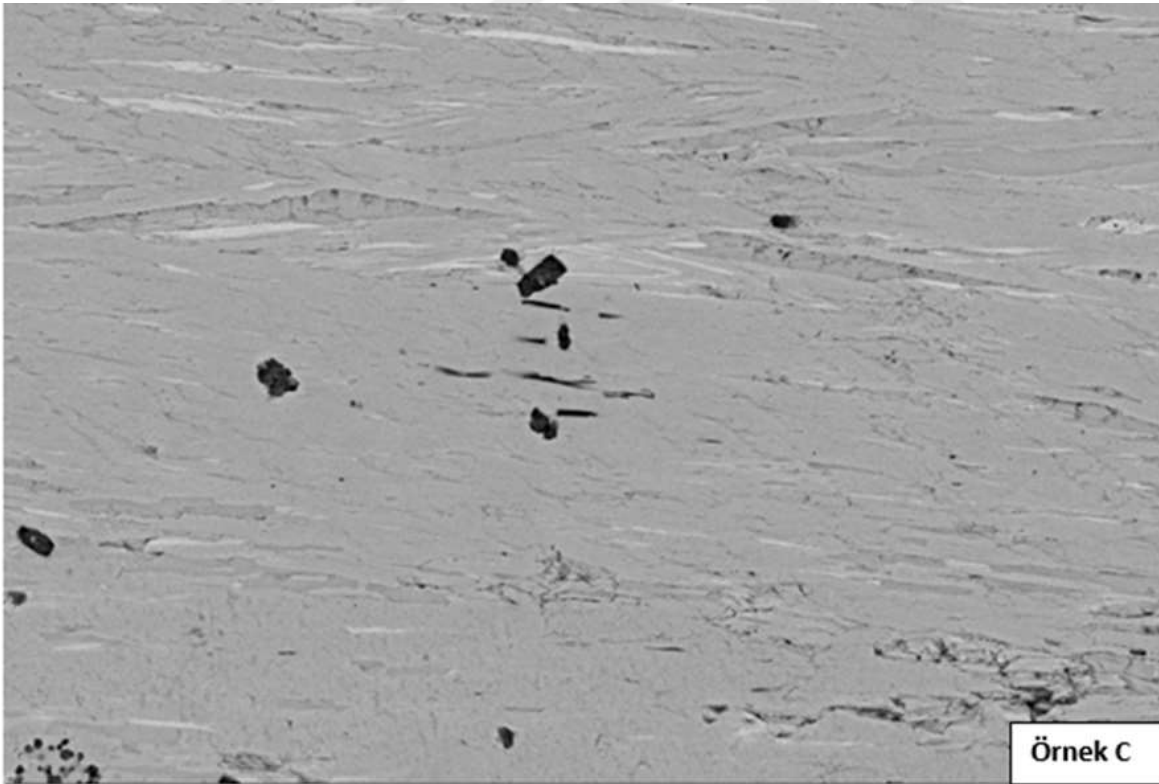
SEM mikrofotografılarında farklı renklerin oluşumları, malzeme içerisindeki farklı fazların mevcut olduğunu işaret eder. Renklerin hangi faza ait oldukları EDX analizi ile tanımlanmıştır. Bu renklerden gri, Bi-2212 fazını işaret ederken, beyaz ve siyah renkler ise sırası ile Bi-2201 ve CaO safsızlık fazınlarını temsil etmektedir. SEM incelemelerinden açıkça görülmektedir ki, tüm örneklerde Bi- 2212 fazının varlığını gösteren gri rengin baskındır.



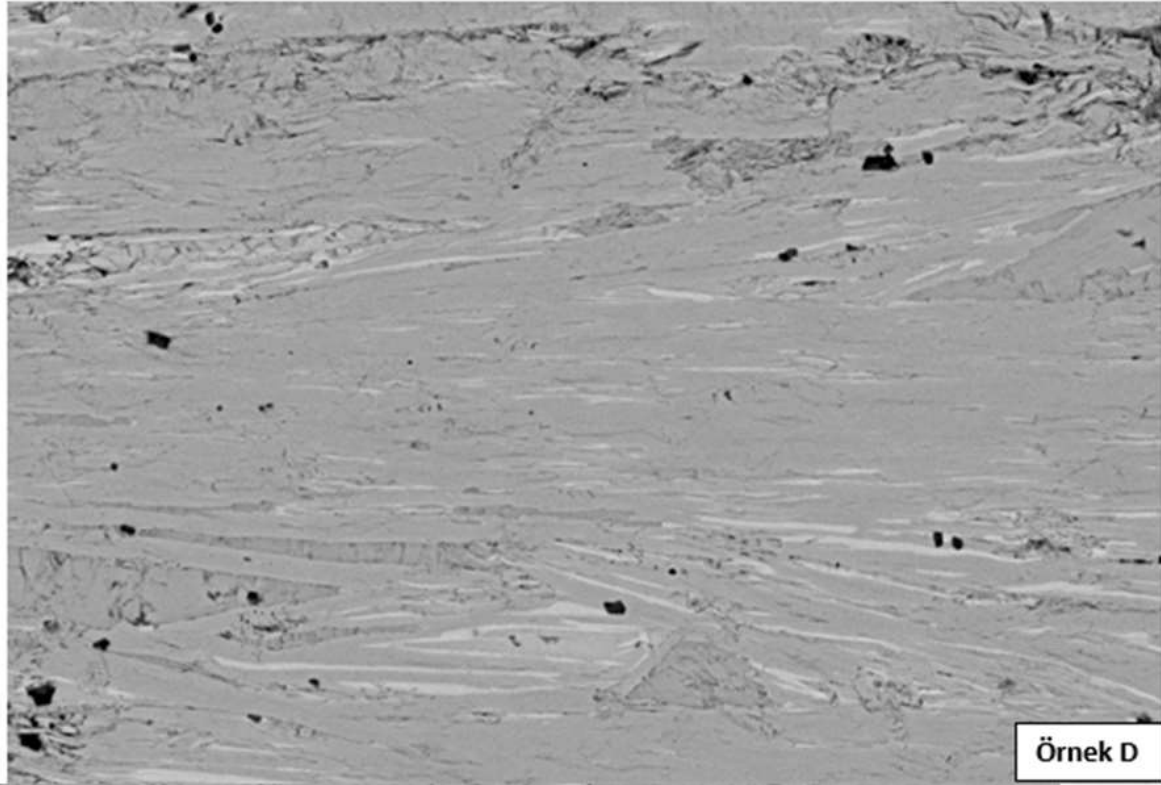
Şekil 4.7. A (katkısız) örneğine ait SEM fotoğrafı.



Şekil 4.8. B ($x=0.05$ katkılı) örneğine ait SEM fotoğrafı.



Şekil 4.9. C ($x=0.1$ katkılı) örneğine ait SEM fotoğrafı.



Şekil 4.10. D ($x=0.25$ katkılı) örneğine ait SEM fotoğrafı.

Şekil 4.9 ve 4.10 da verilen C ve D örneklerinin ayrıntılı olarak mikrofotografiklerine bakıldığında safsızlık fazlarının arttığı açıkça görülmektedir. Safsızlık fazlarının artışı C ve D örneklerinin süperiletkenlik özelliklerinin azaldığı anlamına da gelmektedir. C ve D örneklerinin mikrofotografılarında görülen bu olumsuzluk, C ve D örneklerine ait XRD sonuçlarında da gözlenmiştir. Böylece XRD ve SEM ölçümlerinin sonuçları uyum içerisindedir. Ancak EDX ve SEM fotoğrafları ile tespit edilen CaO safsızlık fazının XRD sonuçlarında rastlanmamıştır. Bu durumun sebebi CaO miktarının az olmasından kaynaklanabilir.

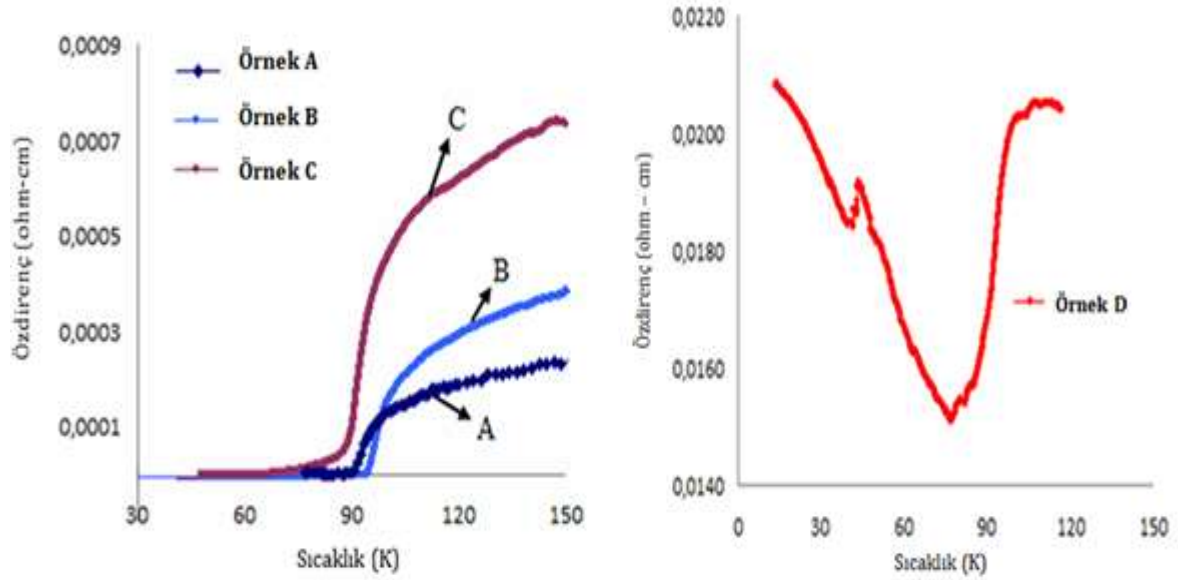
Yüksek sıcaklık süperiletken malzeme hazırlamada öğütme, sinterleme gibi basit aşamaları içeren katıhal tepkime yöntemi yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Ancak bu yöntemin dezavantajı süperiletken malzemelerin elektriksel özelliğini bozan rastgele yönelimli tanelerin oluşumudur. Bu problem LFZ ve EALFZ gibi uygun yöntemlerle büyük ölçüde çözülmüştür. Bu yöntemlerin sağlamış olduğu en önemli özellik tanelerin (grainlerin) düzgün yönde yönlendirilmesinin sağlanmasıdır. BSCCO süperiletkenleri anizotropik yapıya sahiptirler, bu nedenle BSCCO süperiletkenleri içerisine katılan elementler kadar süpersüperiletken malzeme hazırlama yöntemleride BSCCO süperiletken sisteminin elektriksel, fiziksel ve manyetik özelliklerini önemli şekilde değiştirebilmektedir. Bu nedenle malzeme hazırlarken kullanılan yöntemdeki parametreler de optimize edilmelidir. Literatürde yapılan bir çalışmaya göre farklı büyütme hızları kullanılarak LFZ yöntemi optimize edilmiştir[89]. Yapılan o

çalışmada 5-15-25-60 mm/h gibi büyütme hızları kullanılarak süperiletken fiberlerin özellikleri incelenmiştir. Saatteki büyütme hızı 5 mm/h olan örneklerin SEM fotoğrafları incelenmiş tanelerin oldukça düzenli dizilimleri görülsede yapı içerisinde elektriksel iletkenliği olumsuz etkileyen çatlaklar tespit edilmiştir. En ideal büyütme hızı 15 mm/h değerinde hız uygulanan örnek için elde edilmiştir. Bundan dolayı, bu çalışmamızda da 15 mm/h büyütme hızı kullanılmıştır ve Şekil 4.7, 4.8, 4.9, 4.10 da verilen SEM fotoğrafları ayrıntılı olarak incelendiğimizde tüm örneklerimizin, 15 mm/h hız uygulanarak hazırlanan örnek kadar oldukça düzgün ve benzer yönelimli tanelere sahip olduğu bu çalışmamızda elde edilmiştir.

4.4. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_y$ Malzemelerinin Elektriksel Direnç Ölçüm Sonuçları

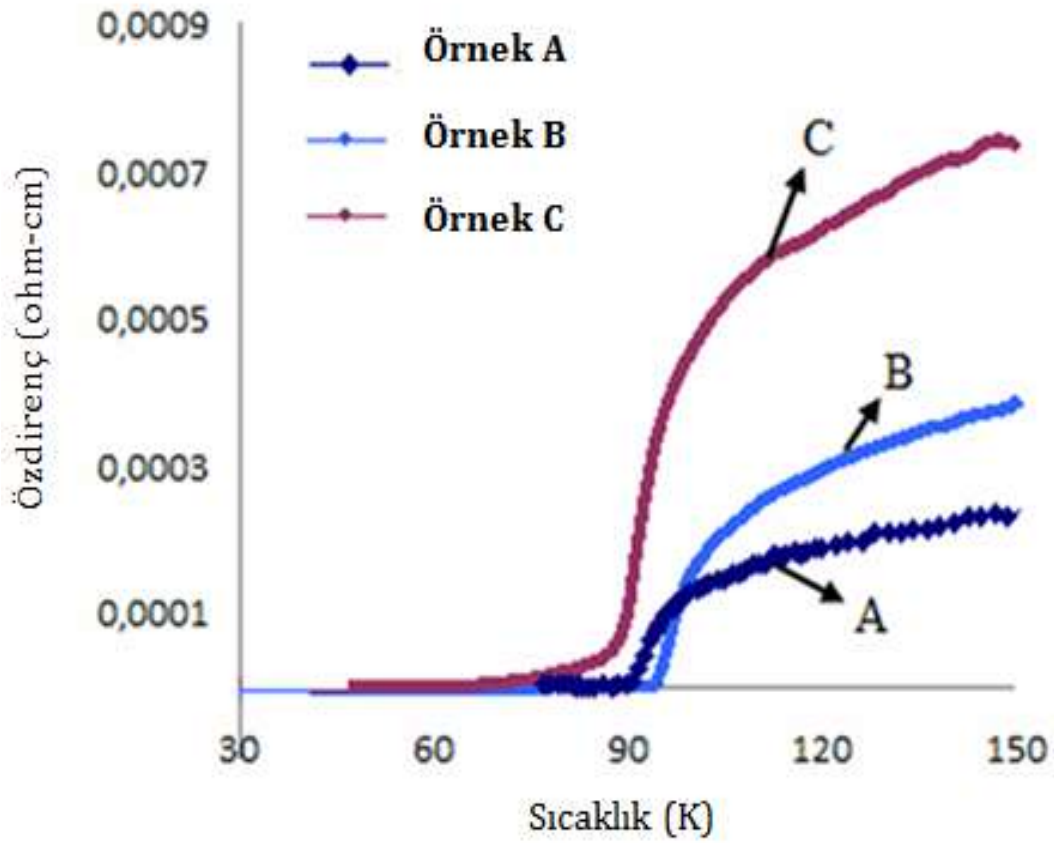
Hazırlanan malzemelerin elektriksel öz dirençleri 4K ile 150K aralığındaki sıcaklık değerlerinde tespit edilmiştir. R-T grafikleri hazırlanan malzemelerin süperiletkenlik durumlarını belirlemede kullanılan en önemli ölçümlerden biridir. R-T grafikleri; malzemelerin süperiletkenliğe ulaştığı sıcaklığın belirlenmesi kadar, malzemenin mikroyapısı, taneler arası bağlar, taneler arası açı, taneler arası iletkenlik, oluşan süperiletkenlik fazları ve safsızlık fazları hakkında da önemli bilgiler vermektedir. Bu bilgiler, R-T grafiklerindeki $T_c(\text{offset})$, $T_c(\text{onset})$ ve $\Delta T = T_c(\text{onset}) - T_c(\text{offset})$ değerlerinin belirlenmesi ile elde edilmektedir. Literatürde yer alan çalışmalardan elde edilen bilgilere göre; $T_c(\text{offset})$ değerleri taneler arası iletkenlik ile ilgili bilgi verirken, $T_c(\text{onset})$ değerleri süperiletken fazların oluşumu hakkında bilgi verir [5]. ΔT değeri ise malzemedeki safsızlık fazlarının oranı hakkında bilgi vermektedir. ΔT aralığı küçük olması malzede tek fazdan oluşumu işaret etmektedir.

BSCCO ve YBCO gibi süperiletken sistemler için katyon katkılama malzeme içerisindeki CuO_2 tabakalarında hareketli boşlukların (hollerin) yoğunluğundaki artış nedeni ile süperiletkenliğe geçiş sıcaklığı (T_c) değerinde genel olarak gelişim elde edilmiştir [104]. Bu çalışmada Cr katkılanması beraberinde $T_c(\text{offset})$, $T_c(\text{onset})$ ve ΔT değerleri araştırılmıştır.



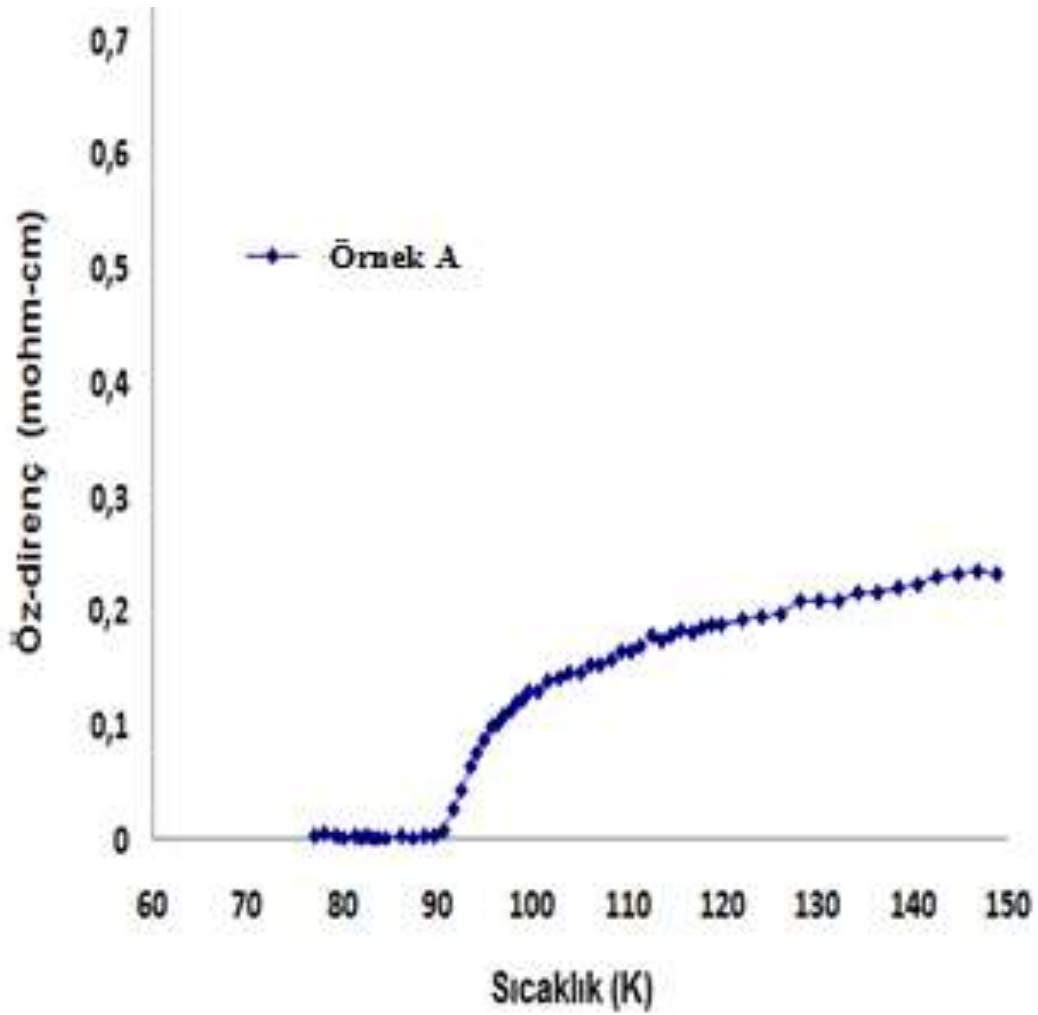
Şekil 4.11. Tüm örneklerin özdirenç-sıcaklık eğrileri.

Tüm üretilen örneklerin sıcaklığa bağlı direnç ölçümlerinin grafikleri Şekil 4.11. de verilmiştir. Bilindiği gibi, seramik süperiletkenlerde oda sıcaklığından başlayarak sıcaklık düşürüldüğünde özdirenç te lineer olarak azalmaktadır, bu da metalik karakterin temel davranışdır. Örnekler ait R-T grafiklerinde $T_c(\text{onset})$ sıcaklığı üzerindeki bölgeye bakıldığında tüm malzemeler metalik davranış göstermiştir. $T_c(\text{onset})$ sıcaklığı bu bölgeki metalik davranış yapı içerisindeki elektron-fonon etkileşimine bağlıdır[103]. Ayrıca tüm üretilen malzemelerin R-T grafiklerinden; A, B, C örnekleri süperiletken davranış göstermiş, fakat D örneğinin ise süperiletken davranış göstermediği Şekil 7.11 deki grafiklerden görülmektedir.



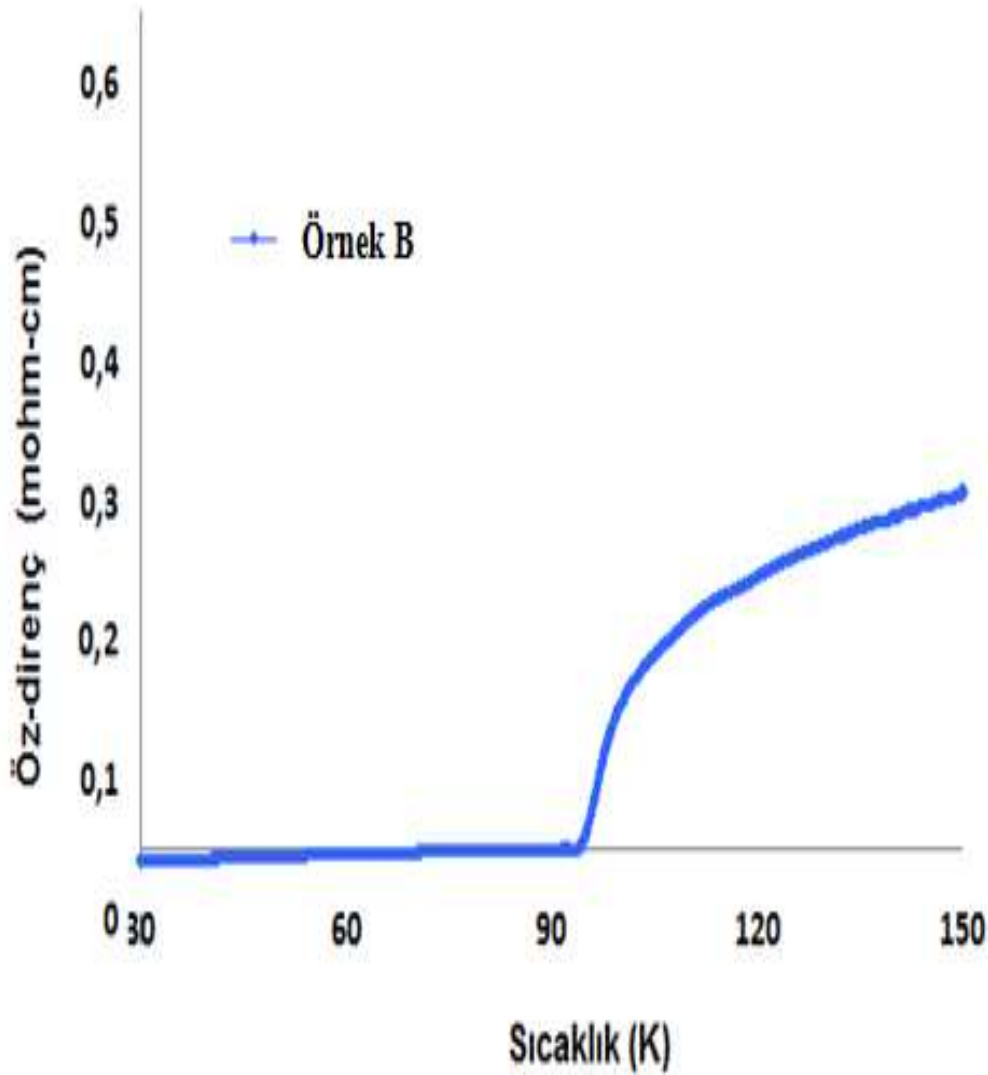
Şekil 4.12. A, B, C örnekleri özdirenç-sıcaklık eğrileri.

Süperiletken olan A, B ve C örnekleri şekil 4.12. den ayrıntılı olarak incelendiğinde; B örneğine ait $T_c(\text{onset})$ değeri en yüksek olduğu açıkça görülmektedir. Normal durumdan süperiletkenlik durumuna geçişin başladığı ilk basamak olan $T_c(\text{onset})$ değerleri, taneler arasındaki farklı uyum oluşumları nedeni ile tüm hazırladığımız malzemelerde farklı değere sahiptirler. A, B ve C örneklerinin $T_c(\text{offset})$ değerlerinde ise en yüksek olanı B örneğinde gözlenmiştir. O halde Cr katkılması optimum düzeyde iken süperiletken özelliklerinde gelişim gösterebileceği, B örneğinde gözlenen bu sonuç ile görülebilmektedir.



Şekil 4.13. A (katkısız) örneğinin öz direnç-sıcaklık eğrisi.

Şekil 4.13 de verilen A katkısız örneğine ait direnç-sıcaklık eğrisi ayrıntılı incelendiğinde, A örneği için $T_c(\text{onset})$ değeri yaklaşık olarak 98.8 K civarında iken, $T_c(\text{offset})$ sıcaklığı 92 K' dir. Ayrıca süperiletken hale geçiş aralığı olan $\Delta T[T_c(\text{onset}) - T_c(\text{offset})] = 6.8$ K' dir. En dar ΔT aralığı katkısız olan A örneğinde gözlemlendi ve elde edilen bu sonuçta saf malzemenin homojenliği yani tek faz hakimiyeti bir kere daha kanıtlanmıştır.

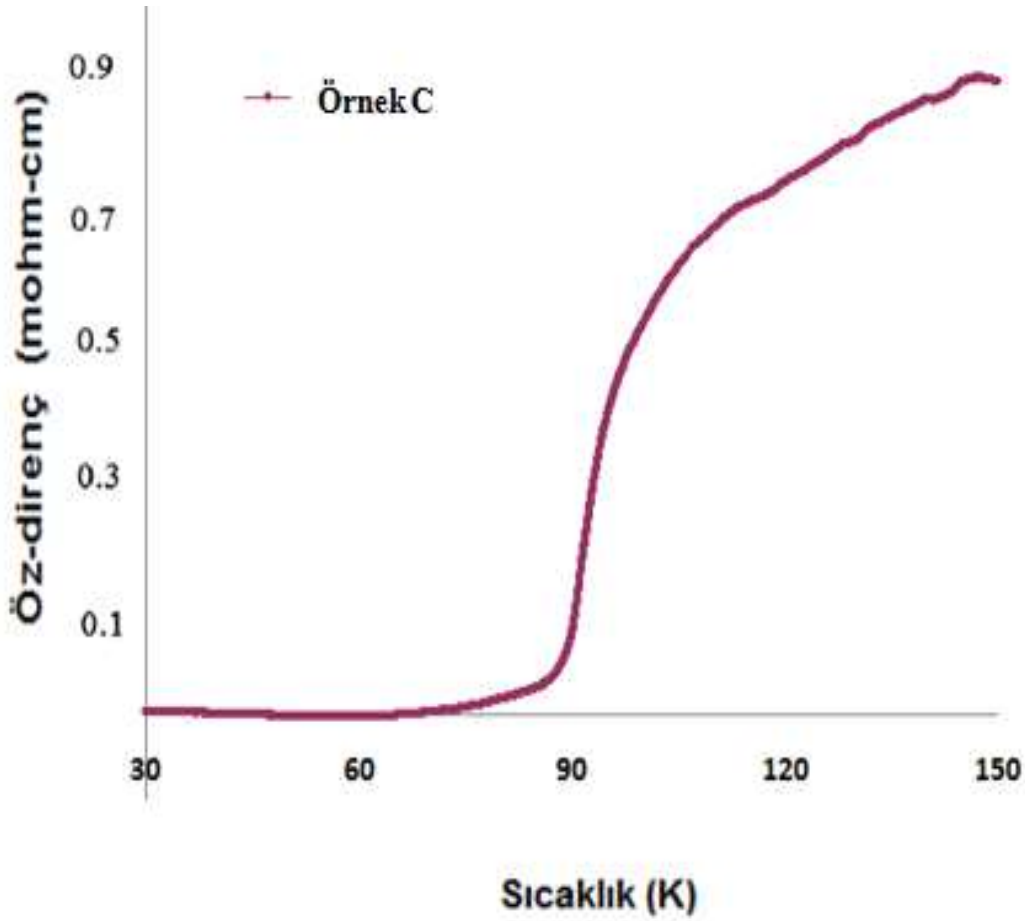


Şekil 4.14. B ($x=0.05$ katkılı) örneğinin öz direnç-sıcaklık eğrisi.

B örneği şekil 4.14 den görüldüğü gibi metalik davranış göstermiştir. $T_c(\text{onset})$ değeri 102 K iken, $T_c(\text{offset})$ sıcaklığı 95 K değerindedir. Süperiletken duruma geçiş aralığı $\Delta T[T_c(\text{onset}) - T_c(\text{offset})] = 7$ K değerindedir. Bu değer katkısız A örneği ile kıyaslandığında çok az miktarda fazlalık göstermiştir bu da B örneğinin oldukça homojen yapıda sahip olduğunu işaret eder.

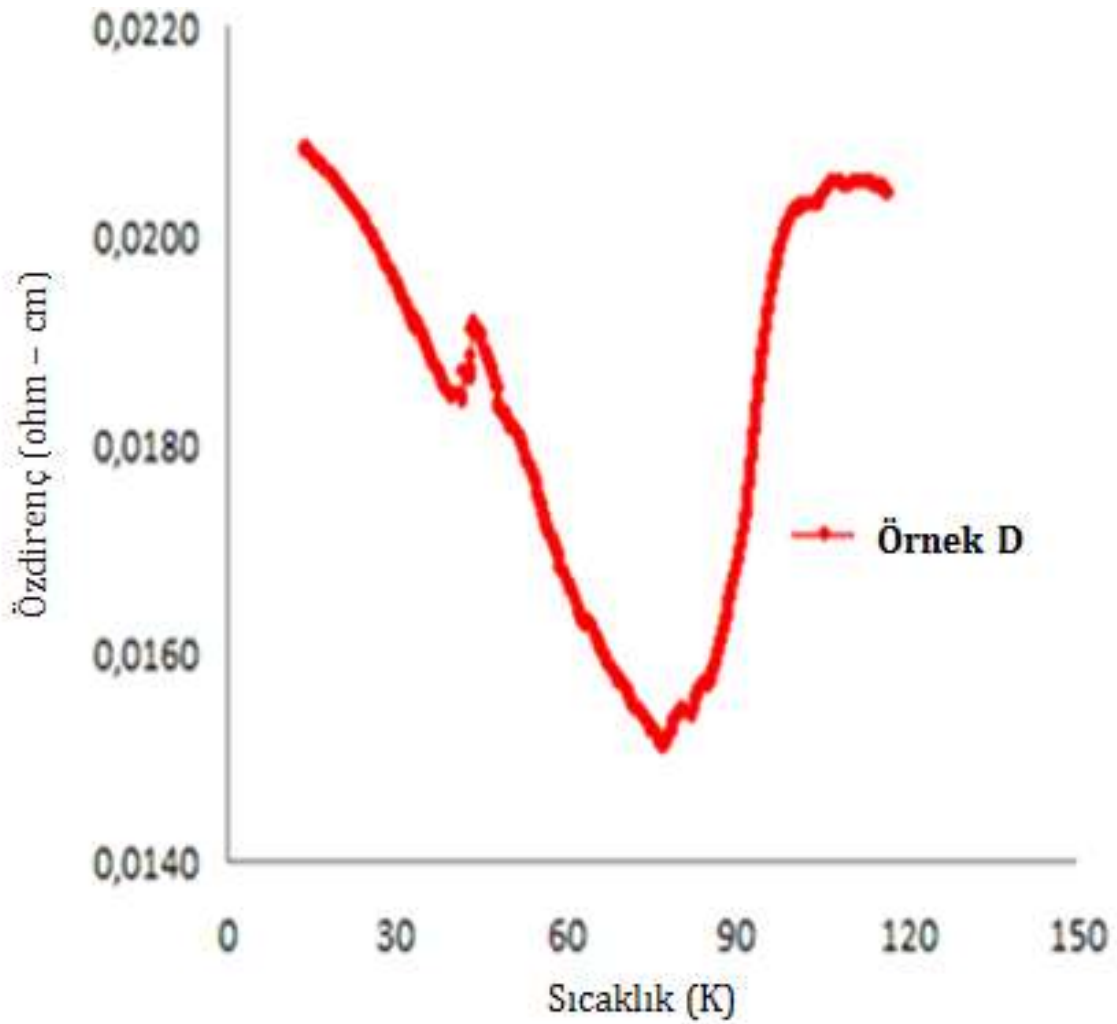
Artan Cr katkılması dikkate alındığında $T_c(\text{onset})$ değerlerinde önce artış gözlenmiş daha sonra azalma gözlenmiş buda, Cr katkılmasını Bi-2212 süperiletkenlerinde belirli miktarda olması gerektiğini işaret eder. Genelde Bi-2212 ve Bi-2223 BSCCO süperiletken fazlarının birim hücrelerinde katyon katkılarları ile $T_c(\text{offset})$ değerlerinde artış beklenebilir. Çünkü bu katkılar sistemde elektrik yükü transferinin sağlanmasının sonucu olarak hareketli

hollerin yoğunluğunda artış sağlayabilir ve süperiletkenliğe geçiş kolaylaşır. Böylece daha yüksek sıcaklıkta süperiletkenliğe geçişler sağlanabilmesi mümkündür.



Şekil 4.15. C (x=0.1 katkılı) örneğinin öz direnç-sıcaklık eğrisi.

Şekil 4.15 te C örneğine ait R-T grafiği ayrıntılı incelendiğinde; $T_c(\text{onset})$ değeri yaklaşık 96.8 K ve $T_c(\text{offset})$ sıcaklığı 71.2 K değerinde olduğu görülmektedir. Süperiletken duruma geçiş aralığı olan $\Delta T[T_c(\text{onset})-T_c(\text{offset})]= 25.6$ K olup 0.05 katkılı B örneği ile arasında oldukça fazla fark olduğu gözlenmiştir. Bu durumda Cr katkılama miktarındaki artış ile malzemenin homojenliğinin bozulduğunu ve Bi-2212 ana fazının hakimiyetinin azaldığını işaret eder. Bununla beraber yüksek miktarda Cr katkısı ile CuO_2 tabakaları arasındaki yük yoğunluğunu ve birbirine yakın olan yük depolu katmanları da negatif olarak etkilenmiş olduğu da söylenebilir. C örneğinden R-T ölçümünden elde edilen süperiletkenlik özelliklerini olumsuz etkileyen bu sonuç, C örneğine ait XRD ve SEM ölçümlerinde de gözlenmiştir.



Şekil 4. 16. D ($x=0.25$ katkılı) örneğinin özdirenç-sıcaklık eğrisi.

D örneğine ait R-T eğrisi şekil 4.16 dan ayrıntılı olarak incelendiğinde; Yaklaşık 150 ile 80 K sıcaklık aralığında metalik davranış göstermiş sıcaklık azalması ile beraber özdirenç değerleri azalmıştır. 91.8 K değerinde $T_c(\text{onset})$ oluşumu var iken daha sonra direnç değerleri artmaya başlamış ve süperiletken davranış gözlemlenememiştir. Şekil 7.16 daki grafikten açıkça görülmüştür, D örneğinin $T_c(\text{onset})$ değeri var iken $T_c(\text{offset})$ oluşumu gözlenmemiştir. XRD ve SEM sonuçlarına göre D örneğinde Bi-2212 fazı mevcuttur, fakat artan krom (Cr) katkısı ile kromun (Cr) manyetik momentinin değerinin malzemeninkinden yüksek olabileceğinden süperiletkenlik durumunun bozulmuş olabileceği söylenebilir. XRD ölçümlerinde de D örneği ile, diğer Cr katkılı B ve C örnekleri ile kıyaslandığında Bi_2CaO_4 safsızlık fazının miktarında artış görülmüştür. Böylece direnç ölçümleri ile XRD ölçüm sonuçlarının uyumlu olduğu burdan da gözlenmiştir. Ayrıca tabakalı yapıda olan BSCCO süperiletkenler CuO_2 tabakaları elektriksel iletkenlikten sorumlu iken birim hücredeki diğer tabakalar yük taşıyıcı olarak davranır.

Süperiletkenlik özelliklerinin gelişimi için yapılan element katkılama çalışmalarında Cu bölgelerine katkılama yapılması elektriksel özelliklerde zorluk oluşturabileceğinden bu bölgeye katkılama yapılırken olumsuz sonuçlar elde edilebilir[105]. Ürettiğimiz örneklerde ise Cu bölgesine Cr katkılama miktarının artışı ile beraber süperiletkenlik özelliklerin bozulduğu görülmektedir.

Tablo 4.2 de verilen değerlere bakıldığında; A ve B örneklerinin $T_c(\text{offset})$ değerleri, literatürde belirlenmiş Bi-2212 fazının süper iletkenliğe geçiş sıcaklığı değeri olan 90 K'e oldukça yakın değerdedir.

Tablo 4.2. A, B, C ve D örneklerinin $T_c(\text{onset})$ ve $T_c(\text{offset})$ değerleri.

Örnekler	$T_c(\text{onset})$ (K)	$T_c(\text{offset})$ (K)	ΔT_c (K)
A	98.8	92	6.8
B	102	95	7
C	96.8	71.2	25.6
D	91.8	-	-

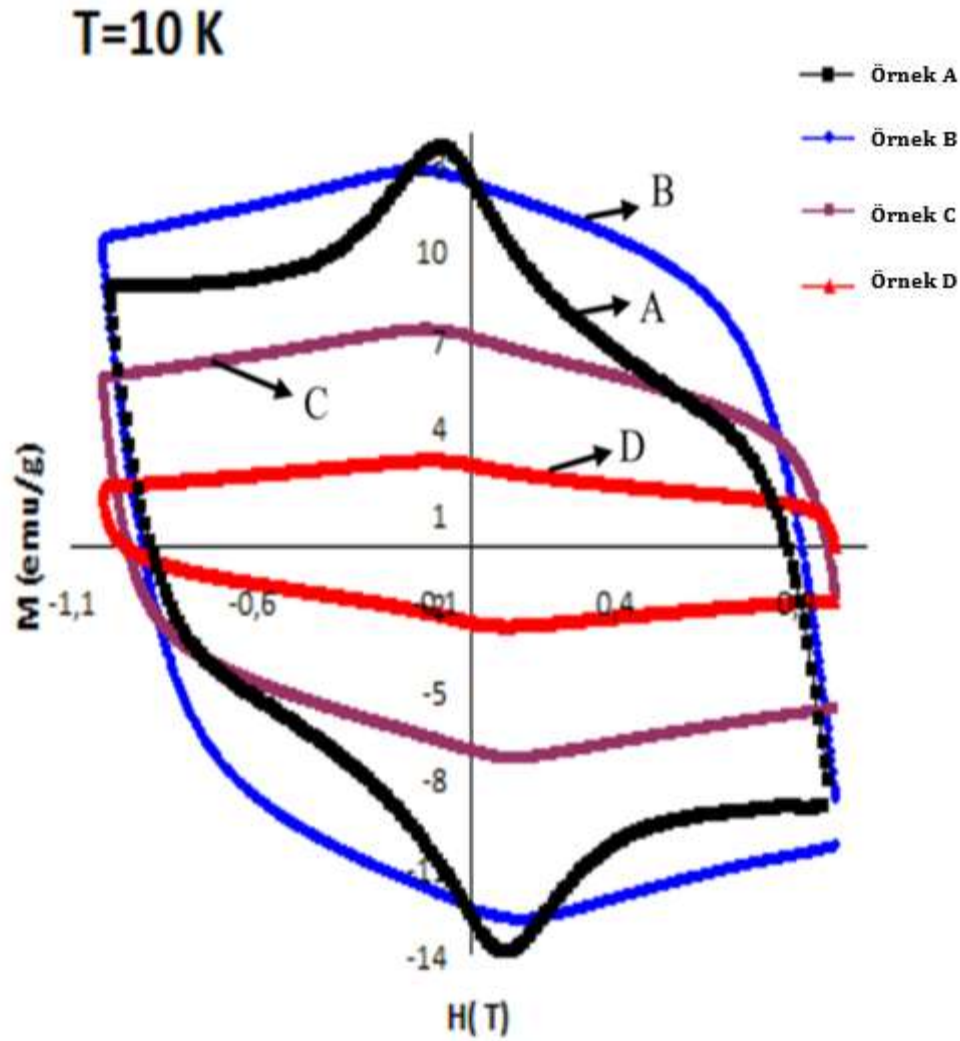
Tablo 4.2. sonuçlardan açıkça görülmüştür; B örneğinin diğer örneklerden daha uygun yük taşıma konsantrasyonuna sahip olduğu görülmektedir. Katkılama oranındaki artış dikkate alındığında; $T_c(\text{offset})$ değerleri önce istenildiği gibi artmış daha sonra düşmüş ve maksimum katkılı D örneğinde gözlenmemiştir. Cr katkısı süperiletkenlik özelliklerini arttırmış fakat katkılama miktarı artışı ile süperiletkenlik oluşumu kaybolmuştur. Cr ile Cu nun iyonik yarıçapları uyumlu olduğu fakat artan miktar ile oksijen miktarına duyarlı olan BSCCO süperiletken sisteminde, oksijenin azlığı ya da fazlalığı nedenleri ile de malzemenin sahip olduğu süperiletken durum bozulmuş olabilir.

4.5. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_y$ Malzemelerinin Manyetik (M-H) Ölçüm Sonuçları

Şekil 4.17 de 10 K sıcaklığında, aralığında uygulanan manyetik alan altında ölçülen tüm örnekler için manyetik histeresis (M-H) döngüleri gösterilmiştir. Tüm örneklerin M-H grafiklerinde farklı MR (Kalıcı mıknatıslanma- remnant magnetization) ve H_c (coercive field) değerleri gözlenmesine rağmen, örnekler benzer manyetizasyon histeresis eğrileri ile birlikte temel II. tip süperiletkenlerin diamanyetik davranışını göstermektedir.

Süperiletken malzemelerin süperiletkenlik fazına ulaştığı sıcaklığın belirlenmesi ile tane sınırlarındaki düzensizlikler ve taneler arasındaki zayıf bağlantıların durumu yorumlanabilirken, süperiletken örnekler için manyetik histeresis döngülerinin genişliği de örneklerin süperiletkenlik özelliklerinin analiz edilmesi içinde oldukça faydalı bilgiler

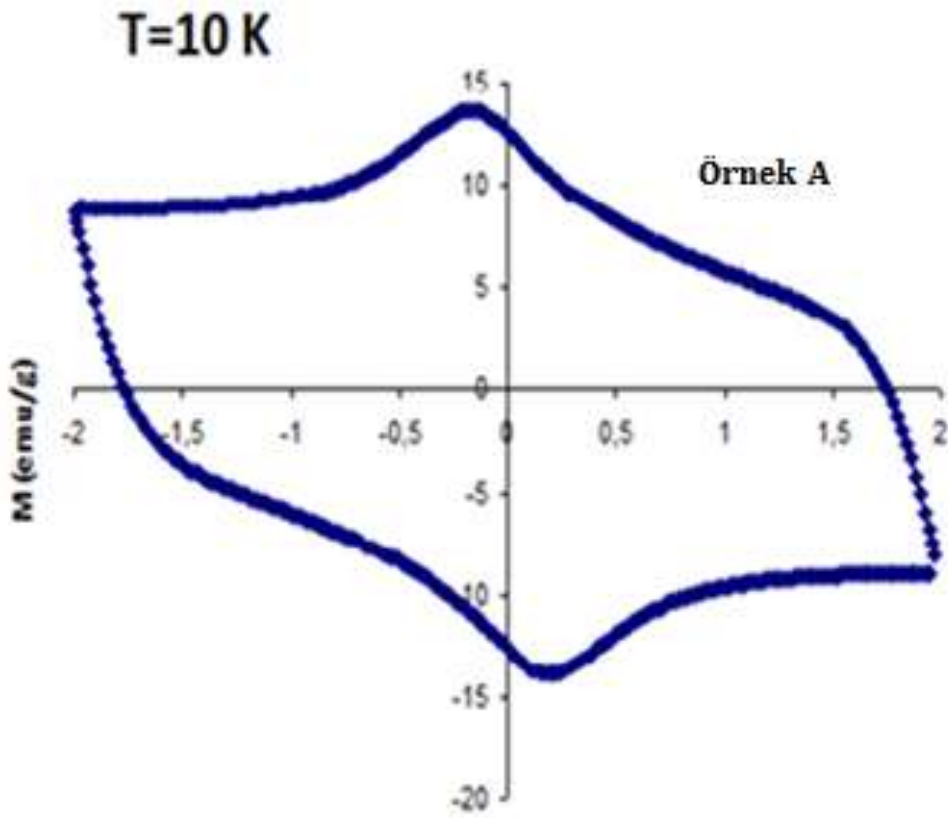
vermektedir. Süperiletken bir örneğe ait manyetik histeresis döngülerinin kapladığı alan, örneğin süperiletkenlik özelliğini bozmak için dışardan uygulanması gereken enerjinin karşılığıdır. Böylece süperiletken örneklerin geniş M-H eğrileri, gelişen süperiletkenlik özellikleri ile birlikte daha yüksek kritik akım yoğunluğu değerlerini de ima etmektedir. Şekil 4.17 den açıkça görülmektedir ki en geniş M-H eğrisi B örneğine aittir. Süperiletken malzemelerde oluşan safsızlık fazları süperiletken tanelerin arasına girdiklerinde taneler arasındaki iletkenliği önemli ölçüde zayıflatır. Bunun sonucunda malzemede düşük T_c geçişleri olması yanı sıra, M-H eğrilerinin kapladığı alanda da önemli daralmalar meydana gelebilir. En geniş M-H ergisine sahip B örneğinde, safsızlık fazlarının bu olumsuz davranışının en düşük düzeyde kaldığı görülmektedir. Malzeme hazırlama yöntemine de bağlı olarak oluşan bir kristal yapısı içerisindeki safsızlıkların, kusurların, boşlukların oluşumu ile birlikte süperiletken tanelerin yönelimleri ve boyutları da M-H eğrilerinin genişliğini etkileyen temel parametreler arasındadır. Malzeme hazırlama yöntemleri de bu morfolojik parametreleri önemli şekilde etkilemektedir. Ayrıca, BSCCO süperiletkenlerin anizotropik yapısından dolayı Bi-2212 ve Bi-2223 yüksek sıcaklık fazlarının hazırlanmasında birçok problemde ortaya çıkmaktadır. Böylece, yüksek sıcaklık süperiletkenlerde yüksek oranlarda istenilen fazın elde edilmesi oldukça zordur. Ancak katıhal tepkimi yöntemi kullanılarak hazırlanan süperiletkenlerde görülen dar M-H eğrileri, LFZ tekniği ile hazırlanan örneklerde iyi tane yöneliminin sağlanmasına bağlı olarak M-H eğrilerinin daha geniş olmasını sağlamaktadır [106,89]. Bu çalışmada üretilen tüm örneklerde LFZ tekniğinin kullanılmasına bağlı olarak geniş histeresis eğrileri elde edilmiştir.



Şekil 4.17. Tüm örneklerin 10 K sıcaklıktaki manyetik histerezis eğrileri

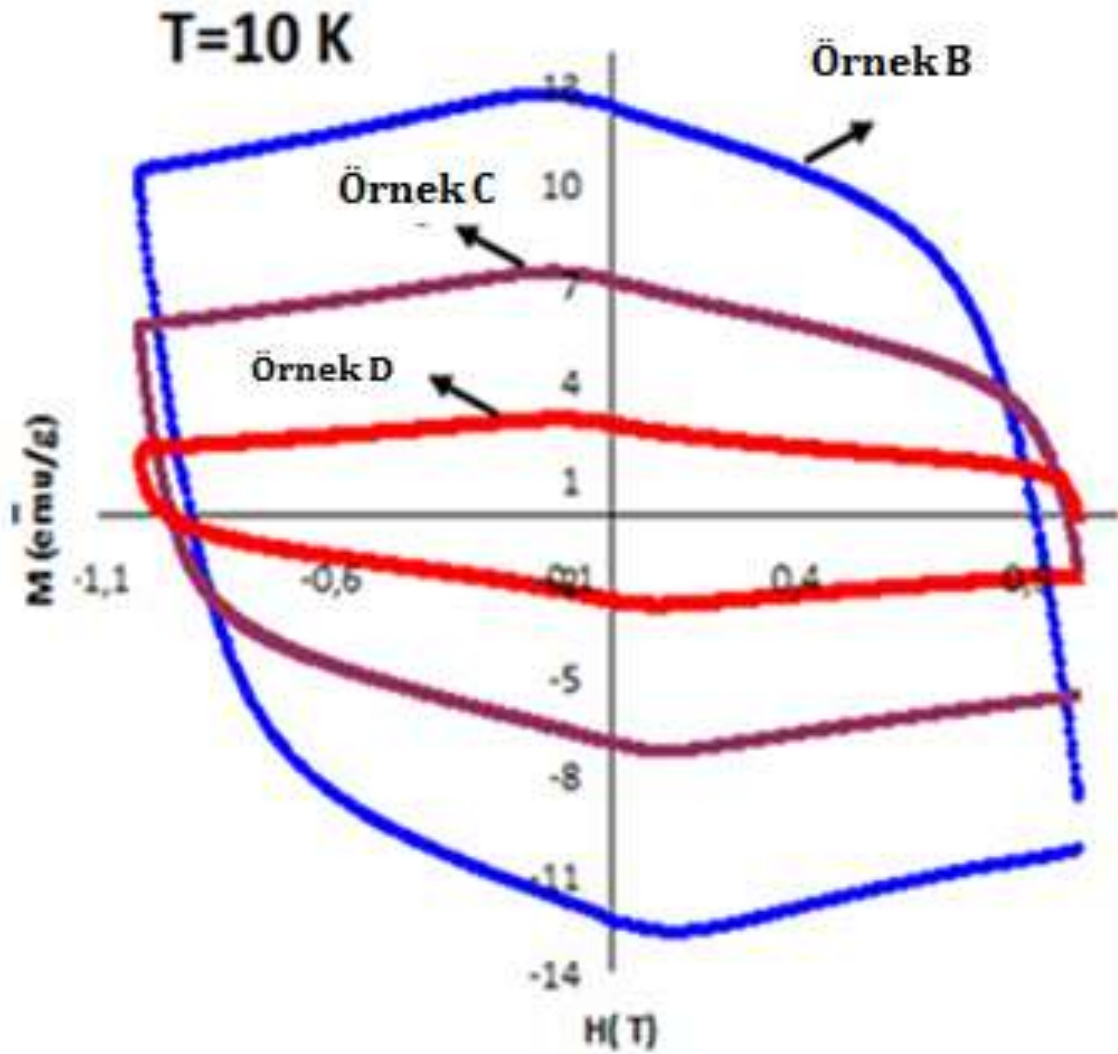
Süperiletken sistemlerde daha düzenli tanelerin dizilimi ya da istenilen fazların oluşumunu desteklemek için faydalı örnek hazırlama teknikleri kadar uygun kimyasal elementlerin BSCCO içerisine katkılama çalışmaları da büyük bir hızla devam etmektedir. Bu çalışmamızda ise Cr elementi Bi-2212 sisteminde CuO tabakalarına katkılanarak yapının süperiletkenlik özellikleri ayrıntılı olarak incelenmektedir.

Genel olarak süperiletken malzemeler de daha az tane sınırı sağlayan yüksek tane (grain) ebatların oluşumu ile süperiletkenlik özellikleri önemli şekilde geliştirebilir. Ancak yüksek ebatlı tanelerin gelişigüzel dağılımı taneler arasında büyük boşluklar yaratarak taneler arası iletkenliği önemli ölçüde zayıflatır. Tüm örneklerde M-H eğrilerinin izlediği yolun aynı olması, örneklerde benzer fazların oluşumu kadar tane boyutları ile yönelimlerinin de benzer olduğu anlamına gelmektedir.



Şekil 4.18. A (katkısız) örneği için 10 K sıcaklıkta manyetik histerezis eğrileri

Cr katkılanması yapılmayan A örneğine ait M-H eğrisi şekil 4.18 de ayrıntılı olarak verilmiştir ve A örneğine ait bu M-H eğrisi diğer katılı örneklerin manyetik özelliklerini kıyaslamada temel olarak kullanılmıştır. Süperiletken malzemeler; taneler arasında bağlantıyı yok eden ikincil fazlar olmaksızın istenilen süperiletken fazları içeren tanecikli ve homojen yapıya sahip olduğunda, ikinci tip süperiletkenlerin gösterdiği karakteristik davranışlarından biri malzemenin M-H eğrilerinden geniş bir ΔM aralığı mevcut olmasıdır [104]. ΔM aralığı geniş olması elektiriksel akı iletimi ve elektrik akımı taşıma kapasitesinde iyi olduğunu ifade etmektedir.



Şekil 4.19. B, C ve D (katkılı) örnekleri için 10 K sıcaklıkta manyetik histerezis eğrileri

Şekil 4.19'deki B, C ve D katkılı örneklerine ait M-H eğrileri ayrıntılı incelendiğinde en geniş eğri B örneğine aittir. M-H ölçümlerinden elde edilen histerezis eğrileri altındaki kapalı alan süperiletken malzemenin sahip olduğu süperiletkenlik özelliklerini yıkmak için verilmesi gereken enerji olarak ifade edilmektedir. Katkılamalar dikkate alındığında; katkılama oranı artışı ile beraber eğrilerin kapladığı alanlar azalmıştır, bu da süperiletkenlik özelliklerde azalmayı dolayısı ile pinning güçlerinin zayıfladığını ya da süperiletken taneler arası bağlantıların azaldığı ifade edebilir. 2. tip süperiletkenlerin karakteristik özelliklerinden biri de geniş histerezis eğrilerine sahip olmalarıdır. Katkılama oranı dikkate alındığında B örneğinin daha geniş alana sahip olduğu açıkça görülmektedir. Bu nedenle B örneğinin flux pinning özelliklerinde artışın yanısıra düzeli ve geniş tanelerin oluşumu ile tane içi iletimlerin oldukça iyi olduğu söylenebilir.

Cr katkılanması arttığında M-H eğrilerinin genişliği önemli ölçüde azalmış. B, C, ve D örnekleri katkısız A örneği ile kıyaslandığında; katkılı örnekler arasında sadece B örneğinin kapladığı alan, katkısız A örneğinin kapladığı alandan daha fazladır. Cr katkılı örneklerde eğrilerinin genişliğinin azalması pinning güçlerinin açıkça azaldığını ifade eder. Dolaysı ile Cr katkısı belirli düzeyde iken BSCCO süperiletken sistemine ait malzemelerin manyetik alan taşıma kapasitesini arttırabilmektedir.

D örneğinin XRD sonuçları Bi-2212 fazının varlığını gösterirken, SEM resimlerinde ki gri renk tonu da bu fazın varlığını desteklemektedir. Ancak D numunesinin direnç sonuçlarına bakıldığında bu malzemenin süperiletkenlik fazına geçtiği gösteren herhangi bir kritik sıcaklık değeri gözlenmemiştir. Ancak D örneğin deki süperiletken fazların varlığı nedeniyle bu örneğe ait M-H eğrileri elde edilmiştir. Ayrıca XRD sonuçlarına bakıldığında Cr' li herhangi bir safsızlık fazının olmaması tüm örneklerde Cr'nin Bi-2212 yapısına katıldığını işaret etmektedir. En fazla Cr katkısının olduğu D örneğinde Bi-2212 fazının yük dağılımı olumsuz etkilenmiş olabilir. Yada Cr' nin yüksek manyetik yapısı yapının diyamanyetik etkisini bozmuş olabilir. Buna rağmen D örneğinin dar M-H eğrisi de, optimal Cr katkısının dışında Bi-2212 fazının süperiletkenlik özelliklerinin bozulduğunu açıkça göstermiştir.

M-H eğrileri, geleneksel II. tip süperiletkenlerin diyamanyetik karakterisleri kadar çivileme (pinning) kuvvetlerinin belirlenmesinde de çok önemlidir. M-H eğrilerinde ki MR değerleri direkt olarak çivileme kuvvetleri ile orantılıdır [107]. Şekil 7.17 den açıkça görülmektedir ki, Cr miktarı artarken M-H eğrilerinin genişliği kadar MR değerleri de önemli şekilde azalıyor. B örneği en büyük MR değeri ile yapı içerisindeki gelişen süperiletkenlik özellikleri kadar çivileme kuvvetlerinin de en iyi şekilde geliştiğini göstermektedir.

4.5. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_y$ Malzemelerinin Kritik Akım Yoğunluğu (J_c) Hesaplamaları

Yüksek sıcaklık süperiletkenlerinin elektrik jeneratörleri, transformatörler ve güç iletim kabloları gibi büyük ölçekli uygulamalar da yüksek akım taşıma kapasitesine sahip olması istenir. Ancak malzeme üretmede kullanılan metotlara bağlı olarak süperiletken tanelerin gelişigüzel yönde büyümesi yüksek kritik akım yoğunluğu (J_c) değerlerine ulaşmada en büyük problemlerden birisidir. Tane yönelimlerinde küçük değişimlerin bile J_c değerleri üzerinde büyük ölçüde negatif etki yaratabileceği düşünüldüğünde, süperiletkenlerde tane yöneliminin önemi açıkça görülmektedir.

Yüksek J_c değerlerine ulaşmada ki diğer önemli sorunda; malzeme üretme yöntemine bağlı olarak kullanılan uzun sinterleme sürecinde örgüde kısmi boşluklara (porozite) sebep olan bazı Bi atomlarının erimesidir [108].

Bu olumsuzluklara rağmen, süperiletken taneler arasındaki zayıf bağların azaltılması ve istenilen yüksek T_c fazlarının yüksek oranda oluşumu sağlanması ile BSCCO sisteminde yüksek kritik akım yoğunluğu değerlerine ulaşmak da mümkündür. Daha önceki çalışmalar açıkça göstermiştir ki; LFZ tekniği kullanılarak üretilen örnekler de, tek bir yönde süperiletken tanelerin mükemmel dizilimi ile çok yüksek J_c elde edilebilir [109-111].

Şekil 4.20 de uygulanan manyetik alanın bir fonksiyonu olarak 10 K sıcaklığında tüm örnekler için hesaplanan kritik akım yoğunluğu görülmektedir. Şekilden açıkça görüldüğü gibi B örneği, 0,2 ve 0,9 T aralığında uygulanan manyetik alanlarda en yüksek J_c değerlerine sahiptir. Diğer örneklerle karşılaştırıldığında, B örneğinin de görülen yüksek J_c değerleri, süperiletken taneler (grain) arasındaki daha güçlü bağlantıların oluşumu ile açıklanabilir. Unutmamak gerekir ki, elde edilen J_c değerleri Bean modeline göre hesaplanmıştır. Bu teorik model ile elde edilen J_c değerleri I-V (akım-gerilim eğrisi) karakteristiğinden elde edilen gerçek iletim (transport) akım yoğunluğu değerinden her zaman yüksek çıkabilmektedir. Ayrıca uygulanan düşük manyetik alanlar uygulandığında manyetik alan çizgileri taneler arasından geçerken yüksek manyetik alanlarda tanelerin iç kısımlarına da girebilmektedir. Bu çalışmada uygulanan manyetik alan değerlerinin nispeten küçük olması elde edilen J_c değerleri süperiletken tanelerin iç kısmından çok taneler arasındaki yapı hakkında bilgi vermektedir. Böylece, diğer örneklerle karşılaştırıldığında en yüksek J_c değerlerine sahip B örneğinde, istenilen Bi-2212 fazının yüksek oranda oluşumu yanı sıra daha iyi taneler arası iletkenliğin olduğu da söylenebilir.

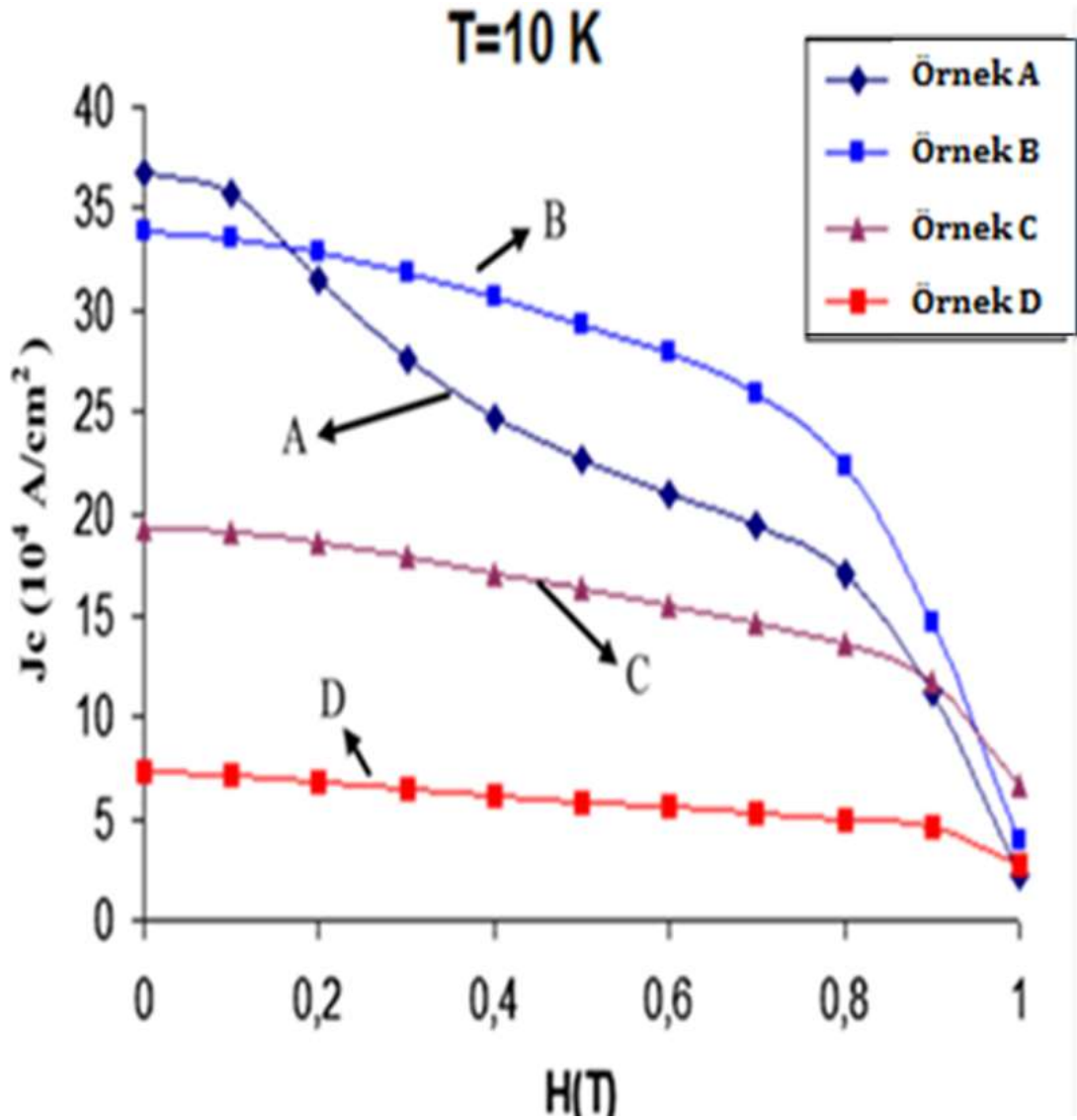
Ayrıca, Bean modelinin kullanılmasıyla kritik akım yoğunluğu hesaplanırken formülde kullanılan d parametresinin uygun değerleri seçilerek süperiletken taneler arası veya süperiletken tanelerin iç kısmındaki J_c değerleri bulunabilir. Eğer Bean eşitliğinde bulunan d değeri, tüm seramik örneğin çapı olarak alınırsa, süperiletken taneler arası akım yoğunluğu değerleri elde edilebilir. Eğer d değeri, süperiletken tanelerin boyutu olarak alınırsa da süperiletken tanelerin iç kritik akım yoğunluğu değerleri bulunabilir [105]. Bu çalışmada tüm örneklerin J_c değerleri Bean modeline göre hesaplanırken d değeri için silindirik şeklindeki süperiletken örneklerin çapı alınmıştır. Böylece şekil 4.5 tüm örnekler için süperiletken taneler arası akım yoğunluğu değerlerini göstermektedir. Tüm örneklerin J_c davranışı incelendiğinde, literatüre uyumlu olarak uygulanan manyetik alanın artmasıyla J_c önemli şekilde azalmaktadır.

Bilindiği gibi uygulanan manyetik alan yüksek sıcaklık süperiletkenlerin karışık bölge (mixed region) olarak adlandırılan H_{c1} ve H_{c2} aralığında ise süperiletkenlerin içerisine girebilir. Ancak yüksek sıcaklık süperiletkenlerde H_{c2} sınırı çok yüksek değerlerde olabileceğinden malzeme hala süperiletken olarak kalabilir. Uygulanan manyetik alanın artmasıyla birlikte yapı içerisine giren manyetik akı çizgileri, Lorentz kuvvetine bağlı olarak hareket eder. Bu hareket korunumlu olmayan bir elektrik alan meydana getirerek süperiletkenlerin elektriksel özelliğinin bozulmasına sebep olur. Enerji kaybına sebep olan bu

manyetik akı çizgilerinin hareketi, malzeme içinde belirli yerlerde çivileme kuvveti (pinning forces) denilen kuvvetlerin oluşturulmasıyla engellenebilir. Literatürden iyi bilinmektedir ki, malzeme içerisindeki yapısal kusurlar ve safsızlıklar çivileme kuvvetinin oluşmasını sağlamaktadır. Ancak bu parametreler çivileme kuvveti oluşturmazsa malzeme içerisinde süperiletken fazlar yerine safsızlık fazlarının yer alması ve kusurların oluşumu ile de süperiletkenlik özellikleri önemli şekilde bozabilir.

Literatürde birçok çalışma BSCCO sisteminin manyetik alan taşıma kapasitesini artırmak ve daha yüksek J_c değerlerine ulaşmak için Li, Nb, B, Cd, Sn, Ag, Pb vb.. gibi elementlerin katkılanmasına dayanmaktadır [112-115]

Bu tez kapsamında farklı oranlarda Cr katkısı yapılarak Bi-2212 sisteminde J_c değişimi ayrıntılı olarak incelenmiştir. Yüksek miktarlarda Cr katkısına sahip C ve D örneklerinde J_c değerleri önemli şekilde azalmıştır. Bu da yüksek miktarlarda Cr katkılamanın, yapı içerisinde çivileme kuvveti oluşturmak yerine safsızlık fazlarının oluşumunu arttırdığı ve böylece Bi-2212 sisteminin J_c değerlerini önemli şekilde düşürdüğü görülmüştür. Ancak $x=0,05$ Cr katkılı B örneğinin yüksek J_c değerlerine sahip olduğu görülmektedir. Böylece, bu örnek de yüksek miktarda Bi-2212 fazının oluşumunun yanı sıra yeni çivileme kuvvetlerin oluştuğu söylenebilir.



Şekil 4.20. A, B, C ve D örnekleri için manyetik alana bağımlı kritik akım yoğunluğu değerleri

Şekil 4.20 den de açıkça görülüyorki B örneği 0.2 ile 0.9 değerleri arasında uygulanan manyetik alanda en yüksek J_c değerine sahiptir. En yüksek J_c değeri B örneğinde 0.9 Tesla değerinden az olan manyetik alanda kritik akım yoğunluğu miktarı $14.65 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ olarak hesaplandı.

Hesaplanan J_c değerleri açıkça işaret etmektedir ki; B örneği, katkısız A örneği ile kıyaslandığında tanecikler arasında daha güçlü bağlar olduğunu, bu güçlü bağların oluşumu ile de süperakımların devamlılığını sürdürebilmektedir. Diğer bir taraftan ise, yapılan çalışmalar dikkate alındığında da güçlü tanecik bağ oluşumu yüksek manyetik alan da gerektirmektedir. Zayıf manyetik alan uygulandığında, süperiletkenlerde oluşmuş olan zayıf bağlar devamlılığını sürdürebilir. Yüksek manyetik alanda süperiletken akımların değerini koruması için güçlü bağlar gerekmektedir [118].

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Bu tez çalışmasında yüksek sıcaklık süperiletkenleri içerisinde yer alan BSCCO sistemine ait Bi-2212 fazındaki örnekler LFZ (laser floating zone) yöntemi ile başarılı bir şekilde üretilmiştir. Üretilen Cr katkılı $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_y$ süperiletken malzemelerinin fiziksel, elektriksel ve manyetik özelliklerinin değerlendirilmesi ve Cr katkısının Bi-2212 fazına etkisini araştırmak için XRD (X ray diffraction), SEM (scanning electron microscopy), DC elektriksel direnç ve M-H manyetik ölçümleri yapılmış, ayrıca M-H ölçümlerinden faydalanılarak kritik akım yoğunluk değerleri hesaplanmıştır. Bu tez çalışmasında yapılan ölçümlerden elde edilen sonuçları sırasıyla belirleyebiliriz.

XRD sonuçlarına göre; Bi-2212 ana fazının pikleri oluşmuş, tüm örneklerde temel fazın Bi-2212 fazı olduğu görüldü, yanısıra bazı ikincil fazlara ait pikler de gözlemlendi. Malzemelere katkılanması yapılan kroma (Cr) dayalı bir faz belirlenmedi. Bundan dolayı kromun (Cr) Bi-2212 kristal yapısı içerisine katıldığı sonucuna varılabilir. B malzemesinde $2\theta = 24.98^\circ, 27.7^\circ, 31.24^\circ$ ve 45.04° de oluşan XRD piklerinin şiddetinde artış gözlemlenmiş, bundan dolayı kristalleşmenin fazla olduğu söylenebilir. 24.98° deki pikten belirgin olarak görülmüştür, artan Cr miktarı ile pik şiddeti önce artmış, fakat daha sonra artan Cr Miktarı ile pik şiddetinde azalma gözlenmiştir. Örgü parametresi değerlerine bakıldığında ise a ve b örgü parametreleri boyutları, katkısız olanlarla kıyaslandığında artış olduğu görüldü. Bu artışın sebebi Bi-2212 kristal yapısına krom (Cr)un dahil olması olabilir. C örneğinin; tüm a, b ve c örgü parametrelerinde çok az azalmalar gözlenmiştir. Ancak tüm örneklerdeki c örgü parametresi değerleri, ideal Bi-2212 fazının varlığını açıkça göstermektedir.

SEM sonuçları; Elde edilen mikro fotoğraflara bakıldığında, malzeme içerisinde farklı fazların mevcut olduğunu gösteren farklı renk desenleri mevcuttur ve küçük siyah noktalar CaO ikincil fazını göstermektedir. Malzemelerin mikro fotoğraflarından elde edilen sonuçlar XRD ile uyumludur, fakat CaO ikincil fazını XRD sonuçlarında yer almama sebebi miktarının az olması nedeni ile olabilir. Tüm malzemelerde görülen gri bölge Bi-2212 fazına karşılık gelmektedir ve Bi-2212 fazının malzemelerin yapısında baskın olduğu görülmüştür. Açık gri bölge ise Bi-2201 stokiometrisine yakınlık göstermektedir. Orta gri bölge ise krom(Cr) katkısı ile oluşan bölgeyi temsil etmektedir. Koyu gri olan bölge bizmutsuz katılama fazı olan $(\text{Sr,Ca})\text{CuO}_2$ bileşiğini gösterir ve bu faz çubuk halindeki malzemelerin eksen boyunca oldukça düzenli yönelime sahip olduğunu gösterir.

Elektriksel direnç (R-T) ölçüm sonuçları; LFZ yöntemi ile üretilen A,B, C örnekleri süperiletken olup sıfır dirence ulaşmış, fakat en fazla katkılama oranına sahip olan D örneği

süperiletken davranış göstermemiştir. Bi-2212 fazının bilinen formülü $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$, burada δ katsayısı pervoksit yapıda oksijen miktarının küçük değişimlerle olsa süperiletkenlik özellikleri etkileyebildiğinden değişimlere sebep olabilir. D örneğinde katkılama oranı veya oksijen miktarı nedeni ile süperiletken durum bozulmuş olabilir. Tüm örneklerde $T_c(\text{onset})$ değerleri Bi-2212 fazının bilinen geçiş sıcaklığı değeri 90 K den daha yüksektir. ΔT_c süperiletkenliğe geçiş genişliği $x > 0.05$ olduğunda büyük ölçüde artmıştır ve bu sonuç Cr katkısının miktarının Bi-2212 süperiletkeninin özelliklerinin gelişiminde sınırlı olduğunu göstermiştir. Bi-2212 fazı erime noktasının değişimi $T_c(\text{offset})$ değerlerinin yansıması olan tane sınırlarında önemli değişimlere yol açar. Sonuçlara bakıldığında açıkça görülüyorki; yüksek miktarda Cr katkısı, CuO_2 tabakaları arasındaki yük yoğunluğunu ve birbirine yakın olan yük depolu katmanları negatif olarak etkilemiştir. Sonuçlara bakıldığında, B örneği diğer üretilen malzemelere göre daha uygun yük taşıma konsantrasyonuna sahiptir.

M-H (magnetic-hysteresis) ölçüm sonuçları; Cr katkılanması arttığında M-H eğrilerinin genişliği önemli ölçüde azalmıştır. M-H eğrilerinin izlediği yoldan anlaşılmıştır ki, tüm üretilen malzemeler diyamanyetik karakteristiğe sahiptir. Cr katkılı örneklerde eğrilerinin genişliğinin azalması ikinci tip süperiletkenlerde görülen pinning güçlerinin açıkça azaldığını ifade eder. Tüm Cr katkılı örneklerde M-H eğrilerinin izlediği yörünge oldukça benzerdir, buda benzer fazların oluşumunu işaret eder. Elde edilen M-H eğrilerine bakıldığında; B örneğine ait M-H döngüsünün kapladığı alan katkısız örnekten daha geniştir. Bu genişliğin sebebi, B örneği içerisinde Bi-2212 faz içeriğinin yüksek olması olabilir. D örneği, elektriksel ölçümlerde süperiletken olmasada Bi-2212 fazının bulunması nedeni ile M-H eğrilerinde yer almış ve en fazla katkılama oranı ile en dar yörüngeye sahip olduğu görülmüştür.

Kritik akım yoğunluğu hesaplamaları; B örneği 0.2 ile 0.9 değerleri arasında uygulanan manyetik alanda en yüksek J_c değerine sahiptir. B örneği, katkısız A örneği ile kıyaslandığında tanecikler arasında oldukça güçlü bağlar olduğunu, sonuçlar dikkate alındığında bu etkinin sebebi düşük manyetik alanda süperakımların devamlılığını sürdürmede zayıf bağların yeterli olabileceğini göstermesi olabilmektedir. En yüksek J_c değeri B örneğinde 0.9 Tesla değerinden az manyetik alanda, kritik akım yoğunluğu miktarı $14.65 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ olarak hesaplandı. Elde edilen kritik akım yoğunluğu (J_c) hesaplama sonuçları, diğer tüm ölçümlerle uyumlu olup en iyi gelişimi en az katkılama oranına sahip B($x=0.05$) örneğine ait olduğu gözlemlendi.

5.2. Öneriler

En yüksek süperiletkenlik geçiş sıcaklığı 0.05 katkılı B örneğinde bulundu. XRD sonuçları Bi-2212 fazının tüm örneklerde major faz olduğunu ve örneklerin benzer fazlar içerdiğini gösteriyor. T_c değerlerinde gözlenen artışı açıklayabilen XRD piklerin şiddeti 0.05

katkılama oranlı B örneğinde diğerlerinden daha yüksektir. M-H eğrileride, B örneğinin tüm örneklerden daha geniş alana sahip olduğunu gösteriyor. Düşük orandaki Cr katkısı BSCCO süperiletken sistemine ait Bi-2212 fazındaki malzememizin süperiletkenlik özelliklerini arttırmıştır. Elde edilen tüm ölçüm sonuçları dikkate alındığında Bi-2212 süperiletken yapısı için optimal değer $x=0.05$ katkılama oranıdır. Tüm yapılan ölçümler birbiri ile uyumlu olması nedeni ile bu çalışmanın geçerliliğinin yüksek olduğu görülüyor. Cr katkılı süperiletkenlerin teknolojiye kullanılabilir olduğu sonuçlardan görülmektedir.

BSCCO süperiletken sisteminde CuO tabakaları iletkenlikten sorumlu olduğundan bu bölgeler için yapılan element katkılama çalışmaları olumsuz sonuçlar verebilmelerine rağmen literatürdeki çalışmalardan olumlu sonuçlar verdiğide görülmüştür. Bundan dolayı bu bölge için Bi-2212 yapısındaki malzemelerde Cu bölgesine katkılanan farklı element katkılamaları ile teknolojiye kullanım bakımından oldukça önemli olan J_c değerlerindeki değişen sonuçlar araştırılabilir.

Çalışmamızda LFZ yöntemi ile ürettiğimiz $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_y$ süperiletken örneklerimizi farklı teknikler kullanılarak teknolojiye kullanıma uygun ince ve kalın film üretim yöntemi ile üretimi gerçekleştirilebilir.

M-H manyetik ölçümleri çalışmamızda 10 K sıcaklığında yapılmıştır. 15, 20, 25 K sıcaklıklarda ölçümler yapılarak elde edilen eğriler birbirleriyle kıyaslanabilir. Ayrıca bu eğriler yardımı ile teorik olarak hesaplanan kritik akım yoğunluğu değerlerindeki değişimler araştırılabilir.

Kısmen Cr katkısı olumlu sonuçlar gösterdiğinden bu çalışmada Cr, Cu bölgesine katkılanmış olup bundan sonraki araştırmalarda Ca bölgesine katkılama yapılabileceğini de öneriyoruz.

KAYNAKLAR

- [1]. Smith, W.F. (2006). Malzeme Bilmi ve Mühendisliği (N.G.Kınıkoğlu , Çev.) İstanbul: Literatür.
- [2]. Hayden, H.W., Moffat, W.G., Wulff, J. (1993) Malzemelerin Yapı ve Özellikleri (K. Onaran, B. Erman, Çev.) İstanbul: İTÜ matbası.
- [3]. (Erkuş) Ekizer, A. (2013). $Y_3Ba_5Cu_8O_x$ Süperiletken Bileşiğinin Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Konya.
- [4]. Alıkma, F. (2006). Yüksek Sıcaklık Seramik Süperiletkenlerde 2. Harmonik Oluşuma Etki Eden Faktörler ve Çok Düşük DC Alan Manyotometre Tasarımı. Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, İstanbul.
- [5]. Özkurt, B. (2013). Nickel substitution effect on superconducting properties of Bi-2212 ceramics. Journal of Alloys and Compounds, 579, 132-137.
- [6]. Özkurt, B. (2014). Influence of Na addition on the mechanical properties of Bi-2212 superconductors, JSupercond Nov Magn, 27 (11), 2407-2414.
- [7]. Mora, M., Sotelo, A., Amaveda H., Madre, M.A., Diez, J.C., Capel, F., López-Cepero, J.M. (2007). Properties variation of Bi-2212 directionally solidified induced by 0.4Pb substitution. Journal of the European Ceramic Society, 27 (13), 3959-3962.
- [8]. Ghazanfari, N., Kılıç, A., Gencer, A., Özkan, H. (2007). Effects of Nb_2O_5 addition on superconducting properties of BSCCO. Solid State Communications, 144 (5), 210-214.
- [9]. Yazıcı, D., Özcelik, B., Altın S. ve Yakıncı M.E. (2011). Effect of Vanadium-Titanium Co-doping on the BPSCCO Superconductor. J Supercond Nov. Magn, 24 (2), 212-222.
- [10]. Özaslan, A., Özçelik B., Özkurt, B., Sotelo, A., Madre, M.A. (2013). Structural, Electrical, and Magnetic Properties of the Co-Substituted Bi-2212 System Textured by Laser Floating Zone Technique. J Supercond Nov. Magn., 27 (1), 53-59.
- [11]. Boussouf, N., Mosbah, M. F., Kalkoul, N., Benhamideche, C. (2016). Effect of Zr Addition on $Bi_{1.8}Pb_{0.4}Sr_{2.0}Ca_{1.1}Cu_{2.1}O_y$ Superconductor. Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, 30 (2), 365-370.
- [12]. Özkurt, B., Madre, M. A., Sotel, A., Diez, J. Z. (2013). Effect of metallic Ag on the properties of Bi-2212 ceramic superconductors. J Mater Sci: Mater Electron, 24 (9), 3344-3351.
- [13]. Özkurt, B. (2014). Improvement of the critical current density in Bi-2223 ceramics by sodium– silver co-doping. J Mater Sci: Mater Electron, 25 (8), 3295-3300.
- [14]. Sozeri, H., Ghazanfari, N., Ozkan, H., Kilic, A. (2007). Enhancement in the high- T_c phase of BSCCO superconductors by Nb addition. Superconductor Science and Technology, 20 (6) , 522-528.
- [15]. Özkurt, B., Özçelik, B., (2009) Effect of Nd-Substitution on Thermally Activated Flux Creep in the $Bi_{1.7}Pb_{0.3-x}Nd_xSr_2Ca_3Cu_4O_{12+y}$ Superconductors. Journal of Low Temperature Physics, 156 (1-2), 22-29.
- [16]. Bilgili, O., Selamet, Y., Kocabaş, K. (2008). Effects of Li Substitution in Bi-2223 Superconductors. J Supercond Nov Magn., 21 (8), 439-449.
- [17]. Shengnan, Z., Chengshan, L., Qingbin, H., Tianni L., Pingxiang. Z. (2015). Influences of Yb substitution on the intergrain connections and flux pinning properties of Bi-2212 superconductors. Physica C: Superconductivity and its Applications, 511, 26-36.
- [18]. Bumin, D. (2010). SiC Katkılandırılmış MgB_2 Süperiletkeninin Manyetik Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara.
- [19]. Çelebi, S. (2004). II. tip Süperiletkenlerde Pinning Mekanizması ve Girdap Dinamigi, 11.Yogun Madde Fizigi Ankara Toplantısı Özet Kitapçığı, Ç01, 10, Ankara.

- [20]. Güngör (Babaoğlu), M. (2010). Aromatik Hidrokarbon Katkılı MgB_2 Süperiletkenlerin Elektromanyetik Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara.
- [21] Onnes, H. K. (1911). Disappearance of The Electrical Resistance of Mercury of Helium, *Akad van Wetenschappen*, 14 (113-115), 818-821.
- [22]. Yaşar, N. (2006). XRD Analiz Yöntemleriyle Bİ-2223 Süperiletken Seramik Yapıların Faz Değişimlerinin Katkı Atomları İle İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir,
- [23]. Özkurt, B. (2007). Nd ve Gd Katkılı BSCCO Cam Samik Süperiletken Sistemin Fiziksel ve İletim Özellikleri, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana.
- [24]. Aytekin, M. E. (2007). BSCCO Süperiletkenler Üzerine Uygulanan Yüksek Peletizasyon Basıncının Etkisi. Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi, Mersin.
- [25]. Maeda, H., Tanaka, Y., Fukutomi, M., Asano, T. (1988). A New High-Tc Oxide Superconductor without a Rare Earth Element. *Japanese Journal of Applied Physics*, 27 (2), 209-210.
- [26]. Gazda, M., Winiarski, A. (2005). XPS and XRD studies of early stages of crystallisation process in $(Bi\ Pb)_4Sr_3Ca_3Cu_4O_x$ glass-ceramics, *Physica C: Superconductivity*, 432 (1), 35-42.
- [27]. Sung, Y.S., Hellstrom, E.E. (1995). A reaction couple study of reactions amongst $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$, Ca_2PbO_4 , and CuO to form $(Bi,Pb)_2Sr_2Ca_2Cu_3O_x$. *Physica C: Superconductivity*, 253 (1), 79-88.
- [28]. Mahtali, M., Chamekh, S. (2010). Superconductive and magnetic properties of $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ ceramics doped by Pb. *J Supercond Nov Magn*, 24 (1-2), 351-355,
- [29]. Nhien, S., Desgardin, G. (1996). Synthesis and reaction mechanism of the high-Tc 2223 phase in the (Bi,Pb)-Sr-Ca-Cu-O system. *Physica C: Superconductivity*, 272 (3-4), 309-318
- [30]. Chen, X.P., Grivel, J.C., Li, M.Y., Liua, Q., Hanc, Z., Andersenb, N.H. ve Homeyerd J. (2010). Influence of Pb-rich phases of precursor powder on microstructural evolution in the silver-sheathed $(Bi,Pb)_2Sr_2Ca_2Cu_3O_x$ superconducting tapes. *Materials Chemistry and Physics*. 123 (2-3), 747-751.
- [31]. Öztürk, G.A. (2010). Pb, Ag ve Sb Katkı Atomlarıyla Hazırlanmış YBaCuO Süperiletken Sistemlerin Elektriksel Parametrelerinin Saptanması. Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Konya.
- [34]. Owens F.J., Poole C.P. (1999). *Electromagnetic Absorption in The Copper Oxide Superconductors*. Newyork, Boston, Dordrecht, London, Moscow: Kluwer Academic Publishers.
- [35]. Bean, C.P. (1962). Magnetization of Hard Superconductors. *Physical Review Letters* . 8 (6), 250
- [36]. Meissner, W., Ochsenfeld, R. (1933). Superconductivity. *Naturwissensch*, 21, 787-788
- [37]. Yaşar, N. (2006). XRD Analiz Yöntemleriyle Bİ-2223 Süperiletken Seramik Yapıların Faz Değişimlerinin Katkı Atomları İle İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir.
- [38]. Cooper, L. N. (1956). Bound Electron Pairs in a Degenerate Fermi Gas. *Phys. Rev.*, 104, 1189-1190.
- [39]. Onaran, K. (1995). *Malzeme Bilmi*. İstanbul: Bilim Teknik Yayınevi.
- [40]. Yazıcı, D. (2006). Tek fazlı BSCCO süperiletken malzeme üretimi ve malzemenin fiziksel özelliklerinin araştırılması. Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana.
- [41]. Josephson, B.D. (1962). Possible new effects in superconductive tunnelling. *Physics Letters*, 1(7), 251-253.
- [42]. Pippard, A. B. (1953). The coherence concept in superconductivity. *Physica* ,19 (1-12), 765-774.
- [43]. Hook, J.R., Hall, H.E. (1999). *Katılal Fiziği*. (F. Köksal, M. Altunbaş, M. Dinçer, E. Başaran Çev.) İstanbul: Literatür Yayınları,

- [44]. Abrikosov, A. A. (1957). Magnetic Properties of Superconductors of the Second Group. J.Exptl. Theoret. Phys. (JETP), 5-6 (32), 1442-1452.
- [45]. Boğaz, H. (2006). $\text{Bi}_{1,6}\text{Pb}_{0,4}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2-x}\text{Sm}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($x=0,0$ ve $1,0$) Süperiletkenlerin Elektriksel Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara.
- [46]. Kış (Çam), E. (2006). BiPbSrCaCuO seramik süperiletkenlerde onset sıcaklığının katkı oranlarına göre değişimi. Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir.
- [47]. Özabacı, M. (2008). Süperiletken MgB_2 kalın filmlerin hazırlanması ve özellikleri. Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya.
- [48]. Yalaz, E. (2013). Potasyum (K) Katkılı BSCCO Süperiletkenlerinin Fiziksel Özelliklerinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana.
- [49]. Bardeen, J., Cooper, L.N. ve Schrieffer, J.R., (1957). Theory of Superconductivity. Physical Review, 108 (8), 1175-1204.
- [50]. Kanbur, D. (2007). Magnezyum Diboride (MgB_2)' nin Kritik Sıcaklığının İki Bantlı Eliashberg Teorisi İle İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara.
- [51]. Onnes, H. K. (1911). Disappearance of The Electrical Resistance of Mercury of Helium Temperature. Amsterdam: Akad. Van Wetenschappen.
- [52]. Lide, D. R. (2006). Handbook of Chemistry and Physics. CRC Press
- [53]. Brown, S.E. (2015). Organic superconductors: The Bechgaard salts and relatives. Physica C. 514, 279-289.
- [54]. Bednorz, J. G. ve Müller, K.A., (1986). Possible high T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system. Z. Phys. B Condens. Matter, 64 (2), 189-193.
- [55]. Wu, M. K., Ashburn, J. R., Torng, C. J., Hor, P. H., Meng, R. L., Gao, L., Huang, Z. J., Wang, Y. Q., Chu, C. W. (1987). Superconductivity at 93 K in a New Mixed-Phase Y-Ba-Cu-O Compound System at Ambient Pressure. Physical Review Letters, 58 (9), 908-910.
- [56]. Özabacı, M. (2013). Manyetik Katkılanmış Bi-2212 Fiberlerin Lazer Yüzer Bölge (LFZ) Metoduyla Üretimi, Tanecik Yönelimi ve Süperiletkenlik Özelliklerinin İncelenmesi. Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya.
- [57]. Sheng, Z. Z., Hermann, A., Ali, El, M., Almasan, C., Estrada, J., Datta, T., Matson R.J. (1988). Superconductivity at 90 K in the Tl-Ba-Cu-O system. Physical review letters, 60 (10), 937-940.
- [58]. Saxena, A. K. (2010). High-Temperature Superconductors (Editors: Hull, R., Osgood, R. M., Parisi, J. and Warlimont, H.), New York: Springer.
- [59]. Schilling, A., Cantoni, M., Guo, J. D., Ott, H. R. (1993). Superconductivity above 130 K in the Hg-Ba-Ca-Cu-O system", Nature, 363, 56 - 58.
- [60]. Rahman, A., Rahaman, Z., Samsuddoha, N. (2015). A Review On Cuprate Based Superconducting Materials Including Characteristics and Applications. American Journal of Physics and Applications, 3 (2), 39-56.
- [61]. Özkurt B. (2013). Enhancement in superconducting transition temperature and J_c values in Na-doped $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_{2-x}\text{Na}_x\text{O}_y$ superconductors. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 24 (7), 2426-2431.
- [62]. Michel, C., Hervieu, M., Borel, M.M., Grandin, A., Deslandes, F., Provost, J. ve Raveau, B., (1987), Superconductivity in the Bi - Sr - Cu - O System. Zeitschrift für Physik B Condensed Matter, 68 (4), 421-423.
- [63]. Maeda, H., Tanaka Y., Fukutumi, M. ve Asano, T. (1988). A New High - T_c , Oxide superconductor without a rare earth element. Jpn. J. Appl. Phys., 27 (2), 209-210.
- [64]. Tarascon, J.M., Le Page, Y., Barboux, P., Bagley, B.G., Grene, L.H., Hwang, D.M., Hull, G.W., McKinnon, W.R., Giround, M. (1988). Crystal substructure and physical properties of the superconducting phase $\text{Bi}_4(\text{Sr,Ca})_6\text{Cu}_4\text{O}_{16+x}$. Phys. Rev. B . 37, 16.

- [65]. Kharissova, O. V., Kopnin, E. M., Maltsev, V.V. ve diğerleri, (2014). Recent Advances on Bismuth-based 2223 and 2212 Superconductors: Synthesis, Chemical Properties, and Principal Applications. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 39 (4), 253-276.
- [66]. Chubukov A. V., Efremov D. V., Eremin I. (2008). Magnetism, superconductivity, and pairing symmetry in iron-based superconductors. *Physical Review B*, 78, 134512.
- [67]. Nagamatsu, J., Nakagawa, N., Muranaka, T., Zenitani, Y., Akimitsu, J. 2001. Superconductivity at 39 K in magnesium diboride. *Nature*, 410, 63-64.
- [68]. Yakıncı, Z. D. (2013). Süperiletkenlik ve Manyetik Rezonans Cihazı. İnönü Üniversitesi Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu Dergisi, 4 (2), 1-6.
- [69]. Fagaly, R. L. (2006) Superconducting quantum interference device instruments and applications. *Review of Scientific Instruments*, 77, 10.
- [70]. Özkurt, B. (2017). Structural and magnetic properties of Li and Na added $\text{Bi}_{1.8}\text{Sr}_{2.1}(\text{Li,Na})_x\text{Ca}_{1.1}\text{Cu}_{2.2}\text{O}_y$ (Bi-2212) ceramics ($x = 0, 0.05, 0.1$ and 0.2). *J Mater Sci: Mater Electron*, 28 (12), 8857-8863.
- [71]. Özçelik, B., Gürsul, M., Sotelo, A ve Madre, M. A. (2014). Effect of K substitution on Structural, Electrical and Magnetic Properties of Bi-2212 system. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 25 (10), 4476-4482.
- [72]. Yildirim, G., Yücel, E., Bal, S., Dogruer, M., Varilci, A., Akdogan, M., Terzioğlu ve Zaloglu, Y. (2011). Investigation of Structural and Superconducting Properties of Cr Added Bi-2212 Superconducting Ceramics. *J Supercond Nov. Magn*, 25 (2), 231-237,
- [73]. Khalil, S. M. (2001). Enhancement of superconducting and mechanical properties in BSCCO with Pb additions. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 62 (3), 457-466.
- [74]. Amin, F., Abbasi, A. Z., Anis-ur-Rehman, M., Maqsood, A., Effect of Ag_2CO_3 addition on the morphology and physical properties of Bi-based (2223) high- T_c superconductors. *Physica C: Superconductivity and Its Applications*, 449 (2), 139-147.
- [75]. Öztornacı, U., Özkurt, B., (2017), The effect of nano-sized metallic Au addition on structural and magnetic properties of $\text{Bi}_{1.8}\text{Sr}_2\text{Au}_x\text{Ca}_{1.1}\text{Cu}_{2.1}\text{O}_y$ (Bi-2212) ceramics. *Ceramics International*, 43 (5), 4545-4550.
- [76]. Saad F. Oboudi, (2017). Synthesis and Magnetic Properties of $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ Added with Nano Y. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 30 (6), 1473-1482.
- [77]. Yavuz, Ş., Bilgili, Ö., Kocabaş, K., (2016), Effects of superconducting parameters of SnO_2 nanoparticles addition on (Bi, Pb)-2223 phase. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 27 (5), 4526-4533.
- [78]. Zelati A., Amirabadizadeh A., Kompany A., Salamati H., Sonier J., (2014). Effect of Eu_2O_3 nanoparticles addition on structural and superconducting properties of BSCCO. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 27 (6), 1369-1379.
- [79]. Özkurt B. (2013). The influence of WO_3 nano-particle addition on the structural and mechanical properties of $\text{Bi}_{1.8}\text{Sr}_2\text{Ca}_{1.1}\text{Cu}_{2.1}\text{O}_y$ ceramics. *Journal of Materials Science- Materials in Electronics*, 24 (11), 4233-4239.
- [80]. Özçelik, B., Nane, O., Sotelo, A., Madre, M. A. (2015). Effect of Yttrium substitution on superconductivity in Bi-2212 textured rods prepared by lzf technique. *Ceramics International*, 42 (2), 3418-3423.
- [81]. Özkurt B. Özçelik, B., Madre, M.A, Sotelo, A., Diez, J.C. (2015). Effect of Yb substitution in Bi-2212 ceramics prepared by laser floating zone technique. *J Mater Sci: Mater Electron*, 26 (8), 5761-5766.
- [82]. Özkurt, B., Madre, M.A., Sotelo, A., Yakıncı, M. E., Özçelik, B., Diez J.C. (2013). Relationship between growth speed and magnetic properties in Bi-2212/Ag textured composites. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 26 (4), 1093-1098.

- [83]. Sotelo, A., Mora, M., Madre, M.A., Diez, J.C., Angurel, L.A., De la Fuente, G.F., (2005). Ag distribution in thick Bi-2212 floating zone textured rods. *Journal of the European Ceramic Society*, 25 (12), 2947–2950.
- [84]. Özkurt, B., Madre, M. A., Sotelo, A., Diez, J. C. (2012). Structural, superconducting and mechanical properties of molybdenum substituted $\text{Bi}_{1.8}\text{Sr}_2\text{Ca}_{1.1}\text{Cu}_{2.1}\text{O}_y$, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 24 (4), 1158–1167.
- [85]. Asikuzun, E., Ozturk, O., Cetinkara H. A., Yildirim, G., Varilci, A., Yılmazlar, M., Terzioglu, C., (2012), Vickers hardness measurements and some physical properties of Pr_2O_3 doped Bi-2212 superconductor, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 23 (5), 1001–1010.
- [86]. Aytakin, M.E., Özkurt, B., Sugözü, İ. (2014). Physical, magnetic and mechanical properties of Bi-2212 superconductors prepared by high pelletization pressure. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 26 (3), 1799-1805.
- [87]. Özkurt, B. (2013). The effects of yttrium substitution in Bi-2223 superconductors, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 24 (2), 758-763.
- [88]. Carrasco, M.F., Silva, R.F., Vieira, J.M., Costa, F.M. (2004). Electrical field freezing effect on Laser Floating Zone (LFZ)-grown $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_4\text{O}_{11}$ superconducting fibres. *Superconductor Science and Technology*, 17, 612–619.
- [89]. Özkurt B., Madre M.A., Sotelo A., Yakıncı M. E., Özçelik B. (2012). Relationship between growth speed, microstructure, mechanical and electrical properties in Bi-2212/Ag textured composites. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 25 (4), 799–804.
- [90]. Feigelson, R. S., Gazit, D., Fork, D. K. ve Geballe, T. H. (1988). Bi–Ca–Sr–Cu–O Fibers Grown by the Laser-Heated Pedestal Growth Method. *Science*, 240, 1642–1645.
- [91]. Angurel, L. A., Diez, J. C., Martinez, E., Pena, J. I., de la Fuente, G. F. ve Navarro, R. (1998). Growth rate effects on thin $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ textured rods. *Physica C*, 302 (1), 39–50.
- [92]. Fuente, G.F., Diez, J. C., Luis A. A., Pena, j., Sotelo, A., Navarro F. (1995). Wavelength dependance in laser floating zone processing, a case study with Bi-SR-CA-CU-O superconductors 7 (10), 853-856.
- [93]. Prokofiev, V.V., Andreeta, J.P., Lima, C.J. ve diğerleri (1994), Growth of single-crystal photorefractive fibers of $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ and $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ by the laser-heated pedestal growth method. *Journal of Crystal Growth*, 137 (3–4), 209–211.
- [94]. Costa, F.M., Ferreira, N.M., Rasekh, S., Fernandes, A.J.S., Torres, M.A., Madre, M.A., Diez, J.C., Sotelo, A. (2015). Very Large Superconducting Currents Induced by Growth Tailoring. *Cryst. Growth Des.* 15 (5), 2094–2101.
- [95]. Carrasco, M.F., Silva, R.F., Vieira, J.M., Costa, F.M., (2009), Pulling Rate and Current Intensity Competition In An Electrically Assisted Laser Floating Zone. *Superconductor Science and Technology*, 22, 6
- [96]. Costa, F.M., Rasekh, Sh., Ferreira, N.M., Sotelo, A., Diez, J.C., Madre, M.A., (2013), Effect of Current Polarity on BSCCO/Ag Ceramics Textured by Electrically Assisted Laser Floating Zone. *J. Supercond. Nov. Magn.* 26, (4), 943–946.
- [97]. Özçelik, B., Özkurt, B., Yakıncı, M.E., Sotelo, A., Madre M.A. (2013). Relationship Between Annealing Time and Magnetic Properties in Bi-2212 Textured Composites. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 26 (4), 873-878.
- [98]. Sertbulut, P. (2008). Enerji Dağılımlı X- Işını Analizörlü Taramalı Elektron Mikroskobu ile Adli Cam Örneklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, İstanbul.
- [99]. Chen, M., Donzel, L., Lakner, M., Paul, W. (2004), High temperaturesuperconductors for power applications. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 24, 1815–1822.
- [100]. Inoue, M., Hirasawa, I., Cryst. J., (2013) The relationship between crystal morphology and XRD peak intensity on $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Superconducting Bi-Ca-Sr-Cu-O fibers grown by the laser-heated pedestal growth method. *Journal of Crystal Growth*, 38 (1), 169-175

- [101]. Çalış, M., Özkurt, B., Aytekin, M. E., Gün, E., Kır, M. E., Öztornacı, U., (2015), Enhancement of superconducting properties of Bi-2212 ceramics by vanadium–sodium co-doping, *Journal of Materials Science:Materials in Electronics*, 27 (3), 2760-2765.
- [102]. Özkurt, B., Madre, M.A., Sotelo, A., and Diez J.C. (2013). Effect of metallic Ag on the properties of Bi-2212 ceramic superconductors. *J Mater Sci: Mater Electron*, 24, 3344-3351.
- [103]. Kır, M. E., Özkurt, B., Aytekin, M. E. (2016). The Effect of K-Na Co-doping On The Formation and Particle Size of Bi-2212 Phase. *Physica B: Condensed Matter*, 490, 79-85.
- [104]. Aytekin, M. E., Özkurt B., Sugözü, K. B., Köse, E., Sugözü, İ. (2016). The effect of different dwell times at a constant palletization pressure of 6 GPa on superconducting properties of $\text{Bi}_{1.8}\text{Sr}_2\text{Ca}_{1.1}\text{Cu}_{2.1}\text{O}_y$ ceramics. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 27 (8), 8068-8073.
- [105]. Özkurt, B. (2013). Nickel substitution effect on superconducting properties of Bi-2212 ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, 579, 132-137.
- [106]. Özkurt, B. (2012). Effects of Ni substitution in Bi-2212 superconductors. *Journal of superconductivity and novel magnetism*, 25 (6), 1775-1779.
- [107]. Albiss, B.A., Obaidat, I.M., Gharaibeh, M., Ghamlouche, H., Obeidat, S.M. (2010). Impact of addition of magnetic nanoparticles on vortex pinning and microstructure properties of Bi–Sr–Ca–Cu–O superconductor. *Solid State Commun.*, 150 (33–34), 1542-1547.
- [108]. Yazici, D., Erdem, M., Ozcelik, B. (2012). Improvement of the intergranular pinning energy in the $(\text{BiPb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ superconductors doped with high valancy cations. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 25(4), 725–729.
- [109]. de la Fuente, G.F., Ruiz, M.T., Sotelo, A., Larrea, A., Navarro, R. (1993). Microstructure of laser floating zone (LFZ) textured $(\text{Bi,Pb})\text{SrCaCuO}$ superconductor composites, *Mater. Sci. Eng. A*, 173 (1–2), 201-204.
- [110]. Sotelo, A., Guilmeau, E., Madre, M.A., Marinell, S., Diez, J.C., Prevel, M. (2007). Fabrication and properties of textured Bi-based cobaltite thermoelectric rods by zone melting. *Journal of the European Ceramic Society*, 27 (13–15), 3697-3700.
- [111]. Shi, D. (1995). *High Temperature Superconducting Materials Science and Engineering*. Pergamon: Oxford.
- [112]. Sotelo, A., Mora, M., Madre, M.A., Diez, J.C., Angurel, L.A., de la Fuente G.F., Eur. J., (2005) Ag distribution in thick Bi-2212 floating zone textured rods. *Journal of the European Ceramic Society*, 25 (12), 2947-2950.
- [113]. Jiang, L., Sun, Y., Wan, X., Wang, K., Xu, G., Chen, X., Ruan, K., Du, J. (1998). Improvement of the phase formation and superconductivity of the $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ silver-sheathed tapes with B_2O_3 addition. *Physica C: Superconductivity*, 300 (1) 61-66.
- [114]. Zargar Shoushtari, M., Mousavi Ghahfarokhi, S.E. (2011). A Study of the magnetic properties of $\text{Bi}_{1.64-x}\text{Pb}_{0.36}\text{Cd}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ superconductor. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 24 (5) 1505–1511.
- [115]. Abou-Aly, A.I., Abdel Gawad, M.M.H., Awad, R., Eldeen, I. G. (2012). The influence of SnO_2 nano-particles addition on the vickers microhardness of (Bi, Pb)-2223 superconducting phase, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 25 (4), 739–745.
- [116]. Aksan, M.A., Yakıncı, M.E. (2004). Synthesis and characterization of Er-substituted Bi-2223 H-Tc glass–ceramic superconductors, *Journal of Alloys and Compounds*, 385 (1), 33-43.

ÖZGEÇMİŞ VE ESERLER LİSTESİ

Adı Soyadı: Esen GÜN

Doğum Tarihi: 26/03/1979

Öğrenim Durumu: Yüksek Lisans

Derece	Bölüm/Program	Üniversite	Yıl
Lisans	Fizik Öğretmenliği	Selçuk Üniversitesi	1997-2001
Yüksek Lisans	Fizik Mühendisliği	Gaziantep Üniversitesi	2002-2006
Doktora	Nanoteknoloji ve İleri Malzemeler Anabilim Dalı	Mersin Üniversitesi	2014-

(Varsa) Görevler:

Görev Unvanı	Görev Yeri	Yıl
Fizik-Fen Öğretmeni	Mersin-Erdemli	2003 -

ESERLER (Makaleler ve Bildiriler)

1. Yıldırım, R. G., Kafadar, V., Yazıcı, A.N., **Gün, E.** (2012). The analysis of thermoluminescent glow peaks of natural calcite after β - irradiation, Radiation Protection Dosimetry, 151 (3), 397-402.
2. Çalış, M., Özkurt, B., Aytekin, M. E., **Gün, E.**, Kır, M. E., Öztornacı, U. (2015), Enhancement of superconducting properties of Bi-2212 ceramics by vanadium-sodium co-doping", Journal of Materials Science:Materials in Electronics, 27(3), 2760-2765.
3. **Gün, E.**, Özkurt, B., Özçelik, B., Madre, M. A., Sotelo, A., Diez, J. C., (2017), Physical, electrical and magnetic properties of Cr doped $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_y$ (Bi-2212) superconductors prepared by laser floating zone technique, Journal of Materials Science:Materials in Electronics, 28 (17), 13120- 13125.
4. Özkurt, B., **Gün, E.**, Aytekin, M. E., Ocakoğlu, K. (2017). $\text{HAuCl}_4.3\text{H}_2\text{O}$ Katkılı $\text{Bi}_{1.8}\text{Sr}_2\text{Ca}_{1.1}\text{Cu}_{2.1}\text{O}_y$ (BSCCO) Süperiletkenlerin Mekaniksel Özellikleri. Kocaeli 2.Uluslararası Mühendislik Mimarlık ve Tasarım Kongresi.
5. **Gün, E.**, Özkurt, B., Aytekin, M. E., Ocakoğlu, K. (2017). $\text{HAuCl}_4.3\text{H}_2\text{O}$ Katkılı $\text{Bi}_{1.8}\text{Sr}_2\text{Ca}_{1.1}\text{Cu}_{2.1}\text{O}_y$ (BSCCO) Süperiletkenlerin Fiziksel Özellikleri. Kocaeli 2.Uluslararası Mühendislik Mimarlık ve Tasarım Kongresi.

6. **Gün, E.**, Özkurt, B., Madre, M. A., Sotelo, A., Diez, J. C., Özçelik, B., (2017). Sciences Physical Properties of Cr doped $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_y$ (Bi-2212) Superconductors Prepared by Laser Floating Zone Technique. Çukurova University International Conference On Condensed Matter and Material.

