

T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YBCO SÜPERİLETKEN ÖRNEKLERİN TÜP METODU (PITM) İLE
HAZIRLANMASI, Cd VE Ga KATKILANMASININ SİSTEM ÜZERİNE
ETKİLERİ

131179

SERKAN ALAGÖZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

131179

MALATYA
Temmuz 2003

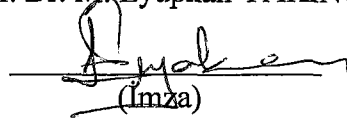
T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü' ne,

Bu çalışma jürimiz tarafından Fizik Anabilim dalında YÜKSEK LİSANS olarak kabul edilmiştir.

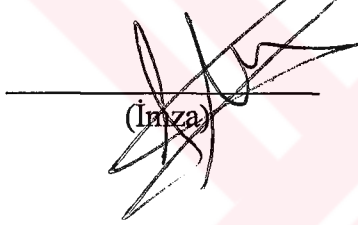
Başkan

Prof. Dr. M. Eyüphan YAKINCI


(İmza)

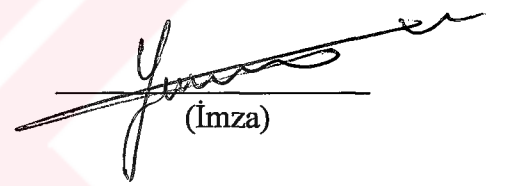
Üye

Prof. Dr. Selçuk ATALAY


(İmza)

Üye

Yrd. Doç. Dr. Yakup BALCI

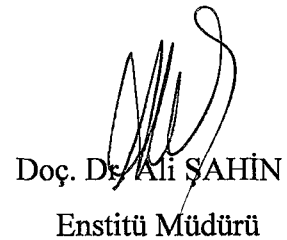

(İmza)

Onay

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

28.1.8...2003

**T.C. YÜKSEK ÖĞRETİM
BİLİMSEL ARAŞTIRMA ENSTİTÜSÜ**


Doç. Dr. Ali ŞAHİN
Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

YBCO SÜPERİLETKEN ÖRNEKLERİN TÜP METODU (PITM) İLE
HAZIRLANMASI, Cd VE Ga KATKILANMASININ SİSTEM ÜZERİNE ETKİLERİ

Serkan ALAGÖZ

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

xiii+81

2003

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Yakup BALCI

Bu çalışmada, $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-8}$ ve $Y_{0.5}X_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-8}$ ($X=Ga, Cd$) bileşiğinin Powder-In-Tube metodu ile sentezi ve yeni sistemin elektriksel ve fiziksel özelliklerinin değişimi incelenmiştir.

Kimyasal formülleri verilmiş olan bileşikler bir araya getirilerek homojen ve çok küçük parçacık boyutuna sahip olacak şekilde iyice karıştırılmıştır. Hazırlanmış olan ham bileşim $970^{\circ}C$ de kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur. Kalsinasyon işlemi esnasında toz halindeki numuneye $500^{\circ}C$ sıcaklığa ulaşıldığında oksijen gazı verildi. Powder-In-Tube metodu kullanılarak 30 mm uzunlukta ve 5 mm yarıçapa sahip Ag tüplerin içerisine hazırlanmış olan kimyasal bileşikler yerleştirildi. Hazırlanmış olan numunelerin tamamı oksijen ortamında ısıtılma işlemine tabi tutulmuştur.

3, 5, 9 ton basınç altında hazırlanmış olan $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-8}$, $Y_{0.5}Cd_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-8}$ ve $Y_{0.5}Ga_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-8}$ numunelerinin x-ışını kırınım desenleri, direnç ölçümleri, SEM ve EDAX analizi ölçümleri yapılmıştır.

X-ışını kırınım sonuçlarında, $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-8}$ kompozisyonunda hazırlanan numunelerin karakteristik YBCO piklerine oldukça şiddetli ve belirgin bir şekilde sahip

olduğu ve bunun sonucunda numunelerin yüksek saflığa sahip olduğu anlaşılmıştır. Uygulanan basıncın etkisi ile pik şiddetlerinde belirgin bir azalma gözlenmiştir. $Y_{0.5}Cd_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-8}$ kompozisyonunda ise, YBCO sisteminden farklı olarak değişik konumlarda piklerin yapıda mevcut olduğu görülmüştür. Cd katkısının $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-8}$ yapısını çok fazlı bir sisteme taşıdığı ve süperiletkenlik durumunu olumsuz yönde etkilediği gözlenmiştir. $Y_{0.5}Ga_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-8}$ kompozisyonunda ise, Ga katkısının süperiletken fazlar üzerinde tamamen olumsuz bir etki meydana getirdiği ve süperiletkenlik durumunu ortadan kaldırdığı anlaşılmıştır.

Direnç ölçüm sonuçlarında, $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-8}$ numunelerinin farklı manyetik alanlar altında direnç ölçümleri alınmış ve yapının çok kaliteli ve homojen olduğu anlaşılmıştır. Bu sistem için süperiletkenlik geçiş sıcaklığı (T_c) 93 K olarak bulunmuştur. Cd ve Ga katkılanarak hazırlanmış olan numunelerde ise, Ga katkısının yapıyı tamamen süperiletken özellikten uzaklaştırdığı görülmüştür. Bunun yanında Cd katkısının Ga katkısına oranla sistem üzerinde daha olumlu sonuçlar verdiği görülmüştür. Cd katkılanması sonucunda numunelerin geçiş sıcaklıkları 85-90 K arasında değiştiği gözlenmiştir.

SEM ve EDAX analizi sonuçlarında ise, $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-8}$ kompozisyonu için klasik YBCO sisteminin granüler formasyonu ve kısmi olarak erimiş klasik yapılanma çok açık bir şekilde ortaya çıkmıştır. EDAX analizi sonuçlarında, yapının oldukça kaliteli ve homojen olduğu anlaşılmıştır. Cd katkılı numunelerin SEM sonuçlarına göre, numunelerin yüzeyindeki kısmi erimenin YBCO sistemine göre çok daha fazla olduğu ve yarı erimiş bölgeler arasında çok geniş boşlukların bulunduğu gözlenmiştir. Bu sistemin EDAX analizi sonuçlarında ise, YBCO sistemine göre elektriksel özelliklerin olumsuz yönde etkilendiği anlaşılmıştır. Ga katkılı numunelerin SEM sonuçlarına göre, Cd katkılanan sisteme oranla olumsuz sonuçlar elde edilmiştir. Yapıda yaklaşık aynı büyüklükte farklı geometrik şekillerde tam granüler (erimemiş) yapılaşma oluşmasından dolayı süperiletkenlik gözlenmemiştir. Bu sistemin EDAX analizi sonuçlarında ise, yapı içerisindeki bakırın farklı bölgelerde öbekler halinde reaksiyona girmeden kalabileceği sonucuna ulaşılmıştır.

ANAHTAR KELİMELEER: Powder-In-Tube (PIT) metodu, YBCO, Katıhal-reaksiyon yöntemi

ABSTRACT

MS.c. Thesis

PREPARATION OF YBCO SUPERCONDUCTOR SAMPLES BY TUBE METHOD (PITM), EFFECT OF Cd AND Ga SUBSTITUTION ON THE SYSTEM

Serkan ALAGÖZ

Inonu University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Physics

xiii+81

2003

Supervisor : Associated Prof. Yakup BALCI

In this study, $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ and $Y_{0.5}X_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($X=Ga, Cd$) compounds were synthesised by Powder-In-Tube method and electrical and physical properties of system were investigated.

After getting together the compounds that chemical formulas are given, they were mixed in order to have homogen and small granular size. This raw compound was calcinated to 970 °C. While the calcination process, oxygen gas was given to powder sample at 500 °C. Chemical compounds were put into 30 mm lenght and 5 mm diameter Ag tubes. All of the obtained samples were heated in oxygen atmosphere.

$Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$, $Y_{0.5}Cd_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ and $Y_{0.5}Ga_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ samples were prepared under 3, 5, 9 tons and X-ray diffractions, electical resistance, SEM and EDAX , analysis measurements were done.

In the results of X-ray diffraction, it is seen that samples which are prepared from $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ composition exhibit quite clear characteristic of YBCO peaks and as a concequence of this, samples have high purity. Decrease in magnitude of peaks by effect of applied pressure was observed. In the $Y_{0.5}Cd_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ composition, peaks

which reside in different positions from those of YBCO system were seen in the structure. It was observed that Cd substitution into $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$, $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ structures to multi-phase system and effect its superconductivity state worse. In the $Y_{0.5}Ga_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ composition, it was understood that Ga substitution in $Y_{0.5}Ga_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ caused negative effects on superconductor phases and terminated its superconductivity state.

In the result of resistance measurements, resistance of $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ samples were measured under various magnetic field and it was understood that $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ structure was in quite good quality and homogen. Superconductivity transition temperature (T_c) of this system was found to be 93K. For the Cd and Ga substitution samples, it was seen that Ga substitution led structure entirely lose its superconductivity property. Beside that, it was seen that Cd substitution produced better results on the system than those of Ga substitution. After Cd doping, it was observed that superconducting transition temperature varied in the range 85-90K.

In the result of SEM and EDAX analysis, granular formation of classical YBCO and partial melted classical structuring were seen for $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ composition. In the result of EDAX analysis, it was understood that the structure was in good quality and quite homogen. According to SEM results of Cd substitution samples, it was observed that partial melting on the surface of the samples was much more than that of the YBCO system and there existed very wide gaps between half melted areas. In the results of EDAX analysis of this system, it was understood that electrical properties were badly effected respect to YBCO system. According to SEM results of Ga substitution samples, worse results than those of Cd substitution system were obtained. Superconductivity was vanished in structure. Hence, complete granular structuring in approximatly the same volume and different shape was took place in the structure. In the result of EDAX analysis of his system, it was concluted that Cu could locally remain in various areas without reacting any material.

KEYWORDS: Powder-In-Tune method, YBCO, solid-state reaction method

TEŞEKKÜR

Bu çalışmamın gerçekleşmesinde yardımları ve sürekli desteği için tez yöneticisi Sayın Hocam Yrd. Doç. Dr. Yakup BALCI' ya,

Deneyisel ölçüm çalışmalarım süresince gösterdiği ilgi ve yardımlarından dolayı Sayın Prof. Dr. M. Eyüphan YAKINCI' ya,

Çalışmalarım süresince gösterdiği ilgi için Bölüm Başkanımız Sayın Prof. Dr. Selçuk ATALAY' a,

Deneyisel ölçümlerimin alınmasında yardımcı olan Arş. Grv. M. Ali AKSAN ve Uzman Kadir TOY' a,

Direnç ölçümlerinin bir kısmının alınmasında yardımcı olan ANKARA ÜNİVERSİTESİ Fizik bölümüne,

SEM ve EDAX analizi ölçümlerinin alınmasında yardımcı olan ERCİYES ÜNİVERSİTESİ Fizik bölümüne,

Bana bu çalışmam süresince maddi ve manevi yardımlarını esirgemeyen babam İbrahim ALAGÖZ, annem Semiha ALAGÖZ, ağabeyim B. Baykant ALAGÖZ, kardeşim S. Onur ALAGÖZ' e ve arkadaşlarıma ;

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
TABLolar DİZİNİ	xii
SEMBOLLER	xiii
1. GİRİŞ	1
2. SÜPERİLETKENLİK ÖZELLİKLER VE KAVRAMLAR	3
2.1. Süperiletkenliğin Tarihçesi	3
2.2. Sıfır Direnç	6
2.3. Kritik Mağnetik Alan	8
2.4. Geçiş Sıcaklığı	9
2.5. Meissner Etkisi	10
2.6. Kritik Akım Yoğunluğu	12
2.7. Uyum (Koherans) Uzunluğu	13
2.8. Sızma Derinliği	13
2.9. Ginzburg-Landau Parametresi	15
2.10. İzotop Etkisi	15
2.11. I. Tip ve II. Tip Süperiletkenler	16
2.12. Josephson Etkisi	17
2.13. Süperiletkenliğe Geçişin Termodinamiği	19
2.13.1. Süperiletkenlik Durumunun Entropisi	19
2.13.2. Adyabatik Manyetizasyon	21
3. SÜPERİLETKENLİĞİN TEORİKSEL YAKLAŞIMLARI	23
3.1. Bardeen Cooper Schrieffer (BCS) Teorisi	24
3.2. Rezonans Valans Band (RVB) Teorisi	27
4. YBaCuO YÜKSEK SICAKLIK SÜPERİLETKENLERİ VE POWDER- IN- TUBE (PIT) METODU	28
4.1. YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ} Bileşiğinin Kristal Yapısı	28
4.2. Faz Geçişİ	32

4.3.	YBaCuO Yapının Oluşumu	33
4.4.	Diğer Yüksek Sıcaklık Süperiletken Sistemlerin Yapıları	34
4.5.	Powder-In-Tube (PIT) Metodu	35
4.6.	YBaCuO Süperiletken numunelerin Powder-In-Tube Metodu ile Sentezi.	40
5.	YÜKSEK SICAKLIK SÜPERİLETKENLERİ İÇİN NUMUNE HAZIRLAMA YÖNTEMLERİ	48
5.1.	Katıhal Reaksiyon Yöntemi	48
5.2.	Sol-Jel Yöntemi	49
5.3.	Cam-Seramik Yöntemi	49
6.	DENEYSEL YÖNTEMLER	51
6.1.	Örneklerin Hazırlanması.....	51
6.2.	Elektriksel Direnç Ölçümleri.....	53
6.3.	X-Işınları Difraktogram Analizi.....	54
6.4.	Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) ve Enerji Dağılımlı X-Işınları Analizi (EDAX).....	55
7.	DENEYSEL ÖLÇÜM SONUÇLARI.....	56
7.1.	X-Işınları Kırınım Sonuçları.....	56
7.1.1.	3-5-9 Ton Basınç Altında Powder-In-Tube (PIT) Metodu ile Hazırlanmış Y ₁ Ba ₂ Cu ₃ O _{7-δ} Kompozisyonu.....	56
7.1.2.	3-5-9 Ton Basınç Altında Powder-In-Tube Metodu ile Hazırlanmış Y _{0.5} Cd _{0.5} Ba ₂ Cu ₃ O _{7-δ} Kompozisyonu.....	57
7.1.3.	3-5-9 Ton Basınç Altında Powder-In-Tube Metodu ile Hazırlanmış Y _{0.5} Ga _{0.5} Ba ₂ Cu ₃ O _{7-δ} Kompozisyonu.....	59
7.2.	Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) ve Enerji Dağılımlı X-Işınları Analizi (EDAX) Sonuçları.....	60
7.2.1.	3-5-9 Ton Basınç Altında Powder-In-Tube Metodu ile Hazırlanmış Y ₁ Ba ₂ Cu ₃ O _{7-δ} Kompozisyonu.....	60
7.2.2.	3-5-9 Ton Basınç Altında Powder-In-Tube Metodu ile Hazırlanmış Y _{0.5} Cd _{0.5} Ba ₂ Cu ₃ O _{7-δ} Kompozisyonu.....	61
7.2.3.	3-5-9 Ton Basınç Altında Powder-In-Tube Metodu ile Hazırlanmış Y _{0.5} Ga _{0.5} Ba ₂ Cu ₃ O _{7-δ} Kompozisyonu.....	62
7.3.	Direnç Ölçüm Sonuçları.....	64

7.3.1.	3-5-9 Ton Basınç Altında Powder-In-Tube Metodu ile Hazırlanmış $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ Kompozisyonu.....	64
7.3.2.	3-5-9 Ton Basınç Altında Powder-In-Tube Metodu ile Hazırlanmış $Y_{0.5}Cd_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ Kompozisyonu.....	68
7.3.3.	3-5-9 Ton Basınç Altında Powder-In-Tube Metodu ile Hazırlanmış Hazırlanmış $Y_{0.5}Ga_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ Kompozisyonu.....	70
8.	SONUÇLARIN YORUMU VE TARTIŞMA	72
8.1.	X-Işını Kırınım Sonuçları.....	72
8.2.	Direnç Ölçüm Sonuçları.....	73
8.3.	SEM Sonuçları.....	75
8.4.	Genel Değerlendirme.....	76
9.	KAYNAKLAR.....	77
10.	ÖZGEÇMİŞ.....	81

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1.	Süperiletkenliğin tarihsel gelişimi	5
Şekil 2.2.	Bir süperiletken için öz direncin sıcaklığa karşı grafiği	6
Şekil 2.3.	Süperiletkenliğe geçişe yakın bir sıcaklıkta öz direncin sıcaklığa bağlı grafiği; (a) Saf Sn metal (b) Saf olmayan Sn metal	7
Şekil 2.4.	Bir süperiletkenin kritik manyetik alanının $[H_c(T)]$ sıcaklığa bağlı değişimini gösteren faz diagramı	8
Şekil 2.5.	Bir süperiletken örneğin direncinin sıcaklıkla değişimi	9
Şekil 2.6.	Meissner Etkisi. a) Normal durum b) Süperiletken durum	11
Şekil 2.7.	Bir süperiletken içerisindeki manyetizasyonun manyetik alan ile değişimi	11
Şekil 2.8.	Dışarıdan uygulanan bir manyetik alanın süperiletken numune içerisine girişi.....	15
Şekil 2.9.	a) I. tip süperiletkenlik ve b) II. tip süperiletkenliğin uygulanan alana karşı sıcaklık eğrisi	17
Şekil 2.10.	Bir yalıtkanla ayrılmış süperiletken malzeme	19
Şekil 2.11.	Süperiletken ve normal numunenin Entropi-Sıcaklık değişim grafiği..	21
Şekil 3.1.	Bir metal içinde fermi yüzeyine yakın bir noktadaki iki elektron arasındaki etkileşme	24
Şekil 3.2.	İki elektron arasında örgü bozulmasından dolayı ortaya çıkan çekici etkileşme	25
Şekil 3.3.	Elektron-elektron etkileşmesi sonucu r dalga vektörlü bir fononun yayılması	26
Şekil 4.1.	$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ bileşiğinin kristal yapısı	29
Şekil 4.2.	$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ bileşiğinin; a) Ortorombik b) Tetragonal yapısı	31
Şekil 4.3.	(0,1/2,0) ve (1/2,0,0) düzlemlerinde yapıya yerleşen oksijen atomları oranını ve oksijen içeriğini belirten δ parametresinin sıcaklığa bağlı grafiği	33
Şekil 4.4.	Perovskite birim hücre	33
Şekil 4.5.	3 tane $BaCuO_3$ perovskite birim hücresinin üst üste yerleşimi ile meydana getirilmiş olan $YBaCuO$ birim hücresi	34
Şekil 4.6.	Üretimi tamamlanmış Y-123 süperiletken şerit	36

Şekil 4.7.	Püskürtme yöntemi ile toz numune hazırlama düzeneği	37
Şekil 4.8.	Powder-In-Tube metodunun şematik gösterimi	39
Şekil 4.9.	Powder-In-Tube (PIT) metodu ısıtma işlem şeması	39
Şekil 4.10.	Kanal yöntemi ile Y-123 bazlı süperiletken kablo hazırlama	41
Şekil 4.11.	Powder-In-Tube yöntemi ile Y-123 bazlı süperiletken kablo hazırlama	42
Şekil 4.12.	Dikdörtgen metal çubuk kullanılarak Y-123 süperiletken kablo hazırlama yöntemi	43
Şekil 4.13.	Powder-In-Tube metodu ile hazırlanmış Y-123 fazlı süperiletkenin kesitinin optik fotoğrafı	43
Şekil 4.14.	Taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak fotoğrafı çekilmiş Y-123 süperiletken örneğin mikroyapısı	44
Şekil 4.15.	Farklı Y-123/Ag kablo numunelerin kritik akım (I_c) grafiği	45
Şekil 6.1.	Örneklerin tavlama sıcaklığı grafiği	52
Şekil 6.2.	Crogenic Q3398 Düşük Sıcaklık Elektriksel ve Manyetik Parametreler ölçüm sistemi.....	53
Şekil 6.3.	Numunelerin bir örnek tutucu ile tutturulduğu düzenek.....	54
Şekil 7.1.	a) 3 ton b) 5 ton c) 9 ton basınç altında hazırlanmış $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ numunelerine ait X-ışını kırınım desenleri.....	57
Şekil 7.2.	a) 3 ton b) 5 ton c) 9 ton basınç altında hazırlanmış $Y_{0.5}Cd_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ numunelerine ait X-ışını kırınım desenleri.....	58
Şekil 7.3.	a) 3 ton b) 5 ton c) 9 ton basınç altında hazırlanmış $Y_{0.5}Ga_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ numunelerine ait X-ışını kırınım desenleri.....	59
Şekil 7.4.	a) 3 ton b) 5 ton c) 9 ton basınç altında Powder-In-Tube metodu ile hazırlanan $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ numunelerin yüzey resimleri, d) Şekil 7.4.b'deki yüzeyin ($160\mu m^2$) EDAX sonucu.....	60
Şekil 7.5.	a) 3 ton b) 5 ton c) 9 ton basınç altında Powder-In-Tube metodu ile hazırlanan $Y_{0.5}Cd_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ numunelerin yüzey resimleri, d) Şekil 7.5.b'deki yüzeyin ($160\mu m^2$) EDAX sonucu.....	62
Şekil 7.6.	a) 3 ton b) 5 ton c) 9 ton basınç altında Powder-In-Tube metodu ile hazırlanan $Y_{0.5}Ga_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ numunelerin yüzey resimleri, d) Şekil 7.6.b' deki yüzeyin ($160\mu m^2$) EDAX sonucu.....	63

Şekil 7.7.	3-ton basınç altında PIT metodu ile hazırlanan $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-8}$ kompozisyonuna uygulanan manyetik alanlara karşı elde edilmiş direnç-sıcaklık eğrilerinin karşılaştırılması.....	65
Şekil 7.8.	5-ton basınç altında PIT metodu ile hazırlanan $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-8}$ kompozisyonuna uygulanan manyetik alanlara karşı elde edilmiş direnç-sıcaklık eğrilerinin karşılaştırılması.....	66
Şekil 7.9.	9-ton basınç altında PIT metodu ile hazırlanan $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-8}$ kompozisyonuna uygulanan manyetik alanlara karşı elde edilmiş direnç-sıcaklık eğrilerinin karşılaştırılması.....	67
Şekil 7.10.	3, 5, 9 ton basınç altında PIT metodu ile hazırlanmış olan $Y_{0.5}Cd_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-8}$ sistemine ait elde edilmiş olan direnç-sıcaklık eğrilerinin karşılaştırılması.....	69
Şekil 7.11.	3, 5, 9 ton basınç altında PIT metodu ile hazırlanmış olan $Y_{0.5}Ga_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-8}$ sistemine ait elde edilmiş olan direnç-sıcaklık eğrilerinin karşılaştırılması.....	70
Şekil 8.1.	3, 5, 9 ton basınç altında hazırlanmış $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-8}$ numunelere uygulanan manyetik alana karşı elde edilmiş olan $T_c(0)$ sıcaklık değerlerinin karşılaştırılması.....	74

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 2.1.	Bazı alaşım ve metalik bileşiklerin süperiletken geçiş sıcaklığı	10
Tablo 4.1.	Ortorombik yapıdaki $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ süperiletken bileşiğinin birim hücre boyutları	31
Tablo 4.2.	Powder-In-Tube metodunda kullanılan ısıtma işlem değişkenleri	40
Tablo 4.3.	77 Kelvin sıcaklıkta Powder-In-Tube metodu ile hazırlanmış gümüş kaplı Y-123 iletkenin farklı termal işlem adımlarında ölçülmüş kritik akım yoğunluğu (J_c , Acm^{-2}) değerleri	46
Tablo 6.1.	Örneklere uygulanan tonaj, ısıtma işlem sıcaklığı ve ısıtma işlem zamanı.....	52
Tablo 7.1.	3, 5, 9 ton basınç altında hazırlanmış $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ numunelerin a, b, c örgü parametreleri.....	56
Tablo 7.2.	3-ton basınç altında Powder-In-Tube metodu ile hazırlanmış $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ kompozisyonuna uygulanan dış manyetik alan ile elde edilmiş olan T_c ve $T_c(0)$ sıcaklık değerleri.....	64
Tablo 7.3.	5-ton basınç altında Powder-In-Tube metodu ile hazırlanmış $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ kompozisyonuna uygulanan dış manyetik alan ile elde edilmiş olan T_c ve $T_c(0)$ sıcaklık değerleri.....	66
Tablo 7.4.	9-ton basınç altında hazırlanmış $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ kompozisyonuna uygulanan dış manyetik alan ile elde edilmiş olan T_c ve $T_c(0)$ sıcaklık değerleri.....	68
Tablo 7.5.	3, 5, 9 ton basınç altında Powder-In-Tube metodu ile hazırlanmış $Y_{0.5}Cd_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ numunelerin T_c ve $T_c(0)$ sıcaklık değerleri.....	69

SEMBOLLER

T_c	Süperiletkenliğin geçiş sıcaklığı
$T_c(0)$	Sıfır direnç sıcaklığı
B_c	Kritik magnetik alan
M	Manyetizasyon
B	Manyetik indüksiyon
J_c	Kritik akım yoğunluğu
H_c	Kritik magnetik alan
ΔT_c	Geçiş sıcaklık bölge genişliği
H	Dış magnetik alan
BSSCO	Bismut bazlı süperiletken
YBCO	Yttrium bazlı süperiletken
DTA	Termal Diferansiyel Analiz
XRD	X-Işınları kırınım desenleri
ρ	Öziletkenlik
χ	Manyetik alınganlık
ξ	Uyum (Koherans) uzunluğu
ξ_0	Özuyum uzunluğu
V_f	Fermi enerjisindeki elektronların hızı
E_g	Enerji aralığı
λ	Sızma derinliği
n_s	Süperiletimi meydana getiren elektronların yoğunluğu
κ	Ginzburg-Landau parametresi
g_n	Metalin normal durumdaki serbest enerji yoğunluğu
g_s	Süperiletken durumdaki metalin serbest enerji yoğunluğu
U	İç enerji
S	Entropi
V	Hacim
ϵ_F	Fermi enerjisi

1.GİRİŞ

1989'dan günümüze, yüksek akım taşıma kabiliyetine sahip kablo üretimi yapan firmalar Avrupa topluluk (BRITE/EURAM) programlarını kullanmakta olup, toprak altında 77 Kelvin sıcaklığında çalışabilen yüksek sıcaklık süperiletken (HTS) teller kullanılarak hazırlanmış olan güç kabloları konusuna yönelmişlerdir. Bu kablolar güç kaybını minimuma indirmekte ve ticari amaçlı kullanılan aynı yarıçaplı bakır tellerle karşılaştırıldığında düşük voltaj seviyelerinde yüksek güç sağlamaktadır. Yüksek güç sağlamak, toprak altına açılmış olan özel kanallara yüksek akım taşıma kabiliyetine sahip süperiletken kabloların yerleştirilmesi ile mümkün olmaktadır. Yapılan bu işlem ile, yeryüzünde meydana gelmiş olan düzensiz elektromanyetik alanların ortadan kaldırılması sağlanmış olup, büyük oranda çevresel faydalar elde edilmiş olur [1].

Yapılan çalışmalarda genellikle süperiletken kablo üretiminden ziyade, süperiletken kablo tasarım ve teknikleri üzerinde durulmuştur. BRITE/EURAM projesinin başlangıcında test kablolarının yapısı, temel materyal araştırma ve geliştirme programına uygun olmadığı düşünülmekteydi Fakat dünya genelinde yüksek sıcaklık süperiletken alanındaki hızlı gelişmeler, yüksek sıcaklık süperiletkenler yardımı ile hazırlanmış test kablolarının da programa dahil edilmesini gerekli hale getirmiştir.

Son 4 yılda yüksek sıcaklık süperiletkenlerde (HTS) önemli gelişmeler kaydedilmiştir. Özellikle "Powder-In-Tube" (PIT) metodu ile hazırlanmış olan (Bi,Pb)-2223 fazından elde edilen sonuçlar, önemli gelişmeler olarak yayımlanmıştır [2]. Yapılmış olan çalışmalarda 77 Kelvin sıcaklığında ölçülmüş olan en yüksek kritik akım yoğunluğu (J_c) değeri $7.6 \times 10^8 \text{ A.m}^{-2}$ dir [3]. Numune üretimi esnasında, numuneler presleme metodu ile küçük parçalar halinde üretilmiştir. Yapılmış olan çalışmalarda (Bi,Pb)-2223 iletkeninin yüksek akım taşıma potansiyeline sahip olduğu görülmüş olup, ticari amaçlı uygulama alanlarında kullanılabileceği anlaşılmıştır. Uzun mesafeli olarak üretilmiş olan (100 metre) en iyi kablo örneğinin kritik akım yoğunluğu (J_c) değeri $1.7 \times 10^8 \text{ A.m}^{-2}$ değerine kadar ulaşmakta olup, kendi üzerine katlanabilir ve sarılabilir özellik taşıyabilme kabiliyetine sahiptir [4]. Nitekim son gelişmelerde Y-123 ince film numunelerinde 75 Kelvin sıcaklığında kritik akım yoğunluğu (J_c) değeri $1.3 \times 10^{10} \text{ A.m}^{-2}$ olarak ölçülmüş olup önemli bir sonuç olarak yayımlanmıştır [5].

Günümüzde yapılmakta olan projelerdeki hedef; 77 Kelvin sıcaklığında 100 Amper kritik akım (I_c) taşıma kabiliyetine sahip kabloların dizaynı ve üretimidir. Bu

amaca yönelik olarak, yüksek sıcaklık süperiletkenler kullanılarak uzun mesafeli süperiletken kablo üretiminde en iyi yöntem PITM metodudur. Ayrıca, PITM metodu kullanılarak fiziksel olarak daha farklı yapıda kablo üretimi ve teknikleri geliştirmek mümkündür.



2. SÜPERİLETKENLİK ÖZELLİKLER VE KAVRAMLAR

2.1. Süperiletkenliğin Tarihçesi

Bir metale voltaj farkı uygulandığında iletim elektronları yapı içerisinde hareket etmeye başlar. Bu hareket sırasında, iletim elektronları örgü ile etkileşerek var olan enerjilerinin bir kısmını kaybederler. İletim elektronları örgü atomları ile ne kadar az çarpışma yaparsa, çarpışmalar arasında kazanacağı hız da o kadar büyük olur. O halde, daha az çarpışma yapan elektronlar daha büyük bir akım oluştururlar; yani, metalik yapının öz direnci daha az olur. Bununla birlikte yapı içerisinde yapıdan kaynaklanan kusurlar da mevcut ise, iletim elektronlarının karşılaştığı direnç daha da fazla olur. Eğer metalik yapı kritik sıcaklığın altına kadar soğutulursa, iletim elektronlarının karşılaştığı direnç ortadan kalkar ve elektronlar yapı içerisinde örgü ile hiçbir etkileşmeye girmeden rahatlıkla hareket ederler. Böylece metalik yapının direnci kritik sıcaklığın altında aniden sıfıra düşer. Kritik sıcaklığın altında bu maddeye süperiletken denir.

Düşük sıcaklık fiziğinin tarihi, 1908 yılında Hollandalı fizikçi Heike Kamerlingh Onnes'in kaynama sıcaklığı 4.2 Kelvin olan helyumu sıvılaştırması ile başlamıştır. Üç yıl sonra 1911' de Onnes ve yardımcılarının birisi metallerin düşük sıcaklık direncini incelerken süperiletkenlik olayını keşfetti [6]. H. Kamerlingh Onnes, cıvanın elektriksel direncinin sıcaklığa bağlı değişimi üzerine çalışmaları esnasında 4.15 Kelvin' de cıvanın direncinin çok keskin bir şekilde düşerek, ölçülemeyecek kadar küçük değerlere ulaştığını buldu [7].

Süperiletkenlerin manyetik özelliklerinin anlaşılması oldukça zordur. Bu manyetik özelliklerin bir kısmı doğrudan elektrik özelliklerden kaynaklanır. Süperiletken bir malzemenin direnci sıfır olduğu için, süperiletken malzemenin içerisindeki elektrik alan daima sıfır olur. Aksi takdirde, akım sonsuz olurdu. O halde elektrik alan sıfır olduğuna göre B değişmez; yani, süperiletken içinde manyetik alan sabit olmalıdır.

Süperiletkenliğin keşfinden 25 yıl sonra 1933' de W. Hans Meissner ve Robert Ochsenfold süperiletkenlerin manyetik özelliklerini incelediler ve manyetik alanda soğutulan bir süperiletkenin, kritik sıcaklık (T_c) altına inildiğinde, manyetik akıyı dışarıladığını buldular. Meissner etkisinin açıklanmasından sonra 1935 yılında London kardeşler, Meissner etkisini ve sızma derinliğini "dışarıdan uygulanan bir manyetik akı süperiletken malzemeye nüfuz edebilir" şeklinde açıkladılar [8]. 15 yıl sonra 1950' de

Ginzburg ve Landau, bir düzen parametresi yardımı ile süperiletkenliği açıkladılar [9]. Ancak, süperiletkenliğin asıl doğası ve kökeni; Barden, Cooper ve Schrieffer tarafından ilk defa 1957’ de açıklanmıştır [10]. BCS teorisi olarak bilinen bu teorelin ana teması, iki elektron arasında “Cooper Çiftleri” olarak bilinen bağılı bir halin oluşmasıdır.

1971 yılında 21 Kelvin geçiş sıcaklığına sahip Nb_3Ga [11], 1973 yılında da 23.2 Kelvin geçiş sıcaklığına sahip Nb_3Ge [12] süperiletkenler keşfedildi. 1986 yılında oksit süperiletkenler üzerine çalışmalar yapan Bednorz ve Müller La-Ba-Cu-O sisteminde 35 Kelvin’ de süperiletkenliği keşfetti. Böylece yüksek sıcaklık (High- T_c) süperiletkenliği başlamış oldu. Yüksek sıcaklık süperiletkenleri denilen bu maddeler bakır oksit düzlemlerden oluşan tabaka yapısında kristallerdir ve kritik sıcaklıkları 100 Kelvin civarındadır [13].

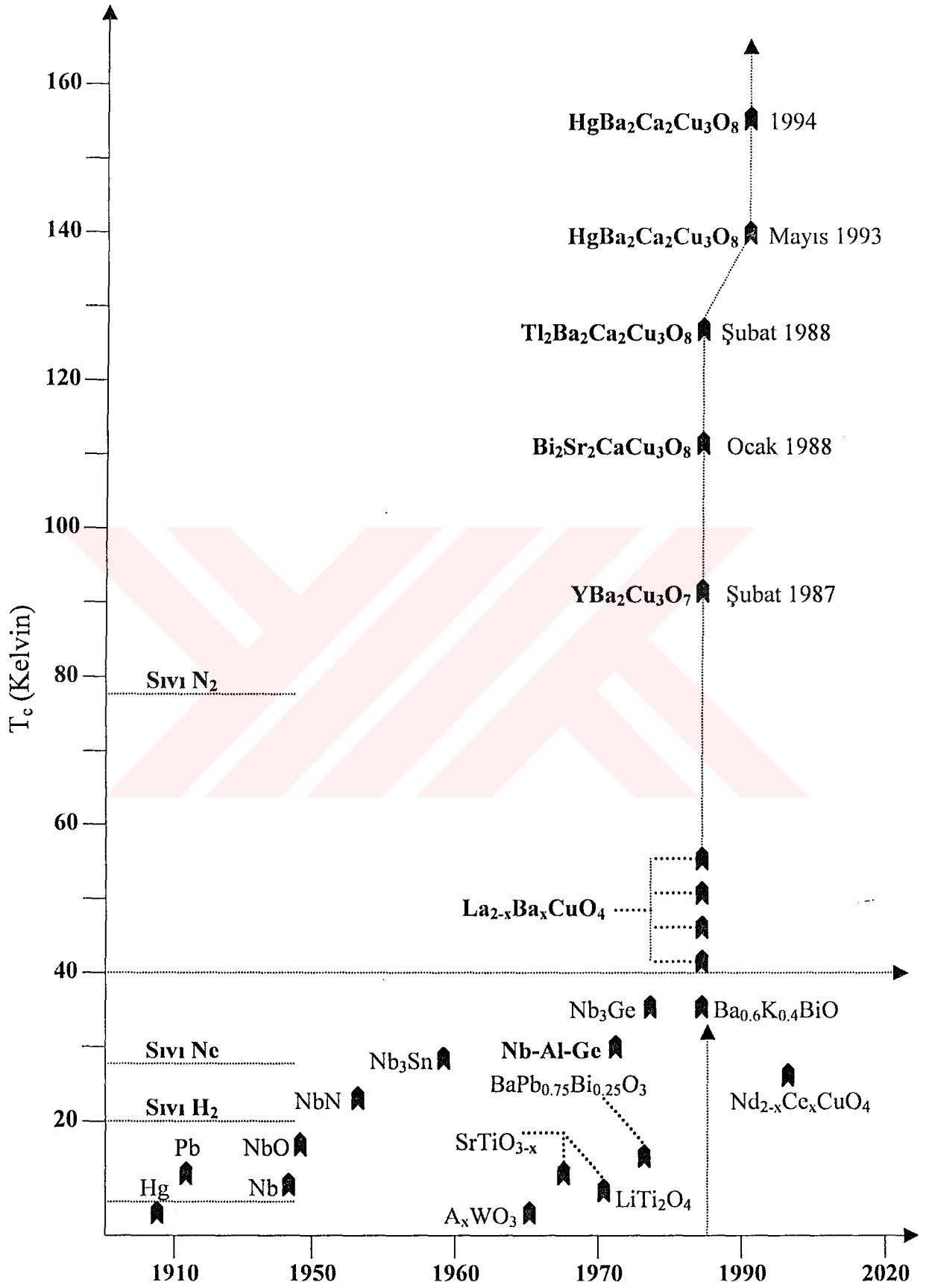
1987 yılında Mitchell, 7-20 Kelvin arasında bir geçiş sıcaklığına sahip Bi-Sr-Cu-O süperiletkenleri keşfetti [14]. Aynı yıl içerisinde Wu ve arkadaşlarının 91 Kelvin geçiş sıcaklığına sahip Y-Ba-Cu-O süperiletkenlerini keşfetmesi oksit süperiletkenler üzerine yapılmış olan çalışmalara hız kazandırdı [15].

Oksit süperiletkenler üzerine yapılan çalışmaları, 1988 yılında Maeda ve arkadaşlarının Bi-Sr-Cu-O sistemine Ca ekleyerek geçiş sıcaklığını 110 Kelvin’ e yükseltmeleri [16] ve Hazen ve arkadaşlarının $T_c=120$ Kelvin’ de Tl-Ba-Ca-Cu-O süperiletken sistemini keşfi takip etmiştir [17]. Son olarak 1993 yılında Hg-Ba-Ca-Cu-O süperiletken sistemi keşfedildi.

Bilinen süperiletkenler arasında birçok metal (kalay, alüminyum, kurşun, vb.) olup bunların kritik sıcaklıkları 10 Kelvin’ in altındadır. Diğer metalik bileşikler de (NbTi, PbMoS, vb.) yaklaşık 23 Kelvin sıcaklığın altında süperiletken özellik gösterir [13].

Direnci sıfır olan maddelerin teknolojiye ne kadar önemli uygulamaları olacağı açıktır. Bugüne kadar belki de en başarılı uygulama süperiletken teller kullanılarak çok kuvvetli elektromıknatıs yapımı olmuştur. Halen araştırılmakta olan diğer bir uygulama elektrik santrallerinden enerji ileten hatlarda ısı kayıplarını önlemektir. Fakat süperiletken telleri soğutmanın maliyeti enerji kazancının çok üstünde olduğundan bir tasarruf sağlanamamıştır. Ancak, yüksek sıcaklık süperiletkenlerinin bulunuşuyla soğutma maliyeti azalıp ekonomik çözümler bulunabilecektir.

Süperiletkenliğin tarihsel gelişimi şekil.2.1’ de görülmektedir.

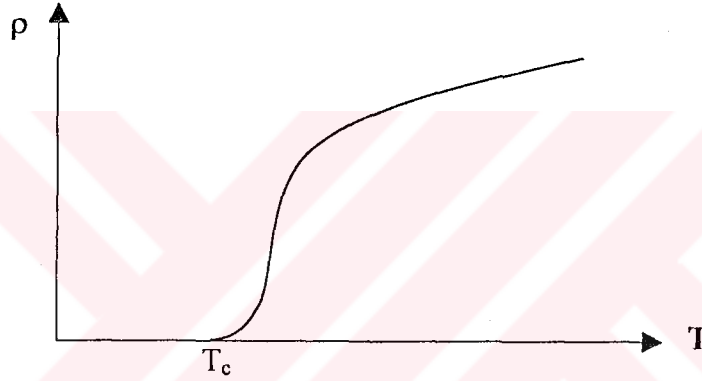


Şekil 2.1. Süperiletkenliğin tarihsel gelişimi

2.2. Sıfır Direnç

Süperiletkenlik olayı ve sıfır direnç özelliği ilkdefa, 1911 yılında düşük sıcaklıklarda metallerin elektrik iletkenliği üzerine çalışmalar yapan Alman fizikçi H. K. Onnes tarafından gözlenmiştir. K. Onnes yapmış olduğu çalışmada 4.2 Kelvin' de cıvanın öz direncinin limit bir değere gittiğini gözlemiştir. Onnes' in gözlemiş olduğu 4.2 Kelvin sıcaklığın üzerinde öz direnç sınırlı ve küçük olmasına karşın bu sıcaklığın altında ölçülemeyecek kadar çok küçük (genellikle sıfır) olmaktadır. Şekil 2.2.

Onnes, kritik sıcaklığın altında maddelerin yeni bir duruma geçişi konusunda haklıydı ve bu durumu süperiletkenlik olayı olarak açıkladı.



Şekil 2.2. Bir süperiletken için öz direncin sıcaklığa karşı grafiği. Öz direnç $T \leq T_c$ sıcaklığında sıfır olmaktadır.

Kritik sıcaklığın üzerinde ($T > T_c$) madde bilinen normal durumda, fakat kritik sıcaklığın altında ($T < T_c$) madde, süperiletken duruma geçiş yapar [18]. Bu geçiş diğer bilinen faz geçişlerine, örneğin curie noktasında ferromagnetik geçiş veya buharlaşma sıcaklığı noktasındaki buhar-sıvı geçişine benzemektedir.

Bir metalin öz direnci, serbest elektron modeline göre;

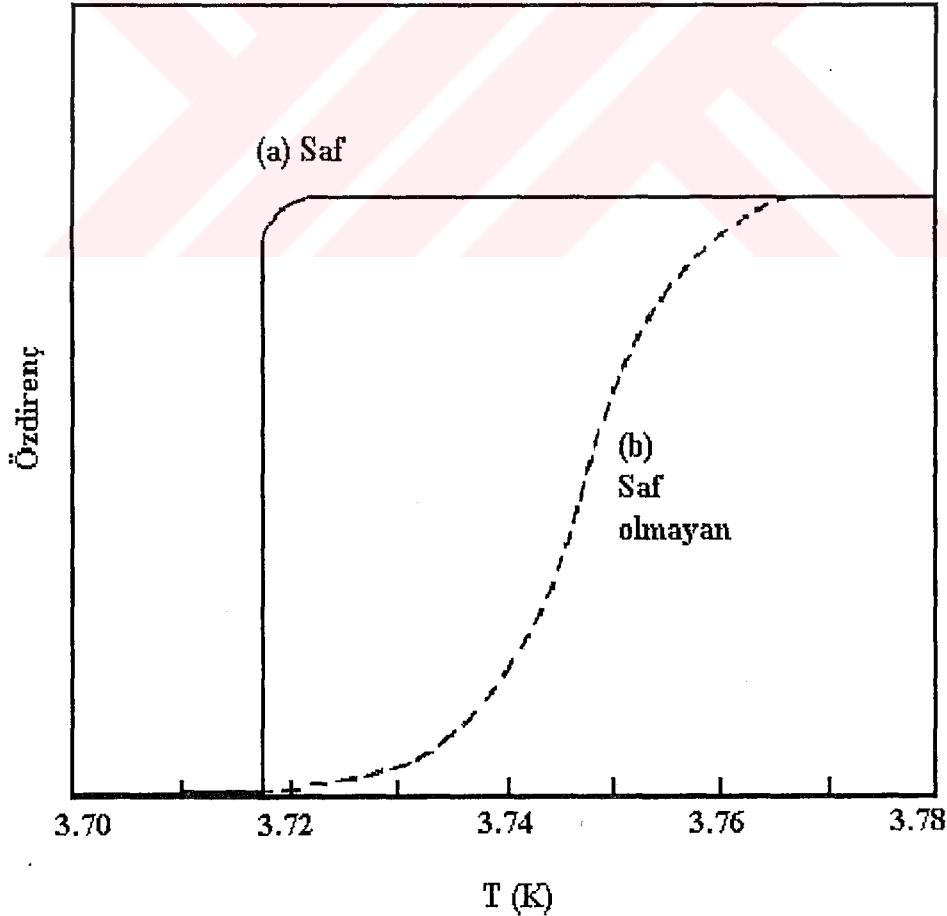
$$\rho = \frac{m}{n \cdot e^2 \cdot \tau} \quad (2.1)$$

Burada τ çarpışma zamanıdır ve öz-iletkenliğin (ρ) azalması, sıcaklığın (T) azalmasını işaret eder. Sıcaklığın azalması ile örgü titreşimleri durmaya başlar ve bundan dolayı elektronların saçılması azalır. Bu sonuçlar öz-iletkenliğin (ρ) küçük

değerlerinde ve uzun τ zamanında meydana gelmektedir. Eğer çarpışma zamanı (τ) düşük sıcaklıklarda çok büyük değere sahip olursa, öz direnç (ρ) tamamen kaybolur ve bu durum süperiletkenlik olarak adlandırılır.

Bir süperiletkenin öz direncinin ölçülmesinin en yaygın yöntemi, halka şeklindeki metal bir örneğin içinden geçen akımı zamanın fonksiyonu olarak incelemektir. Eğer örnek normal durumda ise, metal halkanın sahip olduğu dirençten dolayı akım hızlı bir şekilde kaybolur. Eğer metal halka sıfır direnç'e sahip ise, akımın şiddetinde hiçbir azalma olmaksızın halka içinde akışına devam eder. Birçok araştırmacının bu yöntem ile yapmış olduğu çalışmalar sonucunda, ölçülmüş olan süperiletken kurşun bir halkanın öz direncinin maksimum değeri 10^{-25} Ohm/m dir.

Saf ve saf olmayan numunelerin süperiletkenlik geçişi birbirinden farklılık gösterir. Şekil 2.3.a,b' de gösterildiği üzere eğer numune metalik elementlerden yapılmış, saf ve yapıcı kusursuz ise süperiletkenlik geçişi genellikle keskin olur [19].

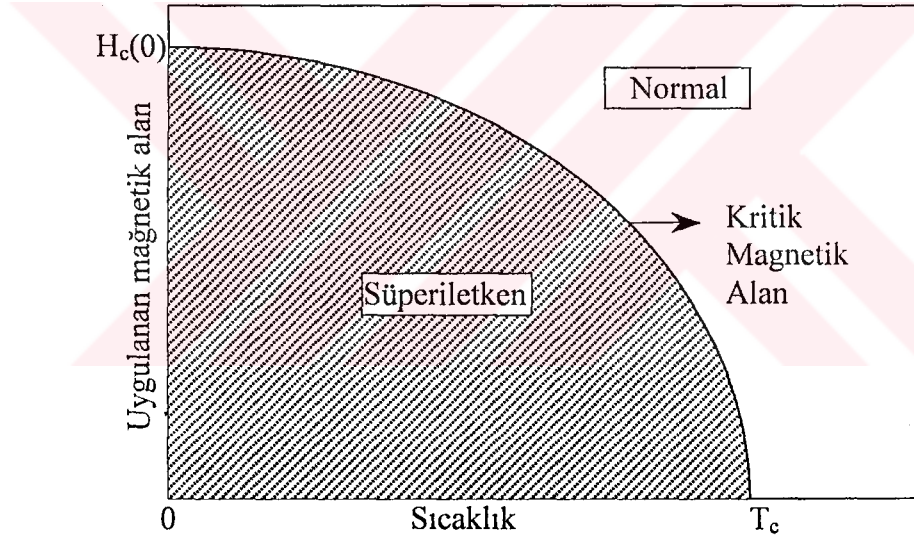


Şekil 2.3. Süperiletkenliğe geçişe yakın bir sıcaklıkta öz direncin sıcaklığa bağlı grafiği
(a) Saf Sn metal (b) Saf olmayan Sn metal [19].

2.3. Kritik Mağnetik Alan

Süperiletkenliğin 1911 yılındaki keşfinden kısa bir süre sonra, dışarıdan uygulanan bir mağnetik alanın, süperiletken bir numunenin süperiletkenlik özelliğini ortadan kaldırdığı ve numunenin normal bir iletken gibi davrandığı gözlemlendi. Süperiletken durumdan normal duruma geçişin başladığı zamanda uygulanmış olan manyetik alan değeri, “Kritik Mağnetik Alan (H_c)” olarak adlandırılır. Eğer süperiletken bir numuneye yeterince kuvvetli bir manyetik alan (H_c) uygulanırsa, kritik sıcaklığın altındaki ($T < T_c$) sıcaklıklarda da numune normal direnç özelliği gösterir.

Eğer bir süperiletken numunenin kritik mağnetik alanı ölçülecek olursa, şekil 2.4’ de gösterildiği üzere, mağnetik alanın sıcaklığın bir fonksiyonu olduğu görülür.



Şekil 2.4. Bir süperiletkenin kritik mağnetik alanının sıcaklığa bağlı değişimini gösteren faz diagramı.

İyi bir yaklaşıklıkla kritik mağnetik alanın [$H_c(T)$] sıcaklığa bağlılığı aşağıdaki gibidir.

$$H_c(T) = H_c(0) \cdot \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right] \quad (2.2)$$

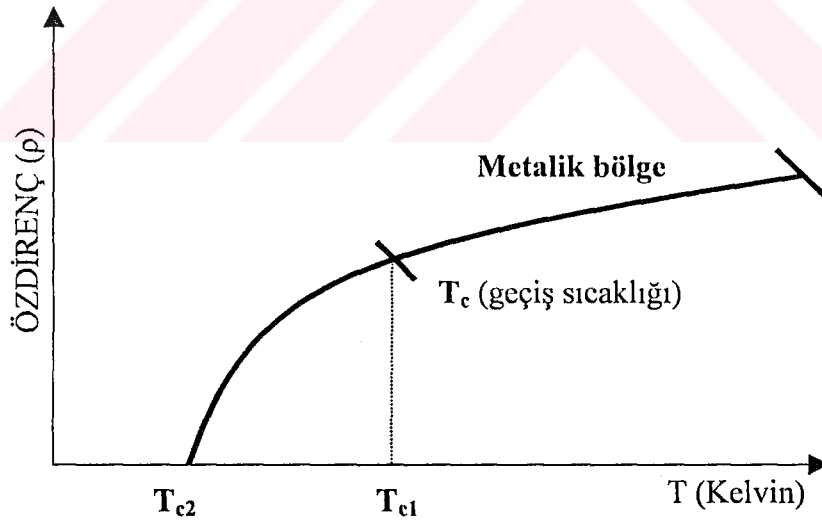
Burada $H_c(0)$, verilen bir malzemede süperiletkenliğin ortadan kaldırılması için gereken maksimum mağnetik alandır. Uygulanan mağnetik alan $H_c(0)$ değerini aşarsa, metal hiçbir sıcaklıkta süperiletken olamaz. Kritik mağnetik alan, $T=0$ sıcaklığında

maksimum değerini alır ve $T=T_c$ sıcaklığında da sıfır olur. Bu durum beklenen bir sonuçtur. Çünkü $T=T_c$ sıcaklığında numune zaten normal durumdadır [18].

Süperiletkenliği sadece dışarıdan uygulanan mağnetik alan bozmaz. Aynı zamanda süperiletken halka içinden geçen akımdan dolayı oluşan manyetik alan kritik değerine ulaştığında süperiletkenlik bozulur.

2.4. Geçiş Sıcaklığı

Bir iletkenin direncinin kaybolduğu sıcaklık, o iletkenin geçiş sıcaklığı veya kritik sıcaklık (T_c) olarak adlandırılır. Bu sıcaklık her metal için farklıdır. Şekil 2.5’ de gösterildiği gibi, geçiş sıcaklığından sonra metalin direnci sıfıra düşer. Metalin direncinin düşmeye başladığı sıcaklık (T_{c1}) ve direncin tamamen sıfır olduğu sıcaklık (T_{c2}) arasındaki aralık ΔT_c olarak adlandırılır. Bir örneğin süperiletkenlik özellikleri ΔT_c aralığının genişliği ile tesbit edilmektedir. Eğer ΔT_c aralığı geniş ise, örneğin saf bir süperiletken olmadığı (2. tip süperiletken) anlaşılır. ΔT_c aralığı ne kadar küçük olursa, süperiletken yapının saf, kaliteli ve homojen olduğu anlaşılır.



Şekil 2.5. Bir süperiletken örneğin direncinin sıcaklıkla değişimi.

Genel olarak, geçiş sıcaklığı küçük miktardaki safsızlıklara karşı çok duyarlı değilsede, mağnetik safsızlıklar geçiş sıcaklığını düşürmektedir. İridium ve molybdenum gibi birkaç metal saf durumda iken çok düşük geçiş sıcaklığına sahip olmasına karşın, küçük miktardaki mağnetik safsızlıklar geçiş sıcaklığını önemli ölçüde değiştirebilmektedir.

Bütün saf metaller süperiletken özellik taşımamaktadır. Örneğin; bakır, demir ve sodyum çok düşük sıcaklıklarda bile süperiletken özellik göstermediği gözlenmiştir. Düşük sıcaklıklarda yapılan deneysel çalışmalar bilinmeyen yeni süperiletkenlerin keşfinde etkili olmasına karşın, bütün metallerin mutlak sıfır sıcaklığında neden süperiletken özellik göstermediğini açıklayamamaktadır. Tablo 2.1’ de bazı alaşım ve metalik bileşiklerin süperiletkenlik geçiş sıcaklıkları gösterilmiştir [19].

Tablo 2.1. Bazı alaşım ve metalik bileşiklerin süperiletken geçiş sıcaklığı [19].

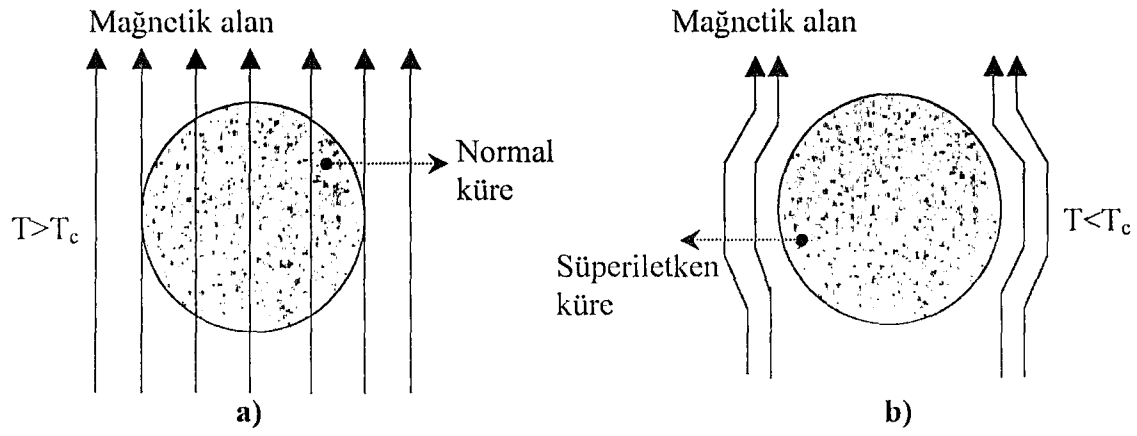
	Ta-Nb	Pb-Bi	3Nb-Zr	Nb ₃ Sn	Nb ₃ Ge
T _c (°K)	6.3	8	11	18	23

	Nb	Pb	Ta	Sn	Zr
T _c (°K)	9.3	7.2	4.5	3.7	0.8

Farklı iki metalik element süperiletken olmamasına karşın, elementlerin meydana getirebileceği alaşımlar süperiletken özellik gösterebilmektedir (örneğin, Bi-Pb). Niobium yüksek geçiş sıcaklığına (T_c=9.3 Kelvin) sahip bir metalik element olmasına karşın, tablo 2.1’ den de görüleceği üzere bazı alaşımları ve metalik bileşiklerini yüksek sıcaklıklarda bile süperiletken özellik gösterebilmektedir. Yüksek geçiş sıcaklığına sahip böyle alaşımlar süperiletkenliğin mühendislik uygulamalarında büyük öneme sahiptir.

2.5. Meissner Etkisi

1933 yılında Meissner ve Ochsenfeld; zayıf bir manyetik metal süperiletken olduğunda, madde içinde her noktada manyetik akının tamamen dışarılandığını ($\vec{B} = 0$) keşfettiler ve bu olayı “Meissner Etkisi” olarak adlandırdılar. Süperiletken silindirlerle yapmış oldukları deneysel çalışmalarda, kritik sıcaklığın (T_c) altındaki sıcaklıklarda manyetik akının tamamen ve aniden süperiletken durumdaki numuneden dışarılandığını göstermişlerdir (Şekil 2.6). Ayrıca, bu etkinin tersine çevrilebilir olduğunu; kritik sıcaklığın üzerine çıkıldığında manyetik akının aniden numune içine nüfuz ederek, numunenin süperiletken durumdan normal duruma geçiş yaptığını belirtmişlerdir.



Şekil 2.6. Meissner Etkisi. a) Normal durum b) Süperiletken durum

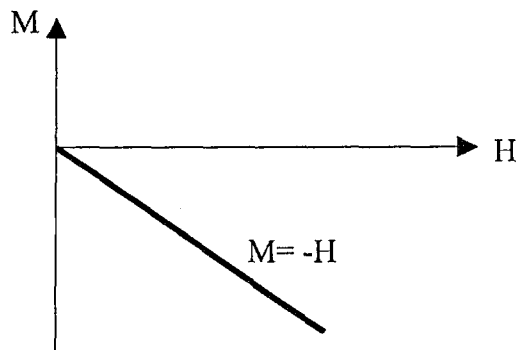
Bir madde içindeki mağnetik indiksiyon denklem 2.3' de verildiği gibidir.

$$\vec{B} = \mu_0 \cdot (\vec{H} + \vec{M}) = \mu_0 \cdot (1 + \chi) \cdot \vec{H} \quad (2.3)$$

Burada $\vec{H}$ dış mağnetik alan şiddeti, $\vec{M}$ ortam içindeki mağnetizasyon ve χ manyetik alınganlıktır. Bir numune içerisinde süperiletkenlik durumunda $\vec{B} = 0$ olduğuna göre denklem 2.3' den;

$$\vec{M} = -\vec{H} \quad (2.4)$$

ifadesi elde edilir. Denklem 2.4 eşitliğinin anlamı; numune içerisindeki mağnetizasyon, dış mağnetik alana eşit ve zıt yöndedir. Bundan dolayı numune diamagnetik ve alınganlığı $\chi = -1$ dir [18]. Bir süperiletken içerisindeki mağnetizasyonun dış mağnetik alan ile değişimi şekil 2.7' da gösterildiği gibidir.



Şekil 2.7 Bir süperiletken içerisindeki mağnetizasyonun mağnetik alan ile değişimi.

2.6. Kritik Akım Yoğunluğu

Süperiletkenlik durumunu bozan sadece dışarıdan numuneye uygulanmış olan manyetik alan değildir. Aynı zamanda, bir süperiletken içerisindeki akım yoğunluğu, kritik akım yoğunluğu (J_c) olarak adlandırılan bir değeri aştığı zaman da süperiletkenlik durumu bozulur. Bu Silsbee etkisi olarak adlandırılır [20]. Kritik akım yoğunluğu değeri, geçiş sıcaklığında ($T=T_c$) artmaya başlar ve $T=0$ sıcaklığında maksimum değerine ulaşır.

Kritik akım yoğunluğu değeri, öz direnç metodu yardımı ile deneysel olarak doğrudan ölçülebilir. Bu metod ile, numuneye uygulanan küçük bir voltaj ($1\mu V$) değerinden dolayı meydana gelen akım ölçülerek kritik akım yoğunluğu hesaplanır: J_c değerini hesaplamak için diğer bir yöntem de, manyetizasyonun manyetik alana karşı çizilen histeresis eğrisini kullanarak yarı teorik olarak akım yoğunluğunun hesaplanmasıdır. Akım yoğunluğu hesaplanmasında kullanılan üç denklem aşağıda verilmiştir:

$$J_c = \frac{30 \cdot (\Delta M)}{d} A \cdot cm^{-2} \quad (2.5)$$

$$J_c = \frac{20 \cdot (\Delta M)}{a \cdot \left(1 - \frac{a}{3b}\right)} A \cdot cm^{-2} \quad (2.6)$$

$$J_c = \frac{1}{1 + \left(\frac{B_a}{B_0}\right)^3} A \cdot cm^{-2} \quad (2.7)$$

Denklem 2.5 ve denklem 2.6 Bean's formülü, denklem 2.7 Müller formülü olarak adlandırılır [21]. Burada $\Delta M = M_+ - M_-$, elektromanyetik birim sistemine göre santimetre küp başına birim hacimdeki manyetizasyondur (M_+ pozitif manyetizasyon ve M_- negatif manyetizasyondur). Denklemlerde kullanılan d ; numunenin santimetre cinsinden büyüklüğü, a ve b ; dikdörtgen numunenin boyutları, B_a ; uygulanan manyetik alan, B_0 ; ilk manyetik alandır.

2.7. Uyum (Koherans) Uzunluğu (ξ)

Süperiletkenlik ile ilgili önemli bir parametre de uyum (koherans) uzunluğu olarak ξ dir. Bir süperiletkenin uyum uzunluğu;

- 1- Üzerinde süperiletkenliğin yaratılabildiği veya yokedilebildiği en küçük boyut olarak tanımlanabilir.
- 2- Copper çiftindeki elektronların birarada bulunabileceği mesafe olarak tanımlanabilir.
- 3- Bir süperiletken içerisinde konuma bağlı manyetik alanın varlığında elektron yoğunluğunun yaklaşık olarak sabit kaldığı uzunluktur.
- 4- Süperiletken bir materyalin, normal ve süperiletken durum arasındaki orta tabakanın minimum genişliği olarak tanımlanabilir.

Süperiletken özelliklerini tanımlamak için kullanılan uyum uzunluğu ξ , özellikle II. tip süperiletkenlerin belirlenmesinde önemli bir rol oynar. II. tip süperiletkenlerin özuyum uzunluğu (ξ_0), Pippard denklemi ile verilen $\xi_0 = 0.39 \cdot \hbar \cdot V_f / \pi \cdot E_g$, I. tip süperiletkenlerin özuyum uzunluğundan daha kısadır [22]. Burada V_f ; fermi enerjisindeki elektronların hızı, E_g ; enerji aralığı $E_g = \left[(\hbar^2 / 2m) k_f q_0 \right]$ olarak tanımlanır.

Yapılan analizler sonucu uyum uzunluğu, normal bir metalin elektronlarının ortalama serbest yoluna bağlı olduğunu göstermiştir. Bir metaldeki ortalama serbest yol, metale safsızlıklar katılarak azaltılabilir. Böylece metale safsızlıklar eklendikçe, elektron saçılmasından dolayı uyum uzunluğu azalır. Uyum uzunluğu denklem 2.8' de verilen ortalama serbest yola bağlıdır.

$$\frac{1}{\xi} = \frac{1}{\xi_0} + \frac{1}{\ell} \quad (2.8)$$

Burada ℓ ; ortalama serbest yoldur.

2.8. Sızma Derinliği (λ)

I.tip süperiletkenlerde oluşan yüzey akımları, numunenin iç kısımlarındaki manyetik alanların dışarılanmasını sağlamaktadır. Yüzey akımları yalnızca numunenin

yüzeyindeki çok ince tabakada oluşmaz. Tersine bu akımlar yüzeyden maddeye şekil 2.8’ de gösterildiği üzere nüfuz ederek, numunenin iç kısımlarına kadar dağılır ve sonra sıfıra düşer. B alanı, ince tabakalarda derinlikle [19];

$$B(x) = B_0 \cdot e^{-\frac{x}{\lambda}} \quad (2.9)$$

şeklinde değişir. Yani, yüzeydeki B_0 manyetik alan değeri üstel olarak azalarak sıfır değerine düşer. Burada dış manyetik alan numune yüzeyine paralel olup x , numune yüzeyinden olan uzaklıktır. Buradaki λ ise sızma derinliğidir. Sızma derinliği (λ), dışarıdan uygulanmış olan manyetik alanın süperiletken içerisine girebilme derinliğinin bir ölçüsü veya dış manyetik alanın değerinin süperiletken içerisinde e^{-1} değerine düştüğü uzaklık olarak tanımlanabilir.

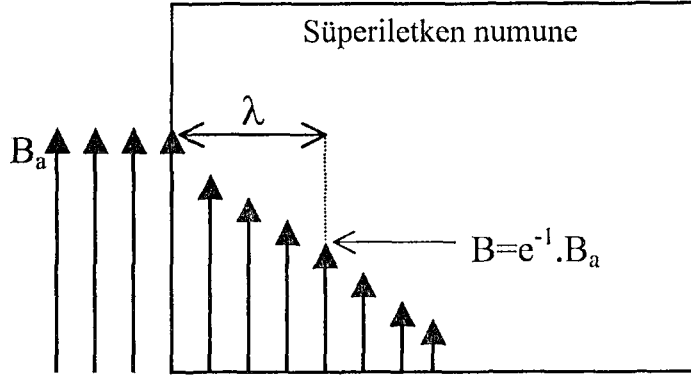
Süperiletkenlikteki manyetik alanların ve akımların sadece yüzeyin λ kalınlıklı bir tabakasında meydana gelebileceği gözlenmiştir ve sızma derinliği teorik olarak da;

$$\lambda = \left[\frac{m \cdot c^2}{4\pi \cdot n_s \cdot e^2} \right]^{\frac{1}{2}} A \quad (2.10)$$

ifadesi ile açıklanır [22]. Burada n_s ; süperiletimi meydana getiren elektronların yoğunluğu, m ; elektronun kütlesidir. Aynı zamanda denklem 2.10 ifadesinde görüleceği üzere sızma derinliği (λ), süperiletimi meydana getiren elektron yoğunluğuna (n_s) bağlı olmasından dolayı sıcaklığa da bağlıdır [23]. İyi bir yaklaşıklıkla sızma derinliğinin sıcaklığa bağlı ifadesi;

$$\lambda(T) = \frac{\lambda(0)}{\left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^4 \right]^{\frac{1}{2}}} \quad (2.11)$$

bağıntısı ile verilir. Burada $\lambda(0)$, T=0 Kelvin sıcaklığındaki sızma derinliğidir.



Şekil 2.8. Dışarıdan uygulanan bir magnetik alanın süperiletken numune içersine girişi.

2.9. Ginzburg-Landau Parametresi

Ginzburg-Landau parametresi κ , sızma derinliği λ 'nin uyum uzunluğu ξ 'ye oranıdır ($\kappa = \lambda/\xi$). Süperiletkenler, κ parametresinin $1/\sqrt{2}$ den küçük veya $1/\sqrt{2}$ den büyük değerler almasına bağlı olarak I.tip veya II.tip süperiletken olarak sınıflandırılırlar. Eğer $\kappa < 1/\sqrt{2}$ ise materyalin I.tip süperiletken, $\kappa > 1/\sqrt{2}$ ise materyalin II.tip süperiletken olduğunu anlarız.

2.10. İzotop Etkisi

Fononun aracılık ettiği süperiletkenlik için geleneksel test izotop etkisidir. Bir element için geçiş sıcaklığı T_c ile, atomik kütle M arasındaki bağıntı denklem 2.12 verildiği gibi orantılıdır.

$$T_c M^\alpha = sbt \quad (2.12)$$

Burada α , temel süperiletkenlerde elektron-fonon çiftlenimi için $1/2$ 'dir. Çok atomlu bileşikler için, kompleks bir yapı içerisinde geçiş sıcaklığının (T_c) izotopun kütlesine nasıl bağlı olduğunu tahmin etmek oldukça zor olmasına karşın izotop etkisi bileşiklerde gözlenmiştir. Araştırmacılar, LaSrCuO 'e ^{18}O eklenmesi ile $0.1 < \alpha < 0.35$ arasında değişen pozitif izotop etkisi gösterdiğini bulmuşlardır [24-25]. YBaCuO ile yapılan çalışmalarda ise, tam tersine negatif izotop etkisi gösterdiği bulunmuştur.

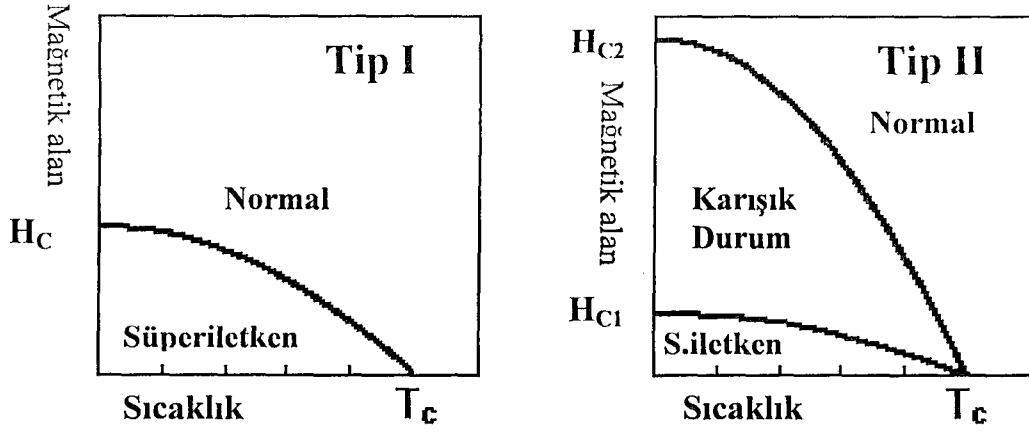
YBa₂Cu₃O₇ ve LaBaCuO bileşiklerinde ¹⁸O yerine ¹⁶O koyulması ile $\alpha=0$ olduğu bulundu [26]. Zenginleştirilmiş ⁶³Cu, ⁶⁵Cu, ¹³⁵Ba, ¹³⁸Ba elementleri ile hiçbir izotop etkisi gözlenmemiştir [27]. Bunun ile birlikte ¹⁸O yerine ¹⁶O'nın konulması ile geçiş sıcaklığında 0.2-0.5 Kelvin arasında düşüş (%70-90'lık azalma) görülmüştür[26]. Aynı değişim dört oksit süperiletken olan BaBi_{0.25}Pb_{0.75} (T_c=11 Kelvin), (La_{0.925}Ca_{0.75})₂CuO₄ (T_c=20 Kelvin), (La_{0.925}Sr_{0.75})₂CuO₄ (T_c=37 Kelvin) ve YBa₂Cu₃O₇ (T_c= 92 Kelvin) sistemlerinde görülmüştür.

2.11. I. ve II. Tip Süperiletkenler

Genel olarak süperiletken malzemeler manyetik alan içindeki davranışlarına göre I. tip ve II. tip süperiletkenler olmak üzere iki gruba ayrılırlar. Nb dışındaki tüm süperiletken elementlerin saf örnekleri ve BCS modeline uyan malzemeler I. tip süperiletken davranış gösterirler ve onların süperiletkenliği uygulanan düşük bir manyetik alan ile bozulabilir. Süperiletken halde ve kritik manyetik alandan küçük alanlarda, dışarıdan uygulanan manyetik alan I. tip süperiletkenlere nüfuz edemez. Bu durumda I. tip süperiletkenlerde yüzey akımları mevcut olup, mükemmel bir diamagnet gibi davranırlar. Ancak dışarıdan uygulanan manyetik alan, kritik alan değerini (H_c)'yi aştığında numune normal duruma döner (şekil 2.9.a). Bu durumda dış manyetik alan numuneye tam olarak nüfuz eder ve numunenin direnci sıfırdan farklı olur. Burada numunenin normal duruma geçişi; dış manyetik alanın artışı sonunda, artan manyetik alan enerjisinin normal ve süperiletken durumlar arasındaki enerji farkını eşitlemesiyle meydana gelmektedir [28].

Sadece Nb saf halde iken II. tip süperiletken olmasına rağmen, diğer elementler alaşım yoluyla elektron ortalama serbest yolu yeterli derecede küçüldüğü zaman genellikle II. tip süperiletken durumuna gelirler. II. tip süperiletkenler I. tip süperiletkenlere oranla mekanik olarak daha sağlam bir yapıya sahiptir. II. tip süperiletkenler H_{c1} ve H_{c2} olarak gösterilen iki kritik alan tarafından belirlenmektedir. Uygulanan dış manyetik alan, H_{c1} alt kritik alanından küçükse, numune tam olarak süperiletkendir ve I. tip süperiletkenlerde olduğu gibi hiçbir akı numuneye nüfuz edemez. H_{c1} değeri geçildiğinde manyetik alan çizgileri kısmen numuneye nüfuz eder ama numune hala süperiletkendir. Uygulanan dış manyetik alan, H_{c2} değerine ulaştığında manyetik alan çizgileri tümü ile numuneye girer ve süperiletkenlik durumu

ortadan kalkar (şekil 2.9.b). H_{c1} ve H_{c2} değeri arasındaki bölgeye karışık durum (Girdaplı hal) denir. Karışık durumda numune sıfır dirence sahip olabilir ve akı kısmen nüfuz edebilir.



Şekil 2.9. a) I. tip süperiletkenlik ve b) II. tip süperiletkenliğin uygulanan alana karşı sıcaklık eğrisi.

2.12. Josephson Etkisi (Tünelleme Olayı)

İki süperiletken malzeme şekil 2.10' da gösterildiği üzere çok ince yalıtkan bir tabaka ($\approx 0.10\mu\text{m}-20\mu\text{m}$) ile birbirinden ayrılırsa, çok küçük bir potansiyel fark oluştuğunda bile yalıtkan tabaka içinden bir akım geçebilir [29]. İşte 1961 yılında Brian Josephson, Cooper çiftlerinin de elektronlar gibi tünellenebileceğini göstermiştir [30]. Josephson, Cooper çiftlerinin hiçbir direnç ile karşılaşmadan tünellenerek bir d.c. akımı oluşturacağını öngörmüştür. Üstelik bu akım hiçbir gerilim farkı uygulanmadan da vardır. Josephson ayrıca, ekleme bir d.c. gerilim uygulandığında; ikinci bir olay olarak bir a.c. akımının ortaya çıkacağını göstermiştir.

Süperiletken bir numune ince bir yalıtkan ile iki kısma ayrıldığı zaman, Cooper çiftleri birinci süperiletkenin fermi yüzeyinden ikinci süperiletkenin fermi yüzeyine geçemez. Şayet süperiletken kısımlardan birisine çok küçük bir gerilim uygulandığında o bölgedeki elektron konsantrasyonu artacağından elektronlar diğer süperiletken kısma doğru geçme eğilimine girecektir. Bu geçiş ancak tünelleme yolu ile mümkündür. Yani elektronlar iki süperiletken kısım arasındaki ince yalıtkan bariyerden kuantum mekaniksel bir tünelleme olayı ile geçiş yapar. Bu olay süperiletkenlikte Josephson etkisi olarak bilinir. Ancak uygulanan gerilimin limit bir değeri vardır ve bu limit değer

aşıldığı zaman tünelleme etkisi ortadan kalkar. Tünelleme olayı üç şekilde meydana gelebilir.

1- D.C.-Josephson etkisi: Süperiletken kısımlardan birisine D.C. voltaj uygulandığında eklem boyunca bir D.C. akımın akmasıdır. Bir süperiletkende çiftler $\Psi = \Psi_0 \cdot e^{i\Phi}$ dalga fonksiyonu ile temsil edilebilir. Burada Φ , her çift için aynı olan fazı göstermektedir. Bir eklemden süperiletkenlerden birinin fazı Φ_1 , diğerinin fazı Φ_2 olmak üzere Josephson, sıfır gerilim farkı altında eklemden;

$$I_s = I_m \cdot \sin(\Phi_2 - \Phi_1) = I_m \cdot \sin \delta \quad (2.13)$$

ile verilen bir süperakımın geçtiğini göstermiştir. Burada I_m sıfır gerilim altında eklemden geçen maksimum akımı göstermektedir. I_m ' in değeri süperiletkenlerin temas yüzeylerinin alanına bağlıdır.

2- A.C.-Josephson etkisi: Süperiletken kısımlardan birisine A.C. voltaj uygulandığında eklem boyunca bir sinüzoidal akım akmasıdır. Bu A.C. akım

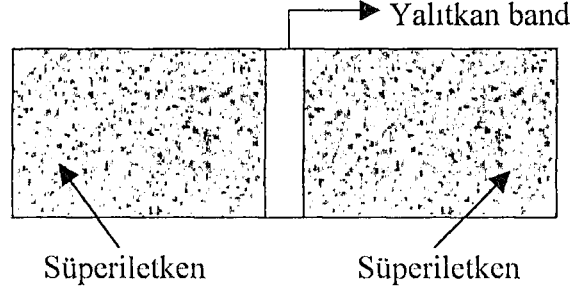
$$I_s = I_m \cdot \sin(\delta - 2\pi ft) \quad (2.14)$$

ile verilir. Burada δ , $t=0$ daki faz olup sabittir. f de Josephson akımının

$$f = \frac{2eV}{h} \quad (2.15)$$

ile verilen frekansdır.

3- Makroskopik kuantum girişim olayları: İki eklemden oluşan süperiletken malzemeye bir D.C. manyetik alan uygulandığında manyetik alan şiddetine bağlı olarak girişim olayı sonucu maksimum süper akım oluşmasıdır.



Şekil 2.10. Bir yalıtkanla ayrılmış süperiletken malzeme

2.13. Süperiletkenliğe Geçişin Termodinamiği

Süperiletken durumun normal duruma göre serbest enerjisi, kalorimetri veya manyetik yöntemlerle ölçülebilir. Kalorimetri yönteminde serbest ve normal durumlar arasındaki ısı sıçması farkı bize süperiletken durumun dengedeki serbest enerjisini verir. Manyetik yöntemde, dengedeki serbest enerji sabit sıcaklıkta süperiletken durumu yok eden dış manyetik alandan bulunur.

2.13.1. Süperiletkenlik Durumunun Entropisi

Bir metalin normal durumdaki serbest enerji yoğunluğu (g_n) uygulanan H_a manyetik alanın gücüne bağlıdır ve uygulanan manyetik alan süperiletken durumdaki metalin serbest enerji yoğunluğunu (g_s), $\frac{1}{2} \cdot \mu_0 \cdot H_a^2$ kadar artırır [19]. H_c , normal durumun üzerindeki süperiletkenlik durumunun serbest enerjisini artırmak için gerekli olan alan kuvvetidir. Uygulanan H_a manyetik alanda, süperiletken durum ve normal durum arasındaki serbest enerji farkı;

$$g_n - g_s(H_a) = \frac{1}{2} \cdot \mu_0 \cdot (H_c^2 - H_a^2) \quad 2.16$$

Manyetik bir cismin serbest enerjisi;

$$G = U - T \cdot S + p \cdot V - \mu_0 \cdot H_a \cdot M \quad 2.17$$

Burada U iç enerji, S entropi, p basınç, V hacim, H_a uygulanan magnetik alan ve M magnetik momenttir. Eger basınç ve uygulanan magnetik alan sabit alınarak sıcaklık dT kadar değiştirildiğinde serbest enerjideki değişim;

$$dG = dU - T \cdot dS - S \cdot dT + p \cdot dV - \mu_0 \cdot H_a \cdot dM \quad 2.18$$

Termodinamiğin ilk yasasına göre ;

$$dU = T \cdot dS - p \cdot dV + \mu_0 \cdot H_a \cdot dM \quad 2.19$$

ifadesi denklem 2.18' de yerine yazılırsa;

$$dG = -S \cdot dT \quad \text{ve} \quad S = -\left(\frac{dG}{dT}\right)_{p, H_a} \quad 2.20$$

bağıntısı elde edilir. Birim hacim başına entropi ifadesi ise;

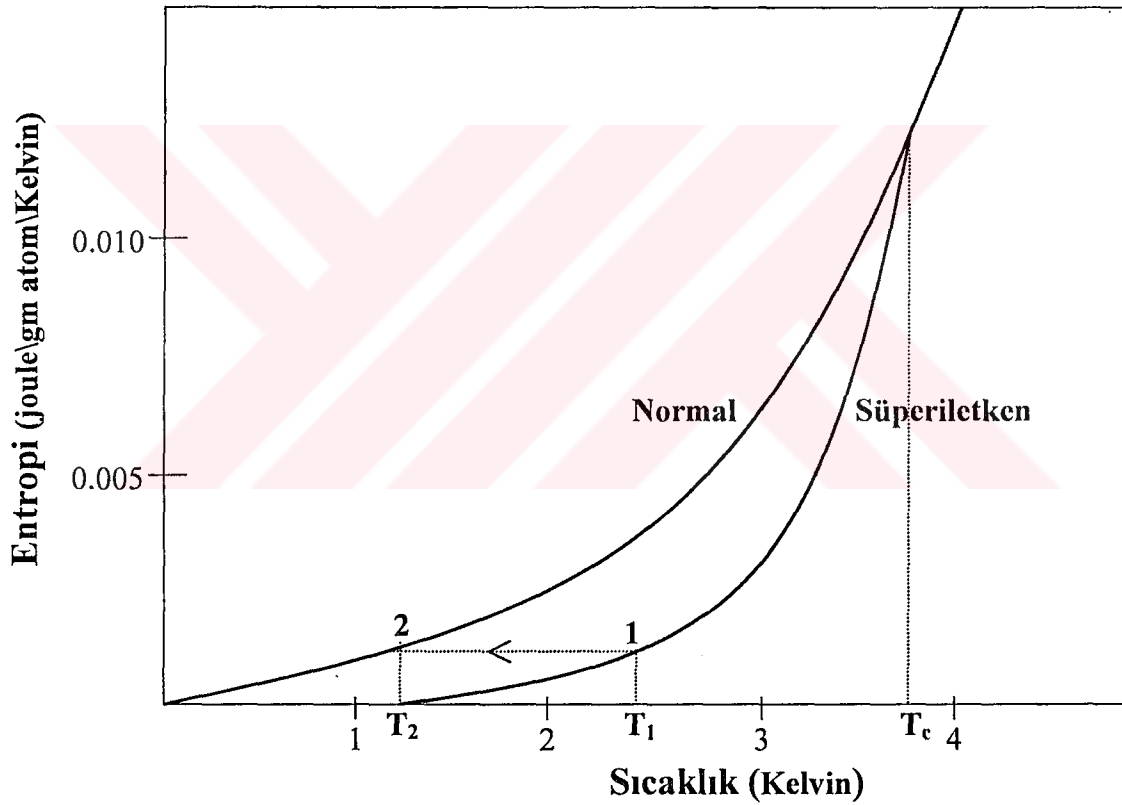
$$s = -\left(\frac{dg}{dT}\right)_{p, H_a} \quad 2.21$$

Bir süperiletken için elde ettiğimiz bu bağıntıyı ve denklem 2.16 ifadesini kullanarak

$$s_n - s_s = -\mu_0 \cdot H_c \cdot \frac{dH_c}{dT} \quad 2.22$$

bağıntısı elde edilir. Kritik magnetik alan daima sıcaklığın artışıyla azalmakta olup, nitekim dH_c/dT ifadesinin daima negatif olmasından dolayı denklem 2.22 ifadesinin sağ tarafı pozitif olmalıdır. Termodinamik nedenlerden dolayı bilinen kritik alanın sıcaklıkla değişimi sonucu, süperiletken durumun entropisinin normal durum entropisinden daha küçük olduğu sonucuna varırız. Bu ise süperiletken durumun normal duruma göre yüksek derecede düzenlenmeye sahip olduğunu gösterir.

Sıcaklık T_c değerine doğru yaklaştığı zaman kritik alan (H_c) sıfıra düşer, bundan dolayı denklem 2.22' e göre normal ve süperiletken durumlar arasındaki entropi farkı bu sıcaklıkta kaybolur. Bununla beraber termodinamiğin 3. yasasına göre $T = 0$ sıcaklığında s_n terimi s_s terimine eşit olmalıdır. Süperiletken ve normal durumların entropisinin $T = 0$ ' da aynı olması gerçeğinden faydalanarak kritik alan H_c ' nin sıfır olmadığı, dH_c/dT ' nin 0 Kelvinde sıfır olması gerektiği sonucuna ulaşırız. Bu durum bütün süperiletkenler için yapılmış deneysel gözlemler ile uyum içerisinde. Entropinin sıcaklıkla değişimi şekil 2.11' de gösterildiği gibidir.



Şekil 2.11. Süperiletken ve normal numunenin Entropi-Sıcaklık değişim grafiği. T_1 ve T_2 adyabatik manyetizasyon geçişini göstermektedir.

2.13.2. Adyabatik Manyetizasyon

Kritik sıcaklığın altındaki sıcaklıklarda gizli bir ısı (Latent heat) vardır ve bu durumda numunenin normal durumunun entropisi süperiletken durumunun entropisinden daha büyüktür. Sıradan bir magnetik malzemeye magnetik alanın

uygulanması, malzemenin entropisini azaltır. Çünkü atomik dipoller uygulanan alan yönünde dizilirler. Manyetik alan gücü ile entropideki bu azalma temel sıcaklık düşürme olarak bilinen “ Adiabatic Demagnetization” dur ve burada termal olarak izole edilmiş numunenin sıcaklığı uygulanan manyetik alanın azaltılmasına rağmen düşer. Bununla beraber, bir süperiletken metale yeterince kuvvetli bir manyetik alanın uygulanması numuneyi normal duruma geçmeye zorlayacak ve bulunduğu sıcaklıkta süperiletken duruma göre daha yüksek bir entropiye sahip olacaktır. Eğer numune termal olarak izole edilerek hiçbir ısı girişine izin verilmez ise, geçişin gizli ısısı kristal örgünün termal enerjisinden gelmek zorundadır. Sıcaklık düşüşü de bu nedenden dolayıdır. Bu nedenle paramagnetik bir malzemenin tersine bir süperiletken “ adiabatic demagnetization” yardımı ile soğutulur. Şekil 2.11’ de gösterildiği üzere eğer süperiletken T_1 sıcaklığında iken manyetik alan tarafından süperiletkenlikteki adyabatik tahrip ile numune 1. noktadan 2. noktaya geçecek ve aynı zamanda sıcaklıkta T_2 değerine düşmüş olacaktır.

3. SÜPERİLETKENLİĞİN TEORİKSEL YAKLAŞIMLARI

Normal bir metalin öz direncinin bir kısmı, serbest elektronlarla metal örgüdeki ısı olarak yerlerinden ayrılmış iyonlar arasındaki çarpışmalardan kaynaklanmaktadır. Metal içinde hareket etmekte olan elektronlar, safsızlıklarla ve diğer kusurlarlarda karşılaşabilirler. Metallerde elektronlar her zaman çarpışmaya uğrayacaklarından, süperiletkenlik olayı klasik modellerle açıklanamamaktadır. Aynı zamanda süperiletkenlik olayı, tek bir elektronu madde içinde yayılan dalga olarak gözönüne alan basit mikroskobik kuantum mekaniksel modellerle de anlaşılamaz.

Bugüne kadar bütün süperiletkenleri kapsayacak genel bir teori kurulamamış olup, yapılmış olan teoriler düşük-sıcaklık süperiletkenleri kapsamaktadır. Süperiletkenlik ile ilgili teorik ve deneysel çalışmalar 1908 yılında başlamasına rağmen ilk teorik yaklaşım ancak 1935 yılında London kardeşler tarafından Maxwell denklemlerinin süperiletkenlere göre düzenlenmesi ile yapılmıştır [22]. Bu teoride süperiletkenliğin diamagnetik karakterinin elektron çiftlenmesinden kaynaklandığını ileri sürmüşlerdir [8]. Süperiletkenliğin kuantum mekaniksel yaklaşımı ise, Landau ve Ginzburg tarafından ortaya atılmıştır [31]. Landau ve Ginzburg bir düzen parametresi yardımı ile süperiletkenliği tanımlayıp, London denklemlerini türeterek geliştirmişlerdir.

1950 yılında pek çok araştırma grubunun yapmış olduğu çalışmalar sonucunda, özellikle aynı elementin farklı izotoplarının geçiş sıcaklıklarının farklı olduğunu ve atomik kütleler arttıkça geçiş sıcaklığının azaldığını buldular. İzotop olayı olarak bilinen bu gözlem, örgü hareketlerinin süperiletkenlik mekanizmasında önemli bir rol oynadığını göstermektedir.

Süperiletkenlik ile ilgili asıl teori 1954 yılında Barden, Cooper ve Schrieffer tarafından, BCS teorisi olarak isimlendirilen bir teori geliştirmişlerdir [10]. Bu teori $T=0$ da fermi yüzeyine yakın dar bir enerji aralığında bulunan elektronların çekim etkileşmesi üzerine kurulmuştur. Ayrıca süperiletkenlik içinde genelde fonon çiftlenim mekanizmasının etkili olduğunu öngörmektedir. BCS teorisi metalik süperiletkenliği anlatmakta olup, süperiletkenliğin mikroskobik tabiatının anlaşılmasına olanak sağlamaktadır. Daha sonra Anderson “Rezonans Valans Band (RVB)” teorisini ortaya attı [32]. RVB teorisinin temel fikri kuvvetli elektron-elektron bağılılığıdır. Fakat bütün bu teoriler sadece düşük-sıcaklık süperiletkenlerdeki iletim mekanizmasını açıklamada

başarılı olmuştur. Bunun yanında yüksek-sıcaklık ve bakır oksit süperiletkenlerin mekanizmasını açıklayan tam bir teorik model geliştirilememiştir.

Genel olarak teorik yaklaşımları 3 bölüme ayırabiliriz;

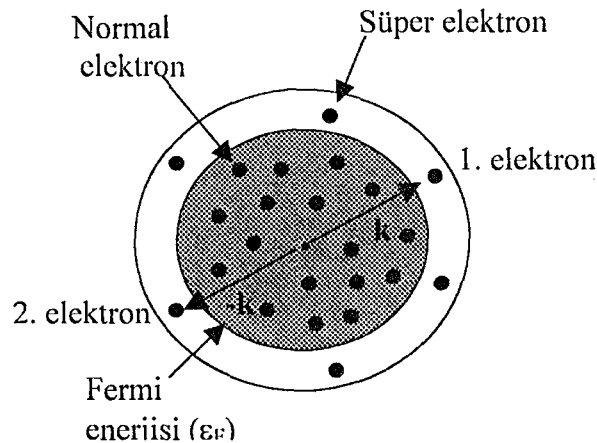
- 1- Çiftlenim mekanizması
- 2- Elektronik yapı
- 3- Termofiziksel özellikler

Çiftlenim mekanizması, süperiletkenlik durumların meydana gelmesinde sorumlu olan temel mikroskobik mekanizmaları inceler. Elektronik yapı hesaplaması, K-uzayı içinde anizotropi, durum yoğunluğu ve iletim işlemleri hakkında bilgi içeren hesaplamaları inceler. Termofiziksel özellikler ise, tetragonal-ortorombik faz geçişlerin dinamiği, bu fazların dengesinin sıcaklık ve konsantrasyona bağlılığı, fonon dispersiyonu ve katı modlarla ilgili çalışmaları inceler.

3.1. Bardeen Cooper Schrieffer (BCS) Teorisi

1957 yılında Bardeen, Cooper ve Schrieffer tarafından ortaya atılan mikroskobik teori, süperiletkenlerin değişik özelliklerinin anlaşılmasında başarılı olmuştur. Bu teorinin ana teması, aralarında bir tür çekici etkileşme bulunan iki elektronun Cooper çiftleri olarak bilinen bağlı durumlar oluşturmalarıdır.

Bir metal içerisindeki fermi küresinde bulunan elektronları göz önüne alalım. Şekil 3.1' de görüldüğü üzere fermi yüzeyi içinde iki elektron Coulomb etkileşmesinden dolayı birbirlerini itmeleri gerekecektir. Fakat bu Coulomb kuvveti, fermi küresi içerisindeki var olan diğer elektronların perdelemesinden dolayı önemli ölçüde zayıflamaktadır.

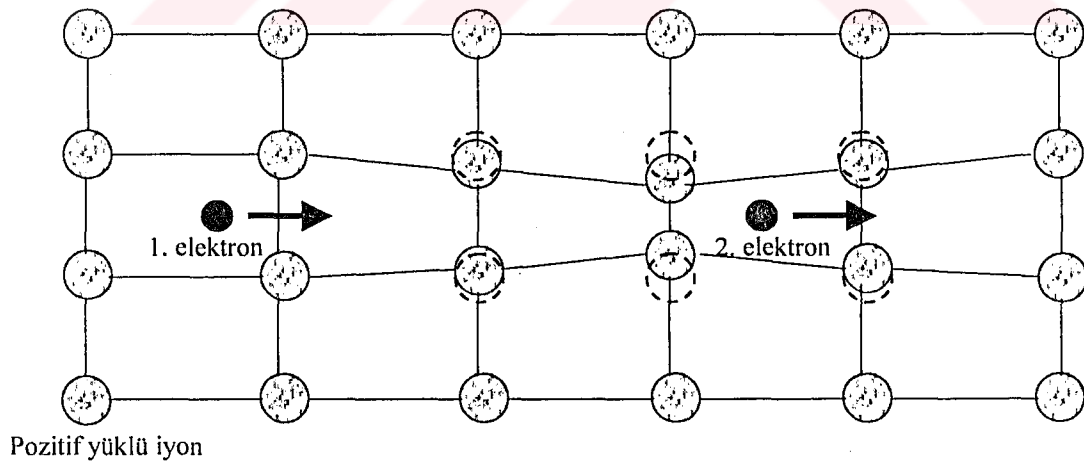


Şekil 3.1. Bir metal içinde fermi yüzeyine yakın bir noktadaki iki elektron arasındaki (1. ve 2. elektron) etkileşme.

Perdelenmeden sonra, iki elektron arasındaki etkileşim hemen hemen ortadan kalkmakta olup geriye, küçük bir itici kuvvet kalmaktadır. Böylece iki elektron bir bağ durumu oluşturmaktadır. Elektron çiftleri ancak sisteme iki elektronu birbirine bağlamak için gerekli olan enerji miktarına eşit bir enerji uygulandığında ayrılabilir.

Elektronların benzer yüke sahip olmalarından dolayı birbirlerini itmeleri gerekmektedir. Ancak bir örgü noktası civarından geçen elektronun neden olduğu örgü bozuklukları, iki elektron arasında net bir çekici etkileşme elde edilmesine neden olmaktadır. Şekil 3.2’de gösterildiği üzere birinci elektronun sağ tarafa doğru hareketinden dolayı, o civardaki iyonların elektrona doğru hareketine neden olur. Bu da o bölgedeki pozitif yük konsantrasyonunun az bir miktarda artmasına neden olur. Pozitif iyonlar denge konumuna dönme şansını elde etmeden önce, o bölgeden geçen başka bir elektron (Cooper çiftinin ikinci elektronu) bozulmaya uğramış pozitif yüklü bölgeye doğru çekilir. Cooper çiftini oluşturan neden, iki elektron arasındaki çekici bir elektron-örgü-elektron etkileşmesidir. Burada kristal örgü de çekici kuvvetin oluşmasına neden olmaktadır.

Süperiletken durumun kararlılığı Cooper çiftleri arasındaki uyuma belirgin bir şekilde bağlıdır.

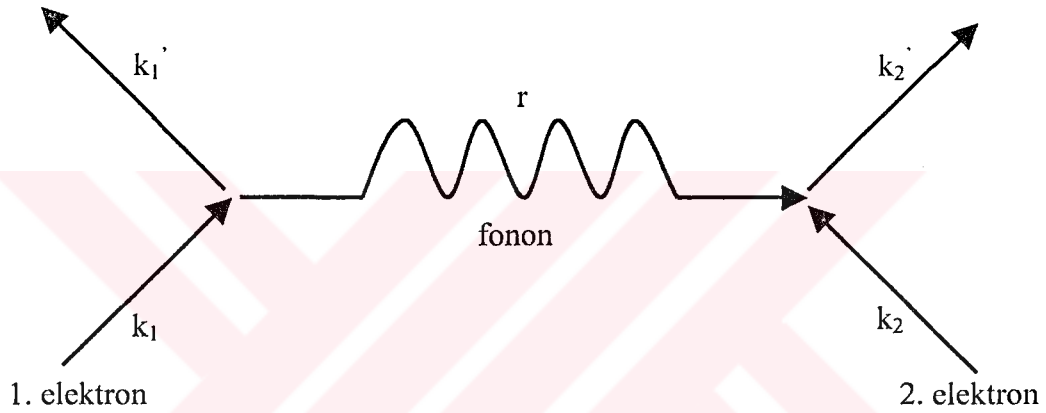


Şekil 3.2. İki elektron arasında örgü bozulmasından dolayı ortaya çıkan çekici etkileşme

Bir Cooper çifti, eşit fakat zıt moment ve spinlere sahip iki elektrondan oluşmaktadır. Dolayısıyla bir süperiletken içerisinde akım olması halinde, Cooper çifti toplam momentumu ve spini sıfır olan bir sistem oluşturur. BCS teorisinde taban

durum, tüm elektron bağlı çiftler oluşturacak şekilde kurulur. Yani tüm çiftler sıfır momentumlu aynı kuantum durumundadır.

Dalga vektörü k_1 olan bir elektron r dalga vektörlü bir fonon yayar ve $k_1' = k_1 - r$ dalga vektörlü bir duruma geçer (Şekil 3.3). Yayılan r dalga vektörlü fonon k_2 dalga vektörlü bir fonon tarafından soğurulur. Böylece ikinci elektronun dalga vektörü $k_2' = k_2 + r$ olur. Bu etkileşim sonunda iki elektron Cooper çiftini oluştururlar.



Şekil 3.3. Elektron-elektron etkileşmesi sonucu r dalga vektörlü bir fononun yayılması.

Bir süperiletkenin E_g enerji aralığı, Cooper çiftlerinden birinin kırılması için gereken enerji aralığını temsil etmekte olup, 0 kelvindeki enerji aralığı $kT_c (\approx 10^{-3} eV)$ mertebesinde dir. BCS teorisi, enerji aralığının kritik sıcaklığa $T = 0$ Kelvin de

$$E_g = 3.53 \cdot kT_c \quad (3.1)$$

şeklinde bağlıdır. Dolayısıyla, büyük enerji aralığına sahip olan süperiletkenler daha yüksek kritik sıcaklığına sahiptir.

BCS teorisinin başarılı olabilmesi için üç temel unsur vardır.

- 1- Ortamın serbest elektron gazı olması gerekir ki bağlı boson durumuna ulaşılsın.
- 2- Cooper çiftleri arasındaki uzaklık yaklaşık olarak 100 nm boyutunda olmalıdır.
- 3- İletim elektron yoğunluğunun fazla olması gerekir. Aksi takdirde çekici Coulomb etkileşimleri elektron-fonon- elektron etkileşmesini perdeleyebilir.

3.2. Rezonans Valans Band (RVB) Teorisi

Yüksek sıcaklık süperiletkenler için önerilen teorilerden birisi rezonans-valans-band teorisidir. Bu teori Anderson tarafından öngörülmüştür. Anderson 1973 yılında üç köşeli örgü için rezonans valans band (RVB) teorisini önermiş ve daha sonra Cu-O düzlemli yeni süperiletkenler için iki boyutlu kare örgü RVB durumunu açıklamıştır [33]. RVB teorisinin temel fikri, kuvvetli elektron-elektron bağlılığına dayanmakta olup çiftlenim mekanizmasının asıl kökeni manyetik bir mekanizmaya bağlıdır ve BCS teorisi ile uyumlu değildir.

RVB modelinde tek elektron spinleri örgü noktalarında bulunmaktadır ve bu elektron spinleri birbirleri ile etkileşerek antiferromagnetik bir düzenleme oluşturmaktadırlar. Örgü noktalarına yerleşmiş olan, komşu elektronlar arasında net bir çekim etkileşmesi meydana gelmektedir. İki elektron arasındaki etkileşimden dolayı, elektron çiftleri net sıfır spine sahip olacağından boson tipi bir şekillenim oluştururlar. Eğer bu örgüye bir alıcı iyon yerleştirilirse holler lokalize elektron çiftleri ağında ortaya çıkacaktır [22]. Yani Cooper çiftleri örgü noktalarında lokalize olacaklardır ve bundan dolayı süperiletkenlik durumu ortaya çıkacaktır.

RVB durumu, $E_g = 2\Delta$ enerji aralıklı nötral solitonların Cooper çiftlerinin bir boson yoğunluğu olarak da düşünülebilir. Burada E_g , bir bağı kırmak için gerekli olan enerjidir. Soliton tek bir dalgadır ki etkileşimlerde bile şeklini koruma özelliğine sahiptir [20]. RVB durumu için $E_g/k \cdot T_c$ oranı hesaplandığında, BCS teorisi gereği hesaplanan değerden ($E_g/k \cdot T_c = 3.53$) daha küçük bir değere sahip olduğu görülmektedir.

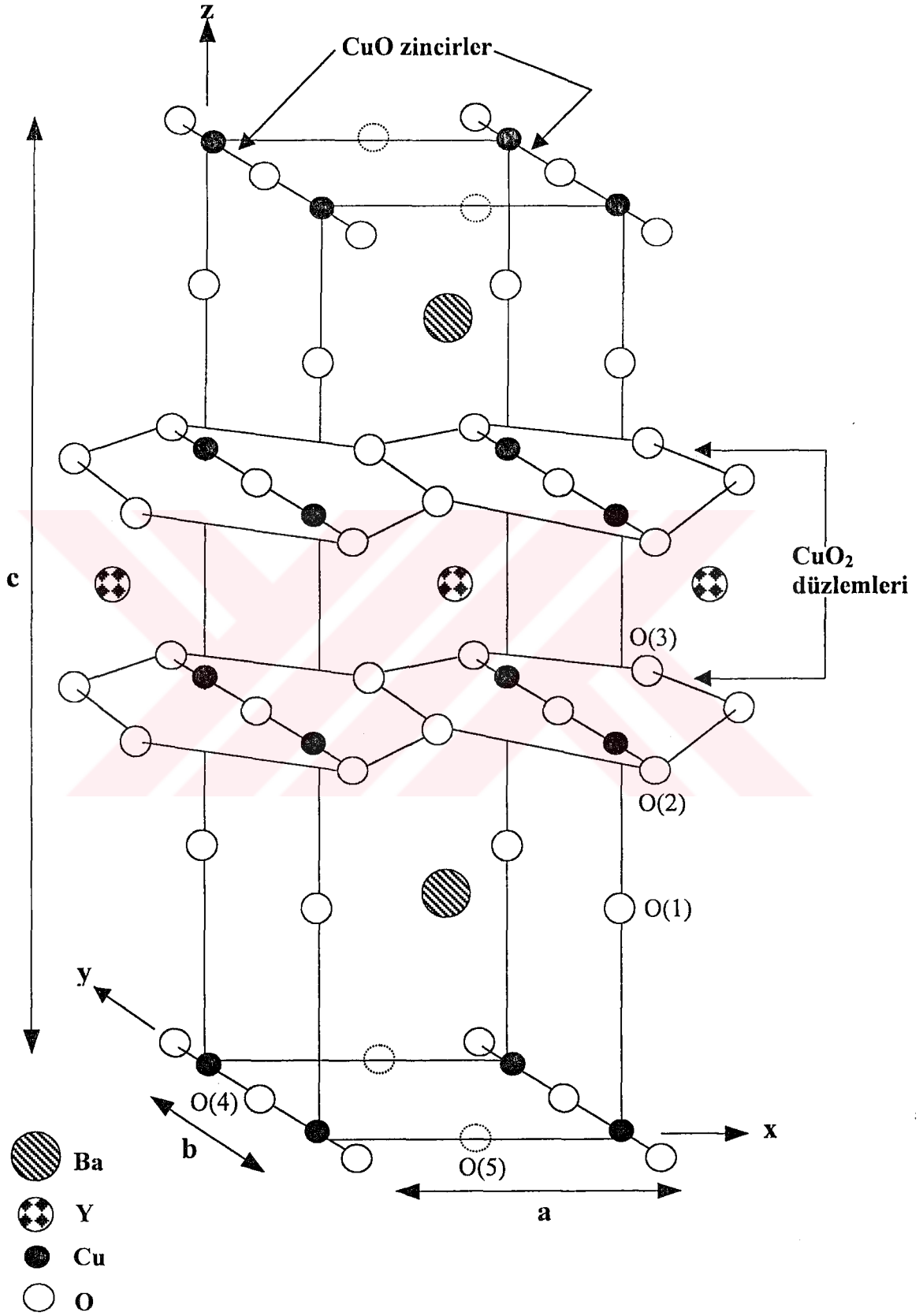
4. YBaCuO YÜKSEK SICAKLIK SÜPERİLETKENLERİ VE POWDER IN TUBE (PIT) METODU

4.1. $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-8}$ Bileşiğinin Kristal Yapısı

$Y_1Ba_2Cu_3O_{7-8}$ süperiletken bileşiği ilk olarak Wu ve arkadaşları tarafından bulunmuştur [15]. YBaCuO bileşiği ile yapılan ilk çalışmalarda prototip birim hücresi içerisinde 9 tane oksijen atomu bulundurmasından dolayı, kimyasal formül olarak $Y_1Ba_2Cu_3O_{9-8}$ ifadesi kullanılmaktaydı. Daha sonraki yapılmış olan çalışmalarda, birim hücresi içerisinde 14 atom bulunan YBaCuO bileşiğinin 8 oksijen atomu içerdiği görülmüş ve $Y_1Ba_2Cu_3O_{8-8}$ ifadesi yaygın bir şekilde kullanılmaya başlanmıştır. Yapı üzerinde yapılmış olan ayrıntılı çalışmalarda bir oksijen atomunun bulunduğu alanın boş olduğu görülmüş ve YBaCuO bileşiği için en uygun kimyasal formül ifadesinin $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-8}$ olduğu belirlenmiştir [20].

YBaCuO bileşiğinin ve diğer yüksek sıcaklık süperiletkenlerinin önemli kristalografik özelliği, bu bileşiklerin katmanlı bir yapıya sahip olmasıdır. $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-8}$ bileşiğinin kristal yapısı Şekil 4.1.' de gösterilmiştir. Bu yapıda Cu ve O atomlarının CuO_2 biçiminde meydana getirmiş oldukları düzlemler bulunmaktadır [34]. Süperiletkenlik, hemen hemen tümüyle iki-boyutlu CuO_2 düzlemlerinde gerçekleşmektedir. Kritik sıcaklık (T_c) değeri 50 Kelvin üzerinde olan benzer süperiletkenlerinde CuO_2 veya NiO_2 düzlemleri içerdiği görülmektedir. $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-8}$ bileşiğinde CuO_2 düzlemleri Yttrium atomlarının her iki tarafına yerleşmişlerdir. $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-8}$ bileşiğinde bulunan Cu atomlarının iki rolü bulunmaktadır. Bunlardan CuO_2 düzlemlerinde bulunan Cu atomu, düzlemler arasındaki iletkenlikte kritik rol oynamaktadır. Bununla beraber CuO zincirinde bulunan Cu atomu ise CuO_2 düzlemlerindeki yük miktarını ve kritik sıcaklık (T_c) değerini kontrol etmektedir.

$Y_1Ba_2Cu_3O_{7-8}$ bileşiğinin normal durumdaki elektrik direnci oldukça anizotropdur. $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-8}$ bileşiği içerisinde akım z eksen yönünde akarken direnç çok yüksek, bunun yanında akım x-y düzleminde akarken direnç çok daha azdır. Bu durum, normal olarak iletimin baskın biçimde CuO_2 düzlemlerindeki taşıyıcılardan kaynaklandığını göstermektedir.



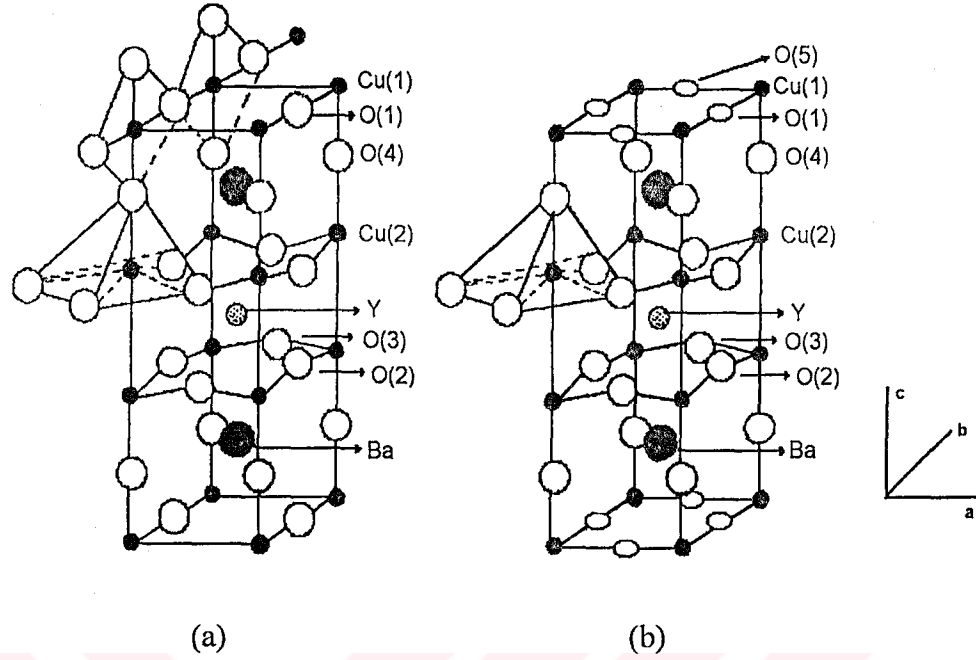
Şekil 4.1. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ bileşiğinin kristal yapısı.

X-ışınları ve nötron kırınım çalışmaları, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ süperiletken bileşiğinin oksijen stokiyometresine göre ortorombik veya tetragonal olmak üzere iki farklı kristal simetrisine sahip olduğunu göstermiştir. Yapılmış olan çalışmalarda $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ süperiletken bileşiğinde bulunan oksijen miktarının 6 ile 7 arasında değiştiği gözlenmiştir [20,35]. Kristal yapı içerisinde bulunan oksijen miktarı 6.5 değerinin altında bulunduğunda yapı tetragonal faza geçmektedir ki bu fazda yapı süperiletken özellik göstermemektedir. Oksijen miktarı 7 değerine yaklaştığında kristal yapı ortorombik simetriye sahip olmaktadır ve bu fazda 90 Kelvin de süperiletkenlik geçişi gözlenmektedir. Oksijen miktarı 6.5 değerinde olduğunda ise 60 Kelvin de süperiletkenlik geçişi gözlenmektedir.

Bilindiği üzere ortorombik faz, süperiletken özellik göstermektedir. Bununla beraber ortorombik faz ile ilgili yapılmış olan çalışmalarda elde edilmiş olan bazı istisna durumlar bulunmaktadır.

- 1) Bakır zinciri düzlemlerine Galyum katkılanması, 81 Kelvin gibi yüksek bir T_c değerinde bile ortorombik-tetragonal faz geçişine neden olmaktadır [36].
- 2) Bir oksijen atomuyla sülfürün yerdeğiştirmesi, geçiş sıcaklığında küçük bir değişmeye (92 Kelvinden 85 Kelvine düşüş) neden olmakla birlikte aynı ortorombik-tetragonal faz geçişini vermektedir.
- 3) Bir oksijen atomuyla iki flor (Fluorine) atomunun yerdeğiştirmesi sonucu oluşan $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6\text{F}_2$ bileşiği, yüksek T_c değerli tetragonal bir yapıya sahiptir [37].

Tetragonal birim hücre ile ortorombik birim hücre arasındaki farkın, Şekil 4.2.' de gösterildiği üzere süperiletken yapı içerisindeki oksijen konumlarındaki değişmeden kaynaklanmaktadır. Buna göre, ortorombik yapıda Şekil 4.2.a' da görülen O(5) konumunun tamamen boş olduğu ve O(1) konumunun ise tamamen veya kısmen dolu olduğu, tetragonal yapıda ise oksijen konumlarının eşit doldurma olasılıklarına sahip olduğu belirtilmiştir [38,39]. Şekil 4.2.a' da görüleceği gibi bakır atomları Cu(1) ve Cu(2) olmak üzere iki farklı konuma sahiptir. Cu(1) atomu, O(4) ve O(1) konumlarındaki oksijen atomlarıyla birim hücrenin alt ve üst kısımlarında meydana getirdikleri kare düzlemsel yapının köşelerinde yerleşmiştir. Cu(1) ve O(1) atomları ortorombik yapıda görülen b-örgü parametresi boyunca uzanan zincir yapıyı oluşturmaktadır. Ortorombik fazda görülen bu zincir yapı tetragonal fazda gözlenmemektedir.



Şekil 4.2. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ bileşiğinin, a) Ortorombik b) Tetragonal yapısı [35].

Ortorombik yapıdaki $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ bileşiğine ait birim hücre boyutları, belirtilen bazı δ değerleri için Tablo 4.1.' de gösterildiği gibidir [20]. Tetragonal yapıdaki $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ bileşiğine ait birim hücre boyutları $a=3.9018\text{\AA}$ ve $c=11.9403\text{\AA}$ dur [40].

Tablo 4.1. Ortorombik yapıdaki $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ süperiletken bileşiğinin birim hücre boyutları [20].

δ	$a(\text{\AA})$	$b(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$
0.62	3.85	3.86	11.78
0.57	3.85	3.87	11.77
0.47	3.84	3.88	11.75
0.28	3.8237	3.8874	11.6570
0.19	3.8231	3.8864	11.6807
0.15	3.8282	3.8897	11.6944
0.10	3.9195	3.9195	11.8431

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ bileşiği içerisinde bulunan Cu(2) atomu 4 oksijen atomu ile çevrelenmiştir. Bunlardan ikisi O(2), diğer ikisi de O(3) olmak üzere 4 oksijen atomu ile kare düzlemsel bir yapıdadır. Yapıda bulunan Yttrium atomu, Cu-O düzlemlerinin arasında $(1/2, 1/2, 1/2)$ konumunda bulunmakta olup, iki Baryum atomu 4 oksijen atomu ile kare düzlemsel bir yapı göstermektedir. Cu-O düzlemleri, a-b düzlemine göre

bir açı yapmaktadır. Bunun nedeni, baryum atomunun yitrium atomuna göre daha büyük iyonik yarıçapa sahip olması ve CuO düzlemlerini yitrium atomuna doğru itmesidir.

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ bileşiği içerisindeki oksijen miktarı 6.5 olduğunda b-ekseni boyunca Cu-O zincirleri oluşmaya başlamakta ve yaklaşık 60 Kelvin de süperiletken özellik göstermektedir. Bununla beraber yapı içerisindeki oksijen miktarı 6.5 olduğunda tam bir zincir yapı oluşmamakta, kısa erişimli oksijen boşluk düzeni oluşmaktadır. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ bileşiğinde ortalama bakır değeri $+2.3$ olmaktadır. Bununla beraber Cu-O düzlemlerinde Cu atomu $+2$ değerlikte, ortorombik yapıda Cu-O zincirlerinde $+3$ ve $+1$ değerliklerinde, tetragonal yapıda ise Cu atomu $+1.67$ değerliğine sahip olmaktadır.

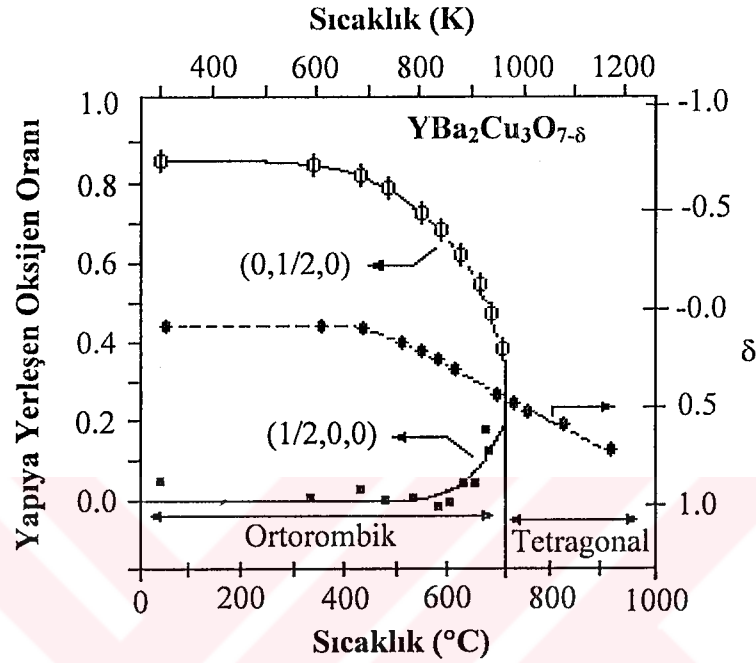
4.2. Faz Geçişi

YBaCuO bileşiği yüksek sıcaklıklarda tetragonal faz'a sahiptir ve yaklaşık 700°C sıcaklıkta ikinci bir faz geçişine sahip olmakla birlikte, bu sıcaklığın altındaki sıcaklıklarda ortorombik faz'a sahiptir [41,42,43].

Numunenin oda sıcaklığında soğutulması, Şekil 4.2.b' de gösterildiği üzere tetragonal fazın ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Yüksek sıcaklık fazında temel düzlem ($z=0$) üzerindeki oksijen atomları düzensiz olmasına karşın, düşük sıcaklıklarda bu oksijen atomları düzenli zincir yapılar oluşturmaktadırlar.

Temel düzlem içindeki $((0,1/2,0)$ ve $(1/2,0,0)$ düzlemleri) yapıya yerleşen oksijen atomları oranının, oksijen ortamında hazırlanmış numunenin ısıtma sıcaklığı fonksiyonuna bağlılığı Şekil 4.3'de gösterildiği gibidir [39]. Ortorombik bölge içindeki merkez eğri, a ve b eksenlerindeki oksijen atomlarının ayrımsal yerleşim oranını belirtmektedir. Aynı zamanda bu eğri $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ formül ifadesindeki δ ' nın değerinde belirtmektedir. Şekil 4.3' de belirtilen oksijen atomlarının eksenlere yerleşim oranını gösteren eğriler, farklı oksijen basınçlarındaki ısıtma işlem için elde edilmiştir. Kesikli çizgilerle belirtilmiş olan grafik iki düzlemdeki ortalama oksijen yerleşimini göstermektedir. YBaCuO bileşiğinin süperiletkenlik geçişindeki ortorombik şekil bozukluğunda belirlenmiş olan anormallik anizotropik çiftlenime bir kanıt olarak yorumlanmıştır [44].

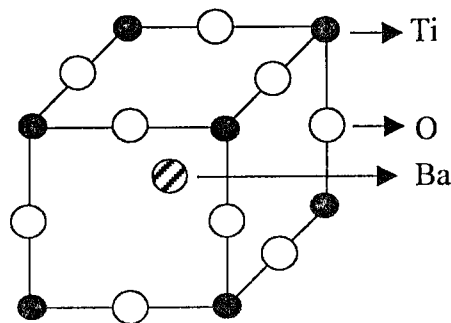
YBaCuO bileşiğinin ortorombik 123 fazı süperiletken yapıyı meydana getirmektedir. Tetragonal faz, geçiş fazı üzerinden soğutma işlemi ile oda sıcaklığında elde edilebilir ve bu faz yarıiletken olur.



Şekil 4.3. (0,1/2,0) ve (1/2,0,0) düzlemlerinde yapıya yerleşen oksijen atomları oranını ve oksijen içeriğini belirten δ parametresinin sıcaklığa bağlı grafiği. Kesikli çizgilerle belirtilmiş olan grafik iki düzlemdeki ortalama yerleşimi göstermektedir [20].

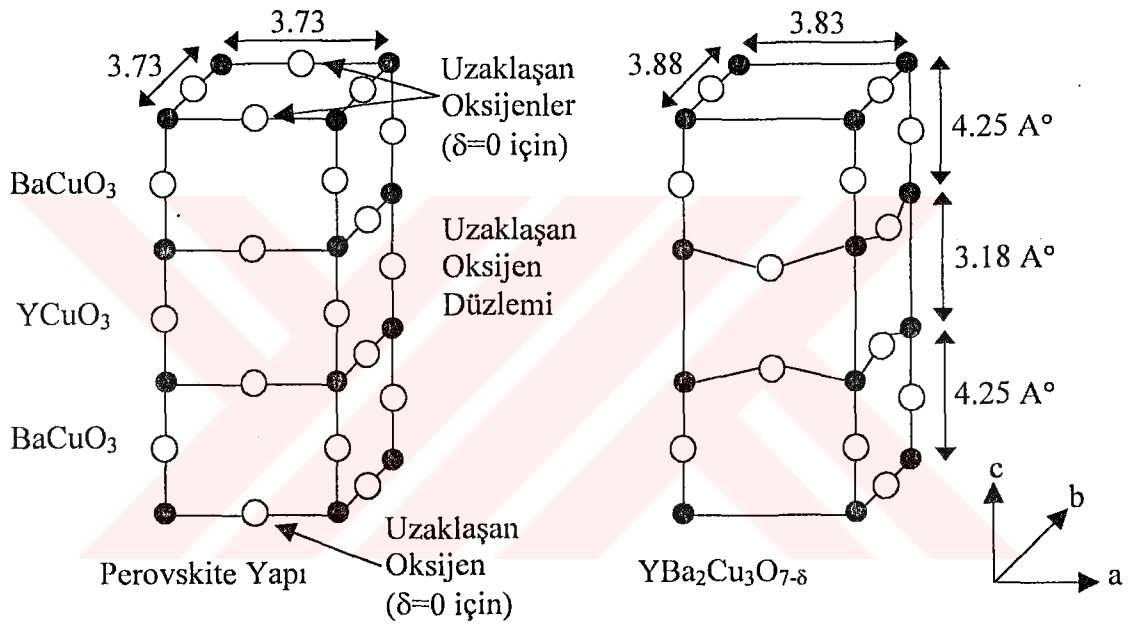
4.3. YBaCuO Yapının Oluşumu

YBaCuO tetragonal yapısı Şekil 4.4' de gösterilen üç prototip fcc oksijen birim hücre modelinden türetilerek elde edilebilir. Bu tetragonal yapı, prototip birim hücrelerin z-ekseni veya c-ekseni yönünde üst üste dizilmesiyle oluşmaktadır.



Şekil 4.4. Perovskite birim hücre. Titanyum atomu köşelerde, oksijen atomları kenarların orta noktalarında ve barium atomu kübik yapının merkezinde bulunmaktadır.

Şekil 4.5' de gösterilmiş olan YBaCuO bileşiğinin tetragonal birim hücresinin oluşumu, ortadaki kübik birim hücre içerisindeki baryum atomunun yitrium atomuyla yerdeğiştirmesi ve ortada bulunan kübik birim hücrenin kenar orta noktalarındaki oksijen atomlarının yapıdan uzaklaşması sonucu meydana gelmektedir. Bu değişim sonucunda, yapıdan uzaklaşan oksijenlerin ilk konumlarının boş kalmasından dolayı meydana gelen yapıdaki kısalma ve yitrium atomunun diğer atomlara oranla daha küçük iyonik yarıçapa sahip olmasından dolayı, orta noktada bulunan merkez kübik birim hücre c-ekseni boyunca sıkışarak kısalır ve şekil bozukluğuna uğrar.



Şekil 4.5. 3 tane BaCuO₃ perovskite birim hücresinin üst üste yerleştirilmesi ile meydana getirilmiş olan YBaCuO birim hücresi [20].

4.4. Diğer Yüksek Sıcaklık Süperiletken Sistemlerin Yapıları

1987 yılında Mitchell ve arkadaşlarının BiSrCuO süperiletken sistemini keşfetmelerinin ardından 1988 yılında Maeda ve arkadaşları sisteme Ca ekleyerek Bi-Sr-Ca-Cu-O (BSCCO) sistemlerinde süperiletkenliği keşfetmişlerdir [45]. Maeda ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmalar sonucunda BSCCO sisteminin geçiş sıcaklığını 85K' den 110K' e yükseltmeyi başardılar ve sistemin genel formülünü Bi₂Sr₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+y} olarak tanımladılar. Bi-Sr-Ca-Cu-O sistemlerinde üç süperiletken faz bulunmakla beraber yapıdaki bu üç fazın n sayısına bağlı olduğu bilinmektedir. Burada

n' yi belirleyen, yapı içerisindeki CuO düzlemlerinin sayısıdır. Artan Cu-O tabakalarının sayısı, yapının kritik sıcaklık değerini önemli ölçüde artırmaktadır. $n=1$ için 20K kritik sıcaklığa ve bir CuO düzlemine sahip $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_n\text{O}_{6+y}$ (2201) düşük sıcaklık fazı, $n=2$ için 80K kritik sıcaklığa ve iki CuO düzlemine sahip $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_n\text{O}_{8+y}$ (2212) yüksek sıcaklık fazı, $n=3$ için 110K kritik sıcaklığa ve üç CuO düzlemine sahip $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ (2223) yüksek sıcaklık fazları elde edilmiştir [46].

BSCCO süperiletken sistemlerinin keşfinden sonra, Shang ve Hermann tarafından yapılan çalışmalar sonucu Tl-Ba-Ca-Cu-O süperiletken sistemi keşfedilmiştir [47]. Daha sonraki yapılan çalışmalar sonucunda Tl-Ba-Ca-Cu-O süperiletken sisteminin geçiş sıcaklığı 125K olarak gözlenmiştir [48]. $\text{Tl}_m\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+y}$ genel formülüne ile verilen Tl-Ba-Ca-Cu-O sistemi, $\text{TlBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+3+y}$ ($m=1$) ve $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+y}$ ($m=2$) olmak üzere iki ana grupta toplanmaktadır. Bunlardan tek Tl tabakası içeren $\text{TlBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+3+y}$ sistemi için $n=1,2,3,4,5$ fazları, iki Tl tabakası içeren $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+y}$ sistemi için ise $n=1,2,3$ fazları elde edilmiştir [49]. $\text{TlBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+3+y}$ sistemi içerisindeki fazların kritik değerleri; $n=1$ için süperiletken özellik göstermemekte, $n=2$ için 90K, $n=3$ için 110K, $n=4$ için 112K ve $n=5$ için 115K olarak bulunmuştur. $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+y}$ içerisindeki fazlar için kritik sıcaklık değerleri ise; $n=1$ için 10K, $n=2$ için 80K ve $n=3$ için 125K dir.

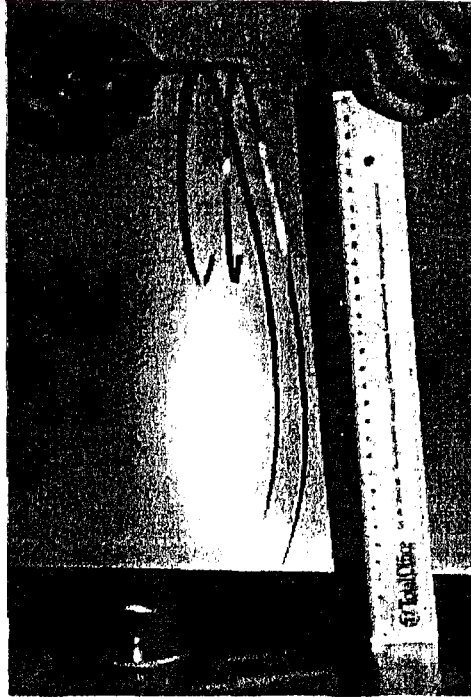
Civa içeren ilk süperiletkenler S.N. Putlin ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmalar sonucunda 94K kritik sıcaklığa sahip $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ bileşiğini keşfetmeleriyle ortaya çıkmıştır [50]. Daha sonra A. Schilling ve arkadaşları Hg-Ba-Cu-O sistemine Ca ilave ederek $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$ genel formülüne sahip bileşikler hazırlayarak $n=1,2,3$ olmak üzere üç farklı fazın olduğunu göstermişlerdir [51]. Bu fazlardan $n=1$ için kritik sıcaklık 64K ve yapı içerisinde bir CuO düzlemi bulunduğu, $n=2$ için kritik sıcaklık 128K ve yapıda iki CuO düzlemi bulunduğu, $n=3$ için kritik sıcaklık 135K ve yapıda üç CuO düzlemi bulunduğu gözlenmiştir. Bi ve Tl' lu süperiletken sistemlerine benzer olarak Hg' lı süperiletken sistemlerinde de artan Cu-O düzlemi ile kritik sıcaklık değeri artmaktadır.

4.5. Powder In Tube (PIT) Metodu

1986'da yüksek sıcaklık süperiletkenlerin (HTS) keşfinden sonra, değişik süperiletken sistemler ve değişik numune hazırlama yöntemleri kullanılarak süperiletkenliğin geliştirilmesi için yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Özellikle

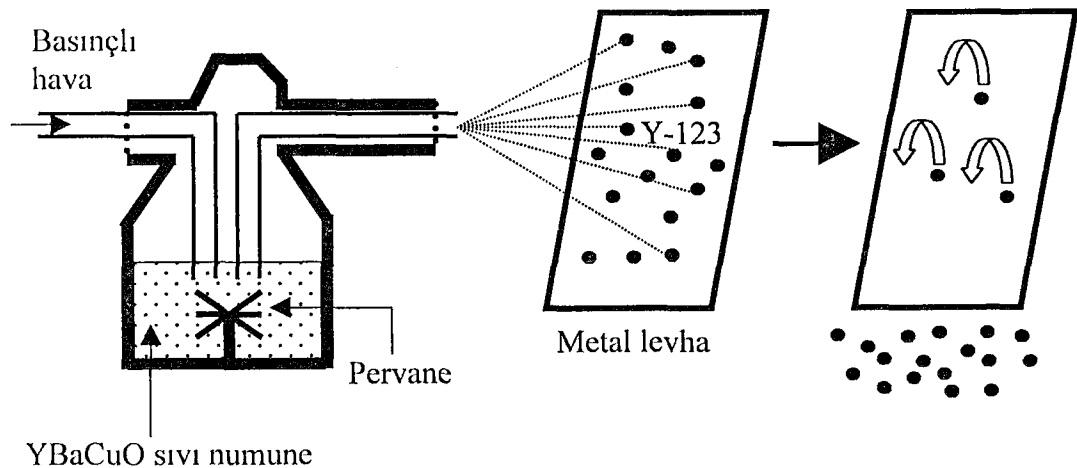
süperiletkenlerin teknolojik uygulamasında büyük öneme sahip akım yoğunluğunun artırılması için farklı yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemlerden bir tanesi de halen günümüzde kullanılan PITM (Powder-in-tube method) metodudur. Bu metod; özellikle süperiletken kablo, şerit, ince tel, kalın film v.b gibi malzeme üretimi için büyük kolaylık sağlar. Ayrıca bu metod kullanılarak hazırlanmış numunelerin süperiletken özelliklerinde de olumlu yönde etkilendiği bir çok araştırmacı tarafından gözlenmiş ve teknolojiye kullanılmaya başlanmıştır. Bu metodun en büyük avantajı, kaplama kusurları nedeniyle meydana gelebilecek olan kusurların ortadan kaldırılabileceği gibi yüksek kritik akım yoğunluğu taşıma kabiliyetine sahip numunelerin geliştirilebilmesine imkan sağlamasıdır.

Son yıllarda yapılmış olan çalışmalar sonucunda, M.Muhammed (Department of İnorganic Chemistry at KTH) ve Dr.Balachandran (Argonne National Labs, USA) [52] Şekil 4.6’ da görüldüğü üzere Y-123 ve Y-124 kompozisyonlarına ait 1 metre uzunluğunda süperiletken şerit üretimini başarılı bir şekilde gerçekleştirmişlerdir. Y-124 kompozisyonuna herhangi bir yüksek dış basınç uygulanmaksızın “solid state mixing method” kullanılarak hazırlanması yanında çökeltme yöntemiyle de başarılı bir şekilde hazırlanmıştır. Y-123 ve Y-124 kompozisyonlarına PITM yöntemi uygulandığında süperiletken örneğin kritik akım yoğunluğunun (J_c) arttığı gözlenmiştir.



Şekil 4.6. Üretimi tamamlanmış Y-123 süperiletken şerit [52].

Yüzey üzerine püskürtülmüş olan numune, kurutma işlemi tamamlandıktan sonra yüzey üzerinden alınarak gümüş tüp içerisine yerleştirilir. Gümüş tüp içerisindeki numunceye gerekli mekanik ve ısıtma işlem adımları uygulanarak süperiletken kablo, şerit veya tel numune elde edilir. İkinci yöntem, süperiletken toz numunedeki istenilen faz oranlarının ve küçük tanecik boyutunun elde edilmesinde etkili bir yöntemdir. Yani bu yöntem ile, yüzey üzerine püskürtülmüş olan toz numunenin tek bir faz'a sahip olması sağlanır. Böylelikle yapı içerisindeki istenmeyen faz oranlarının ortadan kaldırılması sağlanmış olur. Püskürtme yöntemi ile homojen toz numune hazırlama düzeneği Şekil 4.7' de gösterildiği gibidir.



Şekil 4.7. Püskürtme yöntemi ile toz numune hazırlama düzeneği.

İkinci yöntem kullanılarak PITM metodu ile hazırlanmış süperiletken numunelerin, birinci yöntem kullanılarak PITM metodu ile hazırlanmış olan

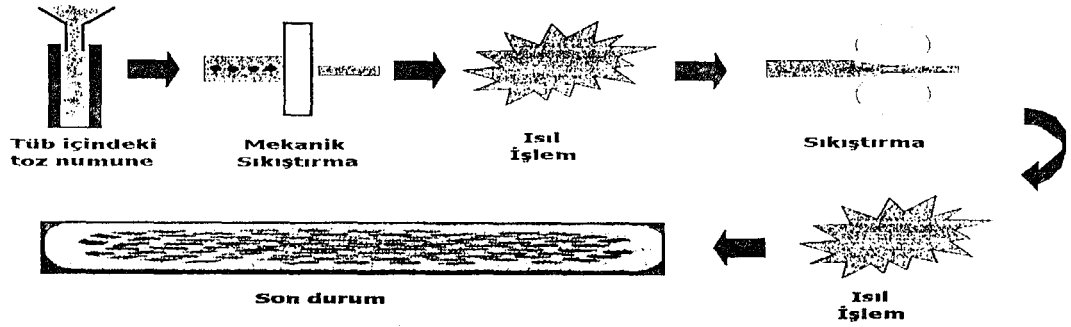
süperiletken numunelere oranla daha yüksek kritik akım yoğunluğuna sahip olduğu görülmüştür.

Genel olarak toz biçiminde hazırlanmış olan süperiletken numunelerin süperiletkenlik özelliklerinin ölçümü ve tayini oldukça zordur. Bu ölçümlerin alınabilmesi için yaygın olarak kullanılan yöntemlerden biri de Powder-In-Tube (PITM) metodudur. Bu metod ile hazırlanmış olan süperiletken numunelerin, toz biçiminde hazırlanmış olan numunelere oranla süperiletkenlik özelliklerinin ölçümü daha sağlıklı ve kolaydır. Ayrıca PITM metodu ile, süperiletken numune yapımı için kullanılan süperiletken toz numune oranı minimuma indirilir.

PITM metodu gümüş (Ag) ile kaplanmış multifilamentary süperiletken numunelerin üretimi için kullanılır. Bu metod $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ (Bi_{2212}) / Ag tip süperiletkenlerin üretiminde başarılı bir şekilde uygulanmaktadır [54]. PITM metodu ile üretimi yapılmak istenilen süperiletken numuneler amaca yönelik olarak hava, saf oksijen veya istenilen bir gaz ortamında mekanik ve ısı işlemlere tabi tutulur. Yapılan çalışmalar sonucunda oksijen ortamında üretilmiş olan süperiletken numunelerin diğer ortamlarda üretimi yapılmış olan süperiletken numunelere oranla daha yüksek kritik akım yoğunluğu taşıma kabiliyetine sahip olduğu görülmüştür. PITM metodu Şekil 4.8' de gösterildiği üzere 4 temel basamaktan oluşmaktadır.

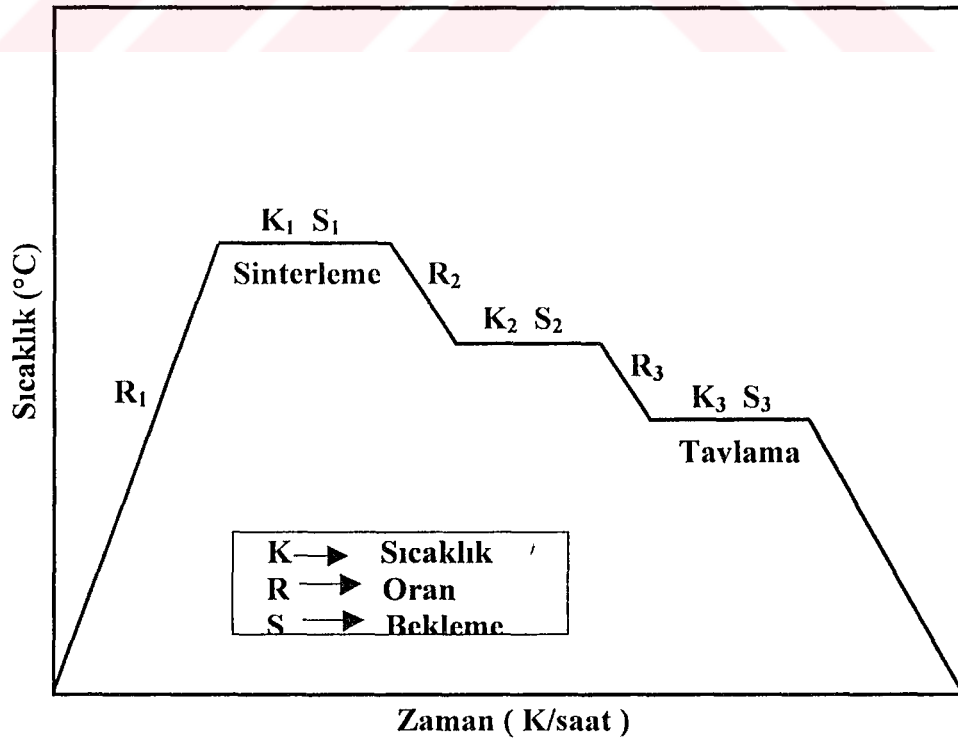
- 1) Üretimi yapılacak olan süperiletken kompozisyon hazırlanarak küçük parçacık boyutuna sahip olacak şekilde öğütülerek toz haline getirilir.
- 2) Homojen olarak hazırlanmış olan toz numune gümüş tüp içerisine yerleştirilir ve amaca uygun olarak mekanik işlem (presleme, burma, bükme v.b gibi) uygulanır.
- 3) Mekanik işlem uygulanmış olan tüp içerisindeki toz numuneye amaca uygun olarak ısı işlem uygulanır.
- 4) Son aşama olarak tekrar numuneye mekanik ve ısı işlem adımları uygulanarak süperiletkenlik ölçümlerinin alınabilmesi için hazır duruma getirilir.

Genel olarak üretimi yapılan süperiletken numunelerde (özellikle toz numunelerde), üretim esnasında meydana gelebilecek olan kırıklar, çatlaklar ve kaplama kusurları nedeni ile meydana gelebilecek olan hatalar PITM metodu ile ortadan kaldırılabilmektedir.



Şekil 4.8. Powder In Tube metodunun şematik gösterimi.

Powder In Tube metodunda yaygın olarak kullanılan ısıtım adımları Şekil-4.9’ da, bu metod içerisinde kullanılan ısıtım adımlarına ait ısıtım değişkenleri ise Tablo 4.2’ de gösterildiği gibidir [53].



Şekil 4.9. PITM metodu ısıtım işlem şeması [53].

Şekil 4.9. da Powder In Tube metodu ısıtım işlem şemasında belirtildiği üzere, numuneye uygulanan ısıtım adımlarında dikkat edilmesi gereken 2 önemli nokta vardır. Bunlar numuneye uygulanan sinterleme ve tavlama sıcaklığıdır. Numunenin daha kararlı bir yapıya ulaşabilmesi için ilk basamak olan sinterleme işleminde yüksek sıcaklık, son basamak olan tavlama işleminde ise düşük sıcaklık uygulanmalıdır. Uygulanan ısıtım adımlarında numunenin kimyasal ve fiziksel özellikleride göz önünde bulundurularak erime sıcaklığına yakın ama numunenin karakteristik özelliklerini bozmayan uygun bir sıcaklıkta çalışılması gerekir.

Tablo 4.2. Powder In Tube metodunda kullanılan ısıtım işlem değişkenleri.

DEĞİŞKEN	ORAN	BİRİM
R_1	100	K/saat
K_1	920	°C
S_1	10-60	saat
R_2	200	K/saat
K_2	700	°C
S_2	1	saat
R_3	30-100	K/saat
K_3	375-440	°C
S_3	10-60	saat
R_4	100	K/saat

4.6. YBaCuO Süperiletken Numunelerin Powder In Tube Metodu İle Sentezi

Yüksek sıcaklık süperiletkenlerin (HTS) pratik uygulama alanlarındaki zorluklar, süperiletken seramik tel ve kabloların geliştirilmesiyle önemli ölçüde azaltılmıştır. Son yıllarda yapılmış olan çalışmalar sonucunda, birçok uygulama alanında kullanılan süperiletken kablolar PITM metodu ile başarılı bir şekilde üretilmiştir [2,55,56].

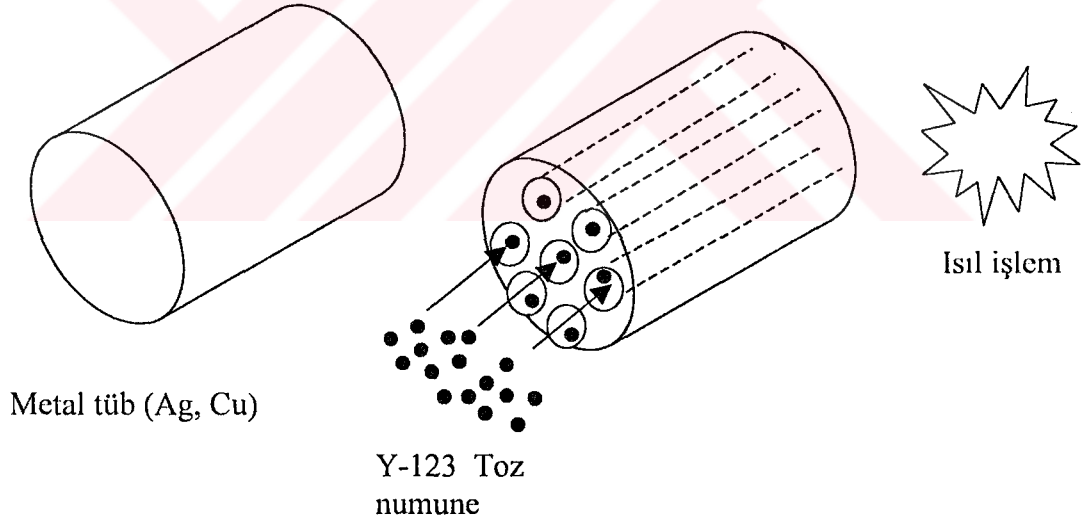
Yapılmış olan çalışmalarda maksimum kritik akım yoğunluğu sıfır manyetik alanda multifilamentary Bizmut temelli seramik süperiletkenler için $5 \times 10^4 \text{ A.cm}^{-2}$

olarak tesbit edilmiştir. Yttrium temelli seramik süperiletken kablolar, Bismut temelli süperiletken kablolarla oranla daha düşük kritik akım yoğunluğu değerine sahip olmasına karşın, ticari uygulama alanlarında mekanik özelliklerinin güçlü olması yönüyle tercih edilmektedir [57].

Son dönemlerde yapılmış olan çalışmalarda hava ortamında 920 °C'de 72 saat ısıtılma tabi tutulmuş olan Y-123 kompozisyonuna ait kritik sıcaklık değeri $T_c=85$ Kelvin, 850 °C' de 100-120 saat ısıtılma tabi tutulmuş olan Bi-2223 kompozisyonuna ait kritik sıcaklık değeri $T_c=105$ Kelvin olarak tesbit edilmiştir [53].

Yttrium Bazlı iletkenlerde kanal sistemli kablo üretmek mümkündür. Bu işlem 2 farklı yöntem kullanılarak gerçekleştirilebilir.

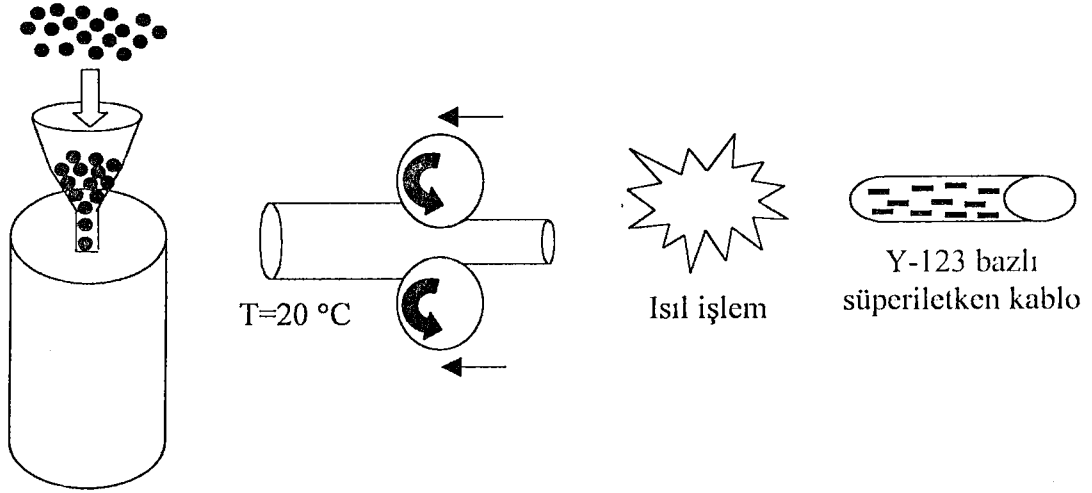
- 1) Kullanılan iletkende, Şekil 4.10' da görüldüğü üzere metal tüb (Ag, Cu) içerisinde mekanik olarak kanal yapısının oluşturulması ve bu kanallara yüksek akım taşıma kabiliyetine sahip Y-123 toz numunenin yerleştirilmesi yöntemi kullanılarak kablo hazırlanır.



Şekil 4.10. Kanal yöntemi ile Y-123 bazlı süperiletken kablo hazırlama.

- 2) İkinci yöntemde ise Şekil 4.11' de görüldüğü gibi pürüzsüz bir metal tüb iç yüzey duvarı üzerine Y-123 toz numunenin yerleştirilmesi veya püskürtülmesinden sonra mekanik ve ısıtılma işlemlerin uygulanması yöntemi ile süperiletken kablo hazırlanır.

Y-123 toz numune



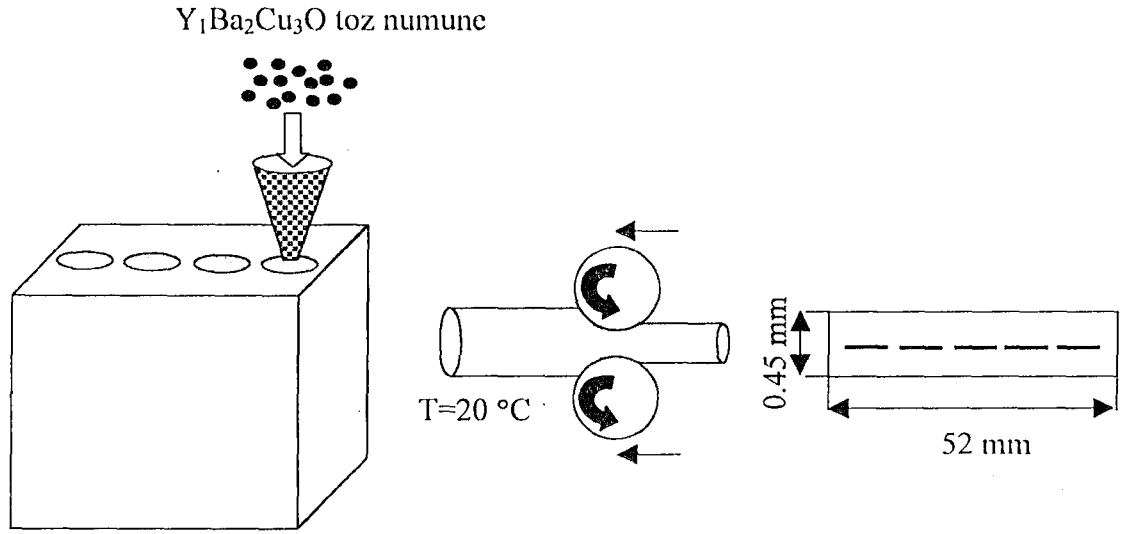
Şekil 4.11. Powder In Tube yöntemi ile Y-123 bazlı süperiletken kablo hazırlama.

Y-123 fazı kullanılarak Şekil 4.10 ve Şekil 4.11’ de belirtilen süperiletken kablo hazırlama yöntemleri haricinde esnek ve yüksek akım taşıma yoğunluğuna sahip kablo hazırlamak için kullanılan diğer bir yöntem de, dikdörtgen metal çubuk (Ag, Cu) kullanılarak istenilen örneklerin hazırlanmasıdır.

Bu yöntemde süperiletken toz numunelerin dikdörtgen metal çubuk içrisine yerleştirilebilmesi için metal çubuk üzerinde paralel 4 tane kanal açılır. Daha sonra süperiletken toz numune (Y-123) kanallara boşaltılır ve metal bir plaka ile üst yüzeyi kapatılır. Bir sonraki aşamada ise süperiletken toz numune ile kanalları doldurulmuş olan dikdörtgen metal çubuk oda sıcaklığında presleme işlemi ile ortalama çapı 0.45 mm ve uzunluğu 52 mm olacak şekilde yuvarlatılır. Şekil 4.12’ de görüleceği üzere bu yöntemde hazırlanmış olan örneğe herhangi bir ısıtım işlemi uygulanmamaktadır.

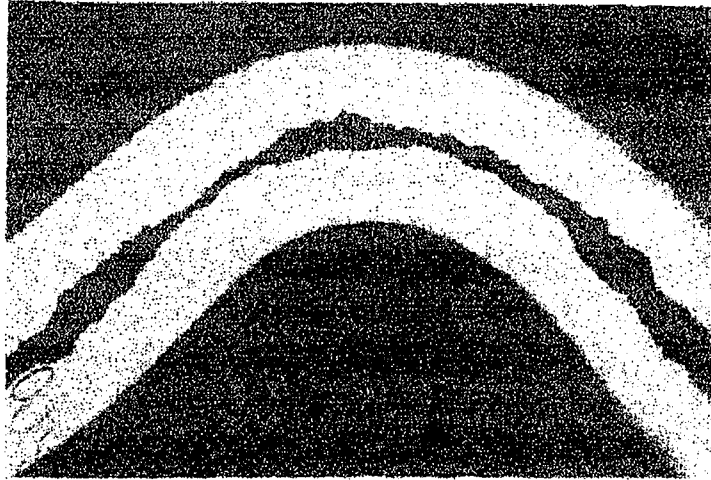
Y-123 seramik süperiletken kablo üretimi esnasında dikkat edilmesi gereken önemli noktalardan birtanesi de kaplama olarak kullanılan tüp malzemenin (Ag, Cu) süperiletken toz numune ile birleştirilmesi işlemidir.

Süperiletken toz numunenin kaplama için kullanılan tübün iç yüzeyine sağlam ve homojen bir şekilde tutturulabilmesi için hazırlanmış olan örneğe elektrik arkı uygulanır. Birleştirme için kullanılan elektrik akımı 80 Amper düzeyinde ve ortalama hızı 2 m/dakika olmalıdır [58].



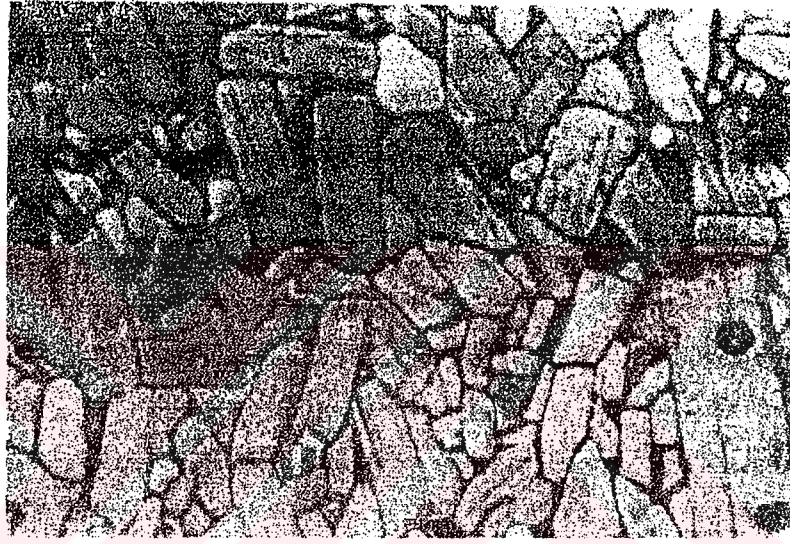
Şekil 4.12. Dikdörtgen metal çubuk kullanılarak Y-123 süperiletken kablo hazırlama yöntemi [58].

Powder In Tube metodu ile hazırlanmış Y-123 fazlı süperiletkenlerde tek bir süperiletken seramik çekirdeği Şekil 4.13’ de görüleceği üzere maksimum kalınlığı 30-40 μm olan mercek şeklinde bir yapıya sahiptir.



Şekil 4.13. Powder In Tube metodu ile hazırlanmış Y-123 fazlı süperiletkenin kesitinin optik fotoğrafı [58].

Şekil 4.13' de görüleceği üzere Y-123 süperiletken seramik örneğin farklı bölgelerinde kalınlığı değişmektedir. Bu düzensizliği yok etmek için hazırlanmış olan örneğin farklı sıcaklıklarda ısıtılmasına tabi tutulması gerekmektedir. Yapılan çalışmalarda kaplama malzemesi olarak kullanılan gümüş veya bakır ile süperiletken toz numune arasında ısıtılma aşaması boyunca herhangi bir kimyasal tepkime olmadığı görülmüştür. Isıtılmasına tabi tutulmuş olan Y-123 seramik süperiletkenin mikroyapısı Şekil 4.14' de görüleceği üzere sürekli ve düzenli dikdörtgen tane yapısına dönüşmektedir.



Şekil 4.14. Taramalı elektron mikroskobu kullanılarak fotoğrafı çekilmiş Y-123 süperiletken örneğin mikroyapısı [58].

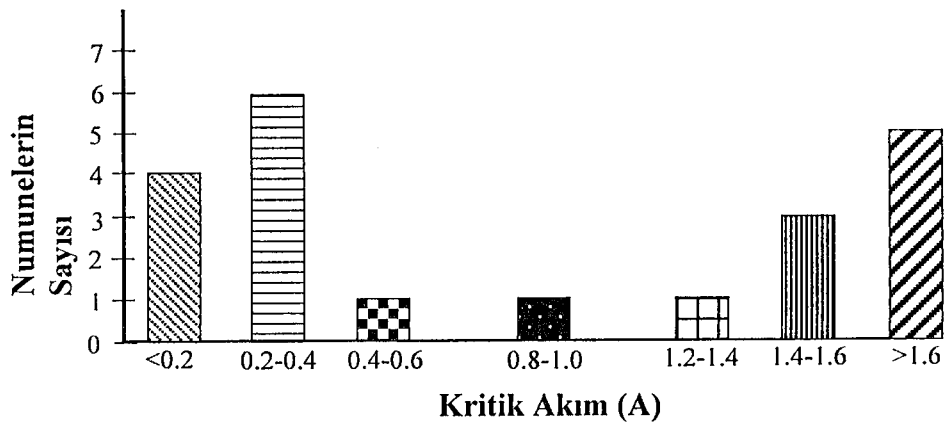
Yttrium ve Bismut temelli seramik numunelerde kritik akım yoğunluğu değeri (J_c), ısıtılma işlemi uygulanarak yapı içerisindeki termal difüzyonun gerçekleştirilmesi ile yükseltilebilmektedir. Yapılan çalışmalarda sıfır manyetik alanda ve 77 Kelvin de kritik akım yoğunluğu değeri; $J_c=1760 \text{ A.cm}^{-2}$ ($I_c=14 \text{ Amper}$), 4.2Kelvin de $J_c=1.1 \times 10^4 \text{ A.cm}^{-2}$ ($I_c=88 \text{ Amper}$) olarak ölçülmüştür [59].

Y-123 fazı kullanılarak süperiletken kablo hazırlamada toz numune kullanımı yerine birçok araştırmacı sıvılaştırılmış Y-123 fazını kullanmışlardır [60-67]. Yapılmış olan çalışmalarda Y-123 fazının kullanılmasının sebebi; yapılan çalışmada istenilen faz oranlarının daha homojen bir şekilde ayarlanabilmesi ve küçük parçacık boyutunun elde edilebilmesidir. Bunun yanında sıvılaştırılmış Y-123 numune hazırlama işleminin uzun olması ve kullanılan numune oranının fazla olması dezavantajları arasında gösterilebilir.

Sıvı Y-123 fazında hazırlanmış olan numunenin 1000 °C deki ısıtıl işleminden sonra yaklaşık kütle kaybı %18 oranındadır. Bu kayıp ısıtıl işlem sırasında oksijen atomunun yapı içerisinde uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır [53].

Sıvı Y-123 fazı temiz metal bir yüzeye püskürtülerek hazırlanmış olan homojen Y-123 toz numune, 69 MPa basınç altında 6.10 mm yarıçaplı pelet örnekler olarak hazırlanır. Hazırlanmış olan pelet örnekleri, dış yarıçapı 9.50 mm ve iç yarıçapı 6.35mm olan gümüş tüp içerisine 100 °C sıcaklıkta yerleştirilir ve pelet yüzeyleri arasında boşluk kalmayacak şekilde üstüste preslenerek iyice sıkıştırılır. Gümüş tüp içerisine pelet örneklerin belirtilen şekilde yerleştirilmesi ve 100 °C sıcaklıkta çalışılmasının sebebi, tüb ve yapı içerisindeki istenmeyen gazların yok edilmesidir. Hazırlanmış olan tüb numunenin yarıçapı 3.81 mm olacak şekilde 450 °C de silindirik presleme işlemine tabi tutulur. Daha sonra aynı presleme işlemi tüb numunenin yarıçapı 1.52 mm olana kadar tekrar uygulanarak istenilen örnek hazır hale getirilir.

Şekil 4.15' de görüleceği üzere değişik Y-123/Ag kablo numunelerine ait kritik akım değerleri belirtilmiştir [53]. Belirtilmiş olan değerler, ısıtıl işlem aşamasından sonra $1 \mu V.cm^{-1}$ kriteri, sıfır manyetik alan ve 77 Kelvin' de ölçülmüş olan değerlerdir. Bazı numunelerde akımın başlangıç anında omik davranış gözlenmiştir. Bunun yanında bazı yüksek akım değerlerinde numunelerin voltaj-akım (V-I) eğrisi keskin bir şekilde yükselme eğiliminde olduğu görülmüştür. Bu davranış, bir süperiletkenin normal karakteristik iletken davranışı olarak açıklanabilir. Ayrıca yapılmış olan kaplamanın zayıf olması veya süperiletken numune yüzeyi üzerindeki çatlak ve kırıklar aynı karakteristik davranışı göstermesine neden olabilir.



Şekil 4.15. Farklı Y-123/Ag kablo numunelerin Kritik akım (I_c) grafiği [53].

Tablo 4.3' de belirtilmiş olan değerler 77 Kelvin de Y-123 fazı kullanılarak Powder In Tube metodu ile hazırlanmış numunelere ait kritik akım yoğunluğu değerlerini göstermektedir. Yapılan çalışmalar sonucunda bu numunelerin kritik akım yoğunluğu değerleri, zamanla termal difüzyon işlemi ve atmosferin etkisi ile artırılabilceği görülmüştür.

Tablo 4.3' de belirtildiği üzere O₂ ortamında ısıtılma tabi tutularak hazırlanmış olan numunelerin, hava ortamında ısıtılma tabi tutularak hazırlanmış olan numunelere oranla daha yüksek kritik akım yoğunluğu taşıma kabiliyetine sahiptir. Bununla beraber Azot (N) ortamında ısıtılma tabi tutularak hazırlanmış olan numunelerin, diğer atmosfer ortamlarına oranla daha yüksek kritik akım yoğunluğu taşıma kabiliyetine sahip olduğu tesbit edilmiştir [59,68,69,70].

Tablo 4.3. 77 Kelvin sıcaklıkta Powder In Tube metodu ile hazırlanmış gümüş kaplı Y-123 iletkenin farklı termal işlem adımlarında ölçülmüş kritik akım yoğunluğu (J_c , A.cm⁻²) değerleri [68,69,70].

Numune	Termal İşlem (°C/saat,ortam)	J_c (A.cm ⁻²)
Y-123/Ag (Pürüzsüz tüb, 16mm yarıçaplı)	920 °C / 48 saat, Hava	250
	920 °C / 72 saat, Hava	620
Y-123/Ag (Pürüzsüz tüb, 16mm yarıçaplı)	945 °C / 10 saat, Azot (N)	3300
	945 °C / 10 saat, N+O ₂	2200
Y-123/Ag (Pürüzlü, dalgalı tüb, 16mm yarıçaplı)	920 °C / 48 saat, Hava	190
	920 °C / 72 saat, Hava	220
Y-123/Ag (Pürüzlü, dalgalı tüb, 16mm yarıçaplı)	910 °C / 24 saat, O ₂	575
	910 °C / 48 saat, O ₂	1000
	910 °C / 72 saat, O ₂	1760

Yapılan alışmalar sonucunda elde edilen verilerin analizine göre, kritik akım (I_c) değerini etkileyen 2 önemli faktörün olduğu gözlenmiştir. Bu faktörler, oksijen ortamında hazırlanmış olan numunenin tavlama sıcaklığı ve sinterleme zamanıdır. Bunun yanında deneysel aşamalarda yapılan yanlışlıklar kritik akım değeri üzerinde önemli ölçüde etkide bulunduğu gözlenmiştir. Örneğin, kablo üretimi esnasında kontrol edilemeyen değişkenler üzerinde meydana gelen hatalar, üretimi tamamlanmış olan kablounun küçük parçalara kesilmesi sırasında meydana gelebilecek hatalar, üretimi yapılan kabloların tamamının aynı koşullarda retilenemesi gibi nedenler kritik akım üzerinde olumsuz yönde etkide bulunmaktadır.



5. YÜKSEK SICAKLIK SÜPERİLETKENLERİ İÇİN NUMUNE HAZIRLAMA YÖNTEMLERİ

Bakır oksit bileşiklerin süperiletkenlik özellikleri, hazırlama yöntemine ve ısı işlem adımlarına oldukça duyarlıdır. Alışılmış yöntemlerin kullanılmasıyla çok fazla numuneler hazırlamak kolay olmasına rağmen, yüksek geçiş sıcaklığına sahip tek faz içeren numunelerin hazırlanması oldukça zor olmaktadır. Yüksek geçiş sıcaklığına sahip tek faz içeren numunelerin hazırlanmasında, atmosferin etkisi, stokiometrik oran, sıcaklık kontrolü, tanecik büyüklüğü, tavlama işlemi ve peletleme işlemi gibi faktörler önemli rol oynamaktadır.

Süperiletken numune hazırlamak için kullanılan üç yöntem bulunmaktadır; Katıhal-reaksiyon yöntemi, cam-seramik yöntemi ve sol-jel yöntemidir.

5.1. Katıhal Reaksiyon Yöntemi

Katıhal reaksiyon yöntemi diğer yöntemlere oranla geniş kullanım alanına sahip olması, istenilen numunelerin kolay bir şekilde hazırlanması ve düşük maliyet gerektirmesi nedeniyle süperiletkenlik çalışmaları yapan bir çok araştırma grubu tarafından en sık kullanılan yöntemdir. Bu yöntemin en büyük avantajlarından bir tanesi de, herhangi bir kimyasal işleme ihtiyaç duyulmaksızın bileşiklerin biraraya getirilerek karıştırılması sonucu süperiletken numune elde edilebilmesidir.

Katıhal reaksiyon yönteminde başlangıç maddeleri olarak yüksek saflıkta oksitli, karbonatlı ve nitratlı bileşikler kullanılmaktadır. Başlangıç maddeleri, hazırlanacak olan numuneye göre uygun atomik oranlarda hassas bir şekilde tartılır ve karıştırılır. Biraraya getirilmiş olan toz bileşikler küçük parçacık boyutuna sahip olacak şekilde agad havanda iyice öğütülür. Oda sıcaklığında kararlı olan öğütülmüş karışım, hazırlanmak istenilen süperiletken sistemine bağlı olarak BSCCO ve TBCCO sistemi için 775-850°C de, YBCO sistemi içinde 850-920°C de uygun bir kroze içerisinde kalsine edilir. Kalsine işlemi ile, yapı içerisindeki istenilmeyen karbonatın ve nitratın yapıdan uzaklaştırılması sağlanmış olur.

Kalsine işleminden sonra numune tekrar küçük parçacık boyutuna sahip olacak şekilde agad havanda öğütülür ve tekrar kalsine edilir. Öğütme ve kalsine işlemleri birkaç kez tekrarlandıktan sonra, öğütülmüş olan numune pelet (tablet) yapılarak yine süperiletken sisteme bağlı olarak farklı sıcaklık ve sürelerde tavllanır. Bu tavlama işlemi,

homojen ve istenilen yoğunlukta numune elde edilinceye kadar uygulanır. Tavlama işlemi ile istediğimiz fazın belirli bir yüzdesi kristalleşir. Tavlama işlemi numunenin kristalleşme sıcaklığı sınırında yapılmalıdır. Tavlama işleminin birkaç kez tekrarlanmasıyla da, yapıdaki kristalleşme yüzdesi artırılmış olur. Isıl işlem süresince, hazırlanan sisteme ve amaca göre ortama oksijen gazı veya argon gazı verilir.

Bu yöntemde dikkat edilmesi gereken önemli noktalardan biri, ısıl işlem sonunda numunenin yavaşça soğutulmasıdır. Çünkü hazırlanmış olan peletlerin yüksek sıcaklıklarda ısıtılması sonucunda, numune içerisinde iç zorlanmalar meydana gelmekte ve bunun sonucunda çatlama ve kırılmalar oluşmaktadır.

5.2. Sol-Jel Yöntemi

Sol-jel yöntemi ile diğer yöntemlere oranla daha küçük parçacık boyutlarına sahip (≈ 0.01) tozlar elde edilebildiği için daha homojen numuneler hazırlanabilmektedir. Bununla beraber, istenilen kompozisyonun atomik oranlarının elde edilmesindeki güçlük, bu yöntemin en büyük dezavantajları arasında gösterilmektedir [71].

Bu yöntemde başlangıç maddeleri olarak nitrattlı ve asetatlı bileşikler kullanılmaktadır. Başlangıç maddeleri istenilen atomik oranlarda tartılarak biraraya getirilir ve 2-10 saat arasında karıştırılır. Bu karışım 60-120°C arasında ısıtılarak viskoz bir çözelti elde edilir. Daha sonra bu viskoz çözelti 90-150°C arasında ısıtılır ve oda sıcaklığına kadar yavaş yavaş soğutulularak ıslak bir jel elde edilir.

Elde edilen jel yapı içerisinde kalan su, amonyak ve nitrat gruplarını yapıdan uzaklaştırmak için numune 10 dakika ile 5 saat arasında 250-500°C sıcaklığa kadar ısıtılır. Son işlem olarak da elde edilen küçük parçacık boyutuna sahip tozlar tabletler haline getirilerek yüksek sıcaklıklarda farklı atmosferlerde ısıl işlemlere tabi tutularak istenilen süperiletken faz' a sahip numuneler elde edilir.

5.3. Cam-Seramik Yöntemi

Cam-seramik yöntemi ile süperiletken numune hazırlamak, katıhal reaksiyon yöntemi ile numune hazırlamak kadar kolaydır. Bununla beraber bu yöntemin katıhal reaksiyon yöntemine oranla en büyük avantajı, yapı içerisindeki gözenekleri azaltarak

yüksek yoğunlukta homojen, değişik şekil ve büyüklükte numune hazırlanmasına imkan sağlamasıdır. Bu yöntemin katıhal reaksiyon yöntemine göre en büyük dezavantajı ise, yüksek sıcaklıklarda eritme kabı ile süperiletken numune arasında oluşabilecek kimyasal reaksiyondan dolayı numune içerisinde oluşan safsızlık fazlarının ortaya çıkmasıdır [72].

Bu yöntemde başlangıç maddeleri olarak oksitli, nitratlı ve karbonatlı bileşikler kullanılmaktadır. Yüksek saflıktaki başlangıç maddeleri uygun stokiometrik oranlarda tartılarak 2-3 saat süreyle iyice karıştırılarak öğütülür. Daha sonra bu karışım, hazırlanmak istenilen süperiletken sistemi özelliklerine göre yüksek sıcaklıklara dayanıklı, numune ile kimyasal reaksiyona girmeyen bir kroze (Alümina veya Platin kroze) içerisinde 1000-1250°C arasında bir sıcaklıkta eritilir.

Bu eriyik, çok kısa bir süre içerisinde soğuk bir metal plaka (bakır, çelik) üzerine dökülür ve yine soğuk bir plaka ile preslenerek numunenin hızla soğutulması sağlanır. Bu işlem sonucunda kalınlığı 0.05-3mm arasında değişen camsı yapı elde edilir. Bu amorf maddeler istenilen atmosfer, sıcaklık ve zaman aralıklarında ısıtılarak süperiletken özellik gösteren numune elde edilir. Bu yöntemde yapı içerisindeki kristal yoğunluğu, katıhal reaksiyon yöntemine göre daha yüksek olmaktadır.

6. DENEYSEL YÖNTEMLER

6.1. Örneklerin Hazırlanması

Bu çalışmada kullanılan örnekler katıhal reaksiyon yöntemi ile hazırlanmıştır. Örnek hazırlamada başlangıç maddeleri olarak, %99.99 saflığa sahip Y_2O_3 , %99 saflığa sahip $BaCO_3$, %99.99 saflığa sahip CuO , %99.99 saflığa sahip Ga_2O_3 ve %99.99 saflığa sahip Cd_2O_3 tozları kullanılmıştır.

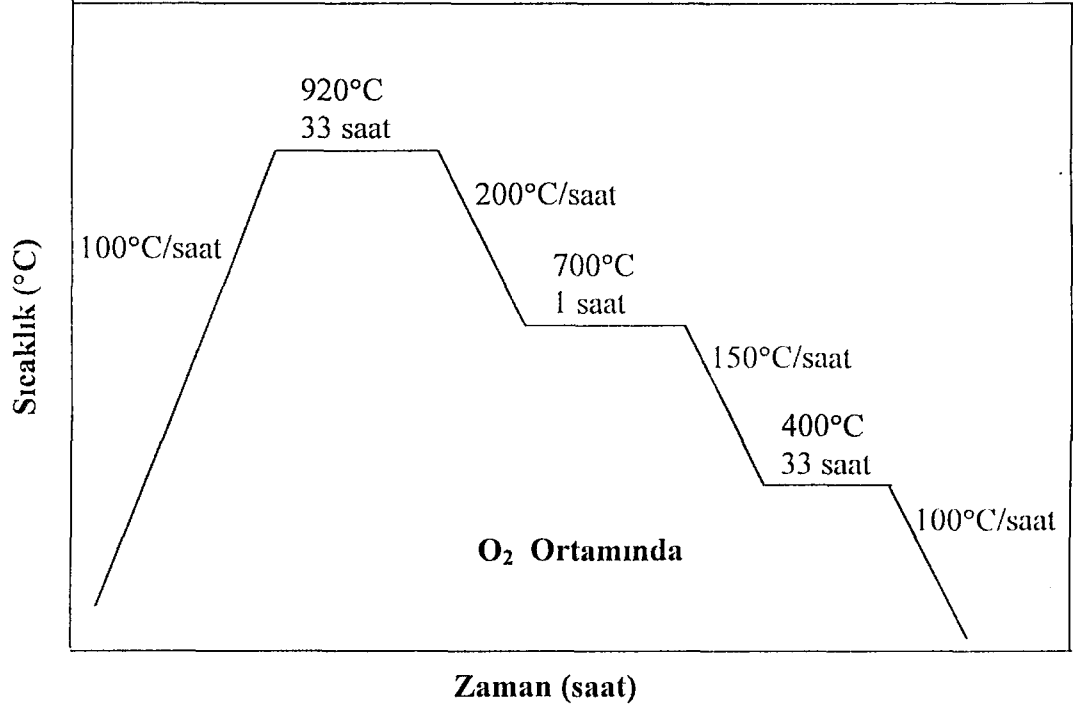
Başlangıçta belirlenmiş olan sitokiyometrilere göre, uygun oranlarda tartılan toz kimyasallar mümkün olabildiğince homojen bir karışım elde edilebilmesi için agad havan içerisinde 1 saat süresince karıştırılıp iyice öğütüldü.

İlk olarak $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (YBCO) sitokiyometrisine sahip süperiletken numune üretildi. Ham bileşimin karıştırılma işleminden sonra 18 saat süre ile $970^\circ C$ de kalsinasyon işlemine tabi tutuldu. Kalsinasyon işlemi esnasında toz halindeki numuneye $500^\circ C$ sıcaklığa ulaşıldığında oksijen gazı verildi.

İlk kalsinasyon işleminden sonra örnek fırından çıkarılarak, ince toz haline gelecek şekilde öğütülerek aynı şartlarda bir kere daha kalsinasyon işlemi uygulanmıştır. Aynı örnek 3. kez aynı şartlarda kalsinasyon işlemine tabi tutulduktan sonra tekrar öğütülerek 30 mm uzunluğa ve 5 mm çapa sahip 3 adet gümüş boru içerisine yerleştirilerek iki ucu kapatıldı. Gümüş borulara sırası ile 3, 5 ve 9 ton basınç uygulanarak Şekil 6.1' de verilen tavlama profiline göre 3 kez tavlandı. Tavlama işleminin tamamı oksijen ortamında gerçekleştirildi.

İkinci olarak Galyum ve Kadmiyum' un Yttrium yerine katkılanması işlemine geçildi. Galyum ve Kadmiyum, $Y_{1-x}Cd_xBa_2Cu_3O_y$ ve $Y_{1-x}Ga_xBa_2Cu_3O_y$ ($x=0.5$) oranında katılarak elde edilen kompozisyonlar, $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ örneğinin hazırlanmasında uygulanan ısıtma işlem adımları benzer şekilde uygulanmıştır.

Örneklerin ısıtma işlemleri tek bölge ısıtmalı Carbolit TC 1200 model tüp fırında (kuartz tüp içerisinde) gerçekleştirilmiştir.



Şekil 6.1. Örneklerin tavlama sıcaklığı profili.

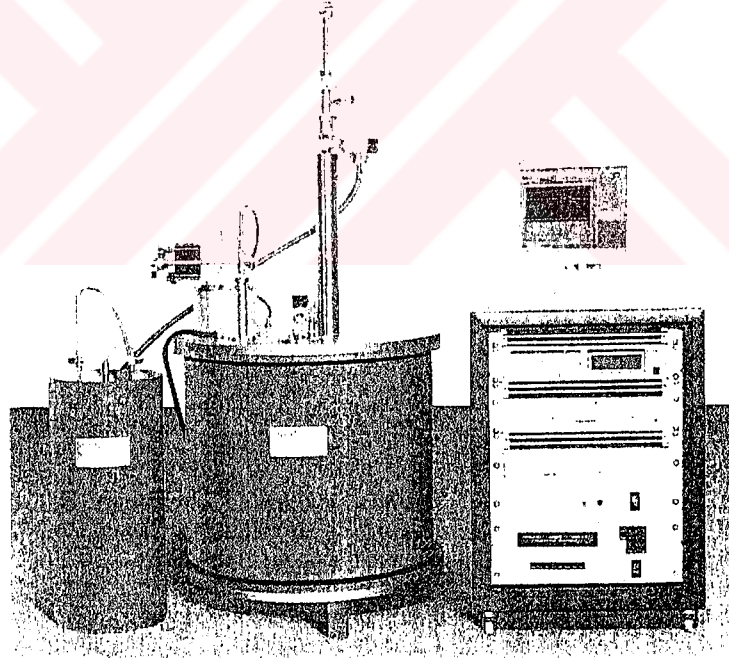
Şekil 6.1’de verilen tavlama sıcaklığı profiline göre hazırlanan örneklerle uygulanan basınç değerleri, ısıtma sıcaklığı değerleri ve ısıtma zamanı değerleri Tablo 6.1’de verilmiştir. Tabloda gösterilen bu numuneler oksijen atmosferinde ısıtma işlemine tabi tutulmuştur.

Tablo 6.1. Örneklerle uygulanan basınç, ısıtma sıcaklığı ve ısıtma zamanları.

Örnek No	Örnek	Basınç Ton	Isıtma Sıcaklığı (°C)	Isıtma Zamanı (Saat)
1	YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ}	3	920	33 Saat
2	YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ}	5	920	33 Saat
3	YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ}	9	920	33 Saat
4	Y _{0.5} Ga _{0.5} Ba ₂ Cu ₃ O _{7-δ}	3	920	33 Saat
5	Y _{0.5} Ga _{0.5} Ba ₂ Cu ₃ O _{7-δ}	5	920	33 Saat
6	Y _{0.5} Ga _{0.5} Ba _{0.5} Cu ₃ O _{7-δ}	9	920	33 Saat
7	Y _{0.5} Cd _{0.5} Ba ₂ Cu ₃ O _{7-δ}	3	920	33 Saat
8	Y _{0.5} Cd _{0.5} Ba ₂ Cu ₃ O _{7-δ}	5	920	33 Saat
9	Y _{0.5} Cd _{0.5} Ba ₂ Cu ₃ O _{7-δ}	9	920	33 Saat

6.2. Elektriksel Direnç Ölçümleri

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ numunelerinin direnç ölçümleri, d.c. dört kontak yöntemi kullanılarak Şekil 6.2’ de gösterilen Crogenic Q3398 Düşük Sıcaklık Elektriksel ve Manyetik Parametreler ölçüm sisteminde, numunelere 0, 3, 5 ve 7 Tesla manyetik alan uygulayarak 10-120K arasında gerçekleştirilmiştir. Ga ve Cd katkılı numunelerin direnç ölçümleri Ankara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde mevcut olan 7000 Serisi Susceptometer/Magnetomer ölçüm sisteminde, numunelere manyetik alan uygulanmadan gerçekleştirilmiştir. Laboratuvarımızda gümüş tüp içerisinde farklı basınç değerleri altında hazırlanmış olan $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ numuneler uygun boyutta kesildikten sonra kontaklar yüksek iletkenliğe sahip gümüş boya ile numunelerin yüzeyine iyi temas sağlayacak şekilde yapılmıştır.

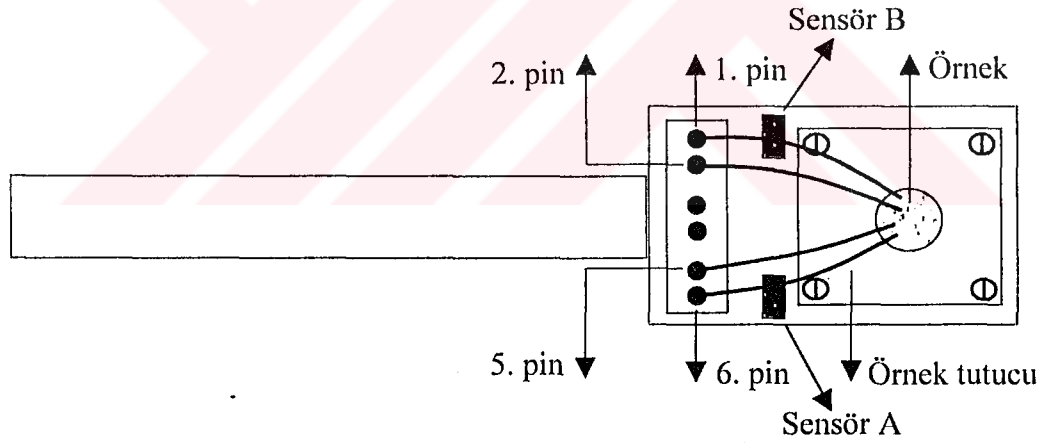


Şekil 6.2. Crogenic Q3398 Düşük Sıcaklık Elektriksel ve Manyetik Parametreler ölçüm sistemi.

Şekil 6.2’ de gösterilen ölçüm sistemi, temel olarak dört kısımdan oluşmaktadır. Vakum sistemi, soğutucu ünite, veri girme-toplama ve manyetik alan kaynağı sistemidir. Vakum sisteminde 10^{-6} Torr’ a kadar vakum yapabilen turbo moleküler

pompa kullanılmaktadır (Leybold). Soğutma sistemi için 1.6-300 Kelvin arasında soğutma yapabilen Sumitomo CSW-71 helyum kompresörü kullanılmaktadır. Manyetik alan kaynağı olarak 0-7.5 Tesla arasında manyetik alan oluşturabilen “Crogenic Magnet Güç Kaynağı” sistemi kullanılmıştır. Veri girme-toplama sistemi ise elektronik ölçüm cihazları ve bilgisayar olmak üzere iki kısımdan oluşmaktadır. Tüm ölçümler boyunca Keithley 2400 Source Meter, Keithley 7001 Switch System, Keithley 2182 Nanovoltmeter ve Lakeshore 340 Temperature Controller cihazları kullanılmıştır. Bu cihazlar yardımıyla okunan sıcaklık ve direnç değerleri, Cryogenic Software programı kullanılarak bilgisayara aktarılmış ve daha sonra bu değerler grafiğe geçirilerek ölçümler tamamlanmıştır.

Direnç ölçümlerinde numune üzerindeki dış kontaklardan sabit akım kaynağından 10 mA akım uygulanmış ve iç kısımdaki kontaklardan ise gerilimler okunmuştur. Şekil 6.3’ de direnç ölçümlerinin alınmasında kullanılan ve ölçümleri alınacak olan numunelerin bir örnek tutucu ile tutturulduğu düzenek gösterilmiştir. Burada 1. ve 2. pinlere sabit akım kaynağından 10 mA akım uygulanmış ve 5. ve 6. pinlerden gerilimler okunmuştur.



Şekil 6.3. Numunelerin bir örnek tutucu ile tutturulduğu düzenek. Sensör A(VTI sıcaklığını algılayıcı), Sensör B (Isıtıcı)

6.3. X-Işınları Difraktogram Analizi

X-Işınları difraktogram analizi kristal yapıların aydınlatılmasında, incelenmesinde ve kristal fazların belirlenmesinde kullanılan önemli bir yöntemdir. Katıhal reaksiyon yöntemi ile hazırlanmış olan numunelerin kırınım desenleri $2\theta=1-$

170° arasında 0.001° hassasiyet ile, kesikli yada sürekli ölçüm yapabilen Rigaku Rad B model bilgisayar kontrollü CuK_α ($\lambda=1.50456 \text{ \AA}$) ışınımı veren toz difraktometresi ile alınmıştır.

Hazırlanmış olan numuneler toz haline getirilerek bir cam çerçeve üzerine preslenmiştir ve ölçüm süresince difraktometrede elde edilen sonuçlar Jade 5 programı yardımıyla bilgisayarda değerlendirilmiştir. Numunelerin kırınım desenleri $2\theta=3^\circ$ ile 60° arasındaki açılarda 6° lik tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Numunelerin birim hücre parametreleri ise Jade 5 plus programı kullanılarak bilgisayar yardımı ile hesaplanmıştır.

6.4. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) ve Enerji Dağılımlı X-Işınları Analizi (EDAX)

Elektron mikroskopu çalışmaları Leo 430 model elektron mikroskopu sisteminde alınmıştır. Örneklerin yüzeyleri herhangi bir işleme tabi tutulmadan, elektron mikroskopunun özelliğinden dolayı da altın veya karbon kaplama yapılmadan direkt olarak alınmıştır. Her bir örnek 20kW' ta x1500 büyütmede alınmıştır. Ayrıca bilgi vermesi açısından saf YBCO örneklerin kesitleride (elle kırılarak) yine 20kW' ta ve x1500 büyütmede kaplama yapılmadan alınmıştır.

EDAX analizleri ise, O_K , Cu_K , Y_L , Ba_L , Ga_L , Cd_L enerji spektrumları kullanılarak herbir büyütme alınan yüzeyden $160 \mu\text{m}^2$ alan üzerinden alınmıştır. ZAF düzeltilmesi 3 iterasyon ile otomatik olarak yapılmış ve bu yüzeylerin atomik konsantrasyonları %98 doğrulukla bulunmuştur. En az 3 farklı bölgeden sonuçlar alındıktan sonra ortalama değerler hesaplanmıştır ancak çalışılan sistemin sıvı azot probleminden dolayı sadece 5 ton basınç altında hazırlanmış olan numunelerin EDAX analizleri yapılmıştır.

7. DENEYSEL ÖLÇÜM SONUÇLARI

7.1. X-Işınlari Kırınım Sonuçları

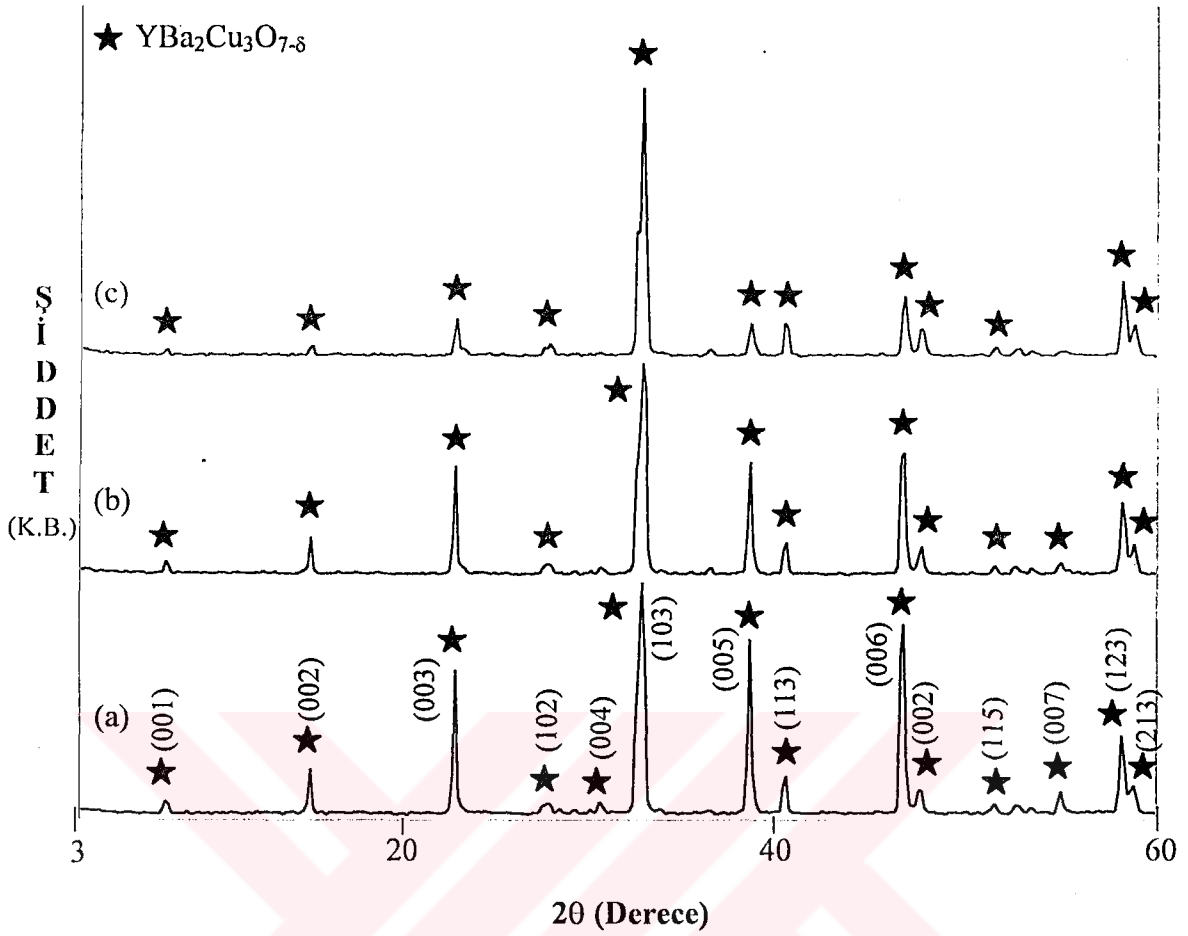
7.1.1. 3-5-9 Ton Basınç Altında Powder-In-Tube (PIT) Metodu ile Hazırlanmış $Y_1Ba_2Cu_3O_{7.8}$ Kompozisyonu

PIT metodu ile 3, 5 ve 9 ton basınç değerleri altında hazırlanarak 920°C' de ısıtıl işlem uygulanan $Y_1Ba_2Cu_3O_{7.8}$ numunelerine ait X-ışını kırınım sonuçları Şekil 7.1.a,b,c' de verilmiştir. Farklı basınç değerleri altında hazırlanmış olan $Y_1Ba_2Cu_3O_{7.8}$ numunelerinin hesaplanan a, b, c örgü parametreleri Tablo 7.1' de verilmiştir. Sistemin birim hücre parametreleri $a=3.821 \text{ Å}$, $b=3.888 \text{ Å}$ ve $c=11.693 \text{ Å}$ olarak hesaplanmıştır. Birim hücre parametrelerinden yola çıkarak hesaplanan (h k l) değerleri numunelerin $\hat{c}$ eksenini yönünde yönelime ve yapının ortorombik bir simetriye sahip olduğunu göstermiştir. Bu sonuçların, literatürde bu yapı için verilen sonuçlarla tamamen uyum içinde olduğu bulunmuştur [73, 74].

Şekil 7.1.a,b,c' de verilmiş olan farklı basınç değerlerinde hazırlanmış olan $Y_1Ba_2Cu_3O_{7.8}$ numunelerin X-ışını kırınım desenlerinden de görüleceği üzere, karakteristik $Y_1Ba_2Cu_3O_{7.8}$ pikleri oldukça şiddetli ve belirgin bir şekilde elde edilmiş olup, üretilen numunelerin saflığını ortaya koymuştur

Tablo 7.1. 3, 5, 9 ton basınç altında hazırlanmış $Y_1Ba_2Cu_3O_{7.8}$ numunelerin a, b, c örgü parametreleri.

Numunelere Uygulanan Basınç Şiddeti	a(Å)	b(Å)	c(Å)	Simetri
3 Ton	3.821	3.888	11.693	Ortorombik
5 Ton	3.821	3.888	11.693	Ortorombik
9 Ton	3.821	3.888	11.693	Ortorombik



Şekil 7.1. a) 3 ton b) 5 ton c) 9 ton basınç altında hazırlanmış $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-8}$ numunelerine ait X-ışını kırınım desenleri.

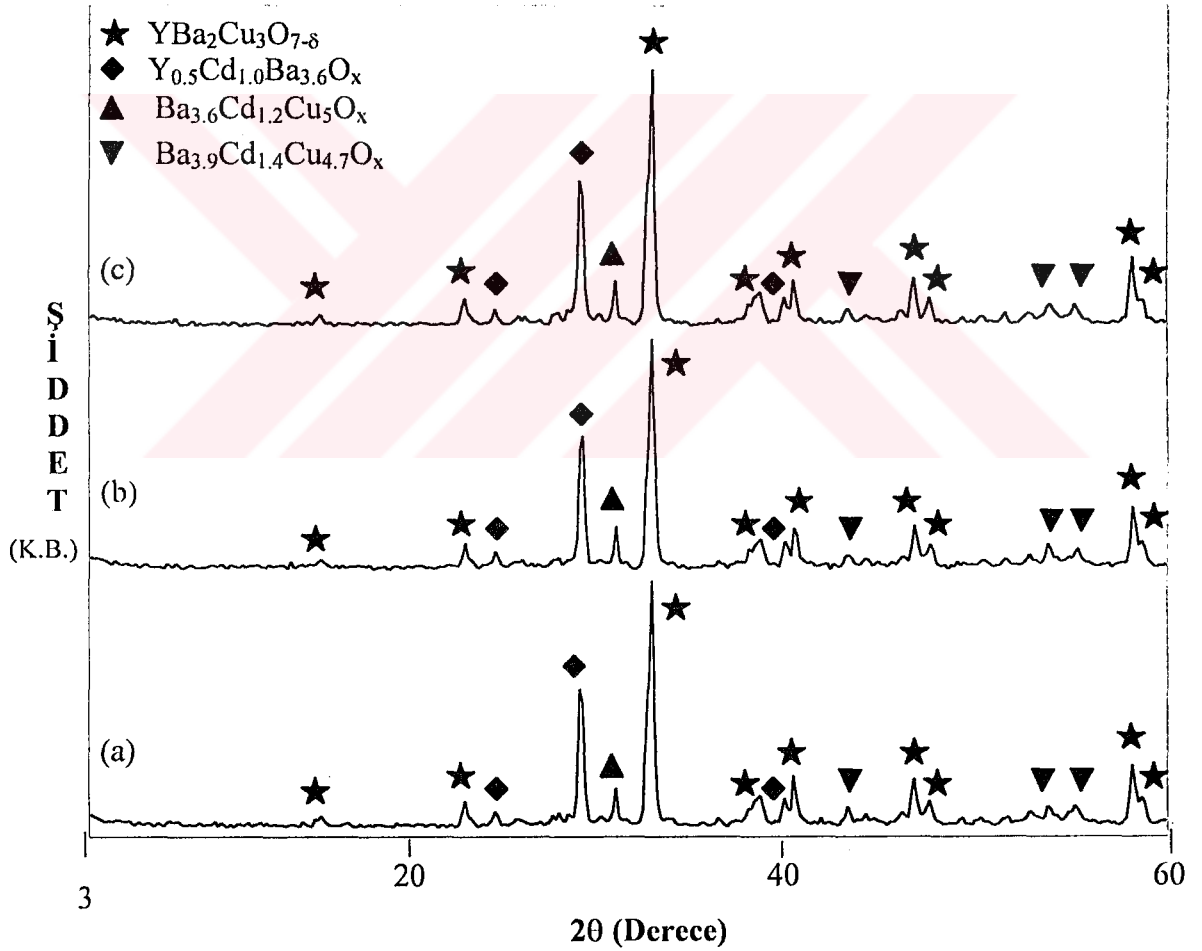
7.1.2. 3-5-9 Ton Basınç Altında Powder-In-Tube Metodu İle Hazırlanmış $Y_{0.5}Cd_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-8}$ Kompozisyonu

Çalışmanın bu kısmında $Y_{1-x}Cd_xBa_2Cu_3O_{7-8}$ kompozisyonunda $x=0.5$ oranında Cd katılarak 3, 5 ve 9 ton basınç değerleri altında PIT metodu kullanılarak $Y_{0.5}Cd_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-8}$ numuneler hazırlandı. $920^{\circ}C$ ' de ısıtıl işlem uygulanan $Y_{0.5}Cd_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-8}$ numunelerine ait X-ışını kırınım sonuçları Şekil 7.2.a, b, c' de verilmiştir. Cd katkılı sistemde safsızlık fazlarının çokluğu dikkat çekmektedir. Dolayısıyla bu durum sistemin birim hücre parametrelerinin hesaplanmasını zora sokmuştur ve numunelerin birim hücre parametreleri hesaplanamamıştır.

3, 5 ve 9 ton basınç altında hazırlanmış olan $Y_{0.5}Cd_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-8}$ kompozisyonunun Şekil 7.2.a,b,c' de verilen x-ışınları sonuçlarına bakıldığında,

$Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ yapısı ile tamamen aynı olmadığı görülmüştür. Yapıya katılan Cd miktarından dolayı değişik fazlara ait pikler ($Y_{0.5}Cd_{1.0}Ba_{3.6}O_x$, $Ba_{3.6}Cd_{1.2}Cu_5O_x$, $Ba_{3.9}Cd_{1.4}Cu_{4.7}O_x$) gözlenmiştir.

Farklı basınç şiddetleri altında hazırlanmış olan numunelerin Şekil 7.2.a,b,c' de verilmiş olan x-ışınları kırınım desenlerinden de görüleceği üzere, pik şiddetlerinde önemli bir değişikliğin olmadığı görülmüştür. Cd katkısı $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ yapısını çok fazlı bir sisteme taşımakta ve süperiletkenlik durumunu olumsuz yönde etkilemektedir. Bununla beraber yapıya uygulanan izostatik basınçın sistem üzerine fazla bir etkisinin olmadığı da görülmüştür.

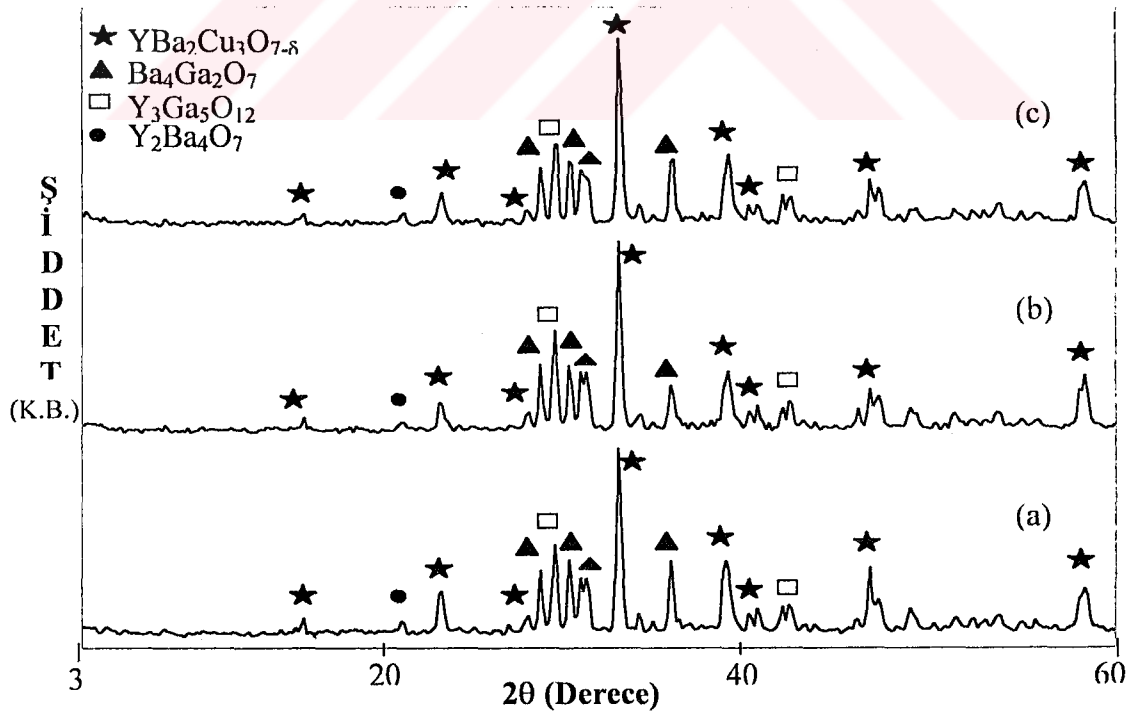


Şekil 7.2. a) 3 ton b) 5 ton c) 9 ton basınç altında hazırlanmış $Y_{0.5}Cd_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ numunelerine ait X-ışını kırınım desenleri [29].

7.1.3. 3-5-9 Ton Basınç Altında Powder-In-Tube Metodu İle Hazırlanmış $Y_{0.5}Ga_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7.8}$ Kompozisyonu

3, 5 ve 9 ton basınç değerleri altında PIT metodu ile hazırlanmış olan $Y_{0.5}Ga_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7.8}$ numunelerinin x-ışını kırınım sonuçları Şekil 7.3.a, b, c' de verilmiştir. Sisteme yapılan Ga katkısı, $Y_1Ba_2Cu_3O_{7.8}$ kompozisyonunun karakteristik piklerinin sayısını ve şiddetini azaltmakta, yapıyı tamamen çok fazlı bir sisteme taşımaktadır.

Ga katkılı sistemde safsızlık fazlarının çokluğu, Cd katkılı sistemde olduğu gibi bu sistemin de birim hücre parametrelerinin hesaplanmasını zorlaştırdığından, sistemin kristal parametreleri hesaplanamamıştır. Ancak elde edilen safsızlık fazlarının literatürdeki mevcut çalışmalarla karşılaştırıldığında $Ba_4Ga_2O_7$, $Y_3Ga_5O_{12}$ ve $Y_2Ba_4O_7$ olduğu tesbit edilmiştir. Yapıda ortaya çıkan bu safsızlık fazları, galyumun süperiletken faz üzerinde olumsuz bir etki meydana getirdiğini göstermiştir. Numunelere uygulanan izostatik basıncın 5 tondan sonra sistem üzerinde olumlu bir etkide bulunmadığı da gözlenmiştir.

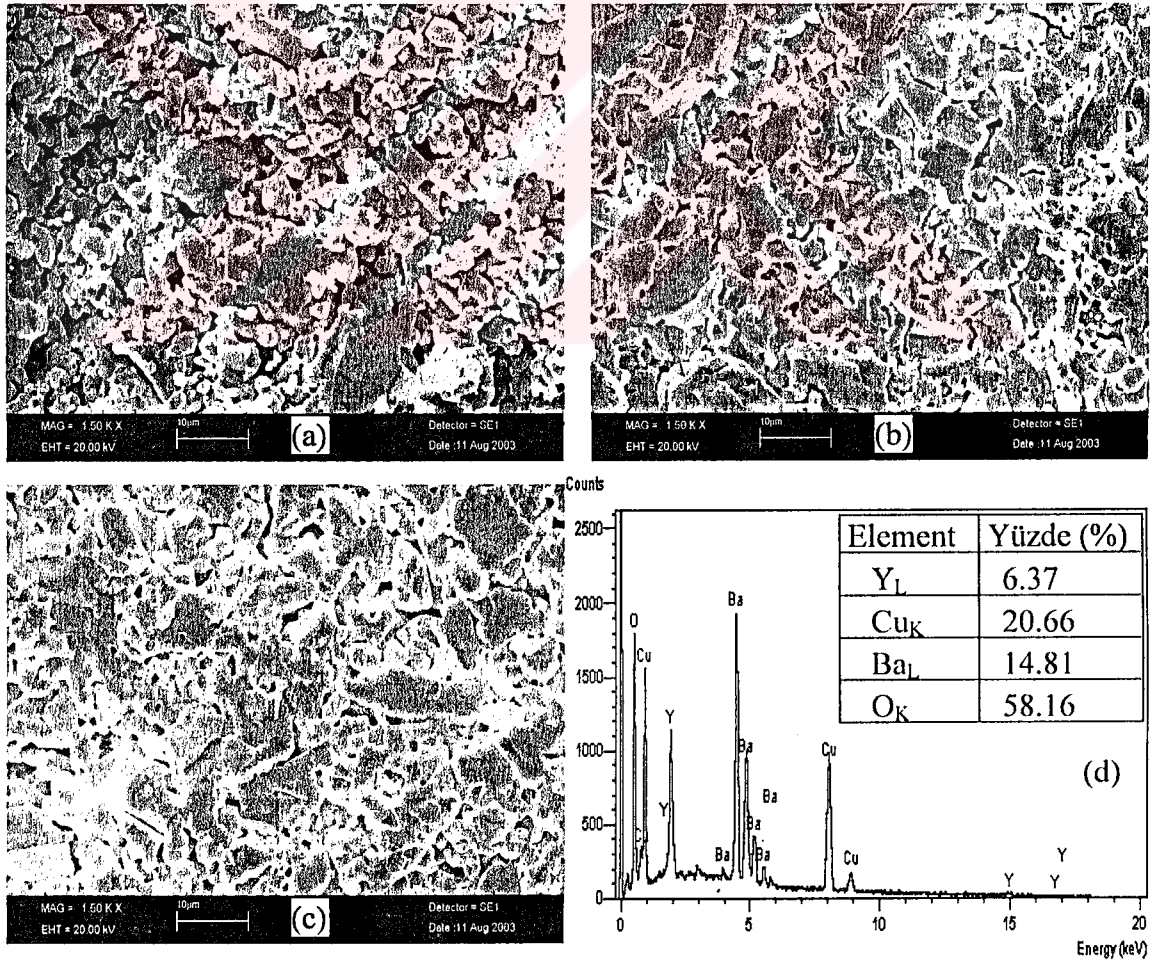


Şekil 7.3. a) 3 ton b) 5 ton c) 9 ton basınç altında hazırlanmış $Y_{0.5}Ga_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7.8}$ numunelerine ait X-ışını kırınım desenleri.

7.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılımlı X-Işınları Analizi (EDAX) Sonuçları

7.2.1. 3-5-9 Ton Basınç Altında Powder-In-Tube Metodu ile Hazırlanmış $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-8}$ Kompozisyonu

Şekil 7.4.a, b, c' de sırası ile 3, 5 ve 9 ton basınç altında hazırlanan numunelerin yüzey resimleri gösterilmektedir. Şekil 7.4.a' da klasik YBCO' nun granüler formasyonu çok açık bir şekilde ortaya çıkmaktadır. Yaklaşık büyüklükleri $2\mu m$ ile $15\mu m$ arasında değişen kısmi olarak erimiş klasik yapılanma net olarak elde edilmiştir. Ayrıca tanecikler arasında boşlukların da olduğu görülmektedir. Bu tamamen örneklerin hazırlanması sırasında uygulanan basıncın düşük tutulmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 7.4. a) 3 ton b) 5 ton c) 9 ton basınç altında Powder-In-Tube metodu ile hazırlanan $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-8}$ numunelerin yüzey resimleri, d) Şekil 7.4.b deki yüzeyin ($160\mu m^2$) EDAX sonucu.

Şekil 7.4.b' de ise 5 ton' luk basınç altında tanecikler arasındaki boşluğun kapanmaya başladığı, buna bağlı olarak küçük boyutlu taneciklerin yüzey temaslarının artırılması sonucu taneciklerin birbirine daha iyi kenetlendiği görülmektedir.

9 ton' luk basınç altında yapılan örnekte ise, Şekil 7.4.c, 5 ton' luk örneğe göre çok fazla bir değişikliğin olmadığı ancak uygulanan basınçtan dolayı yer yer daha yoğun tanecikler arası kenetlenmenin olduğu gözlenmiştir. Bu sistemin EDAX sonuçlarında ise (azot probleminden dolayı sadece 5 ton' luk örneğinki alınabilmiştir), Şekil 7.4.d, $Y_1Ba_2Cu_3O_{7.8}$ yapısına uygun sonuçlar elde edilmiştir. Saf YBCO sistemine genel olarak baktığımızda, x-ışını kırınım sonuçlarından da gözlediğimiz gibi safsızlık fazlarının bulunmaması numunelerin oldukça kaliteli ve homojen olduğunu göstermektedir.

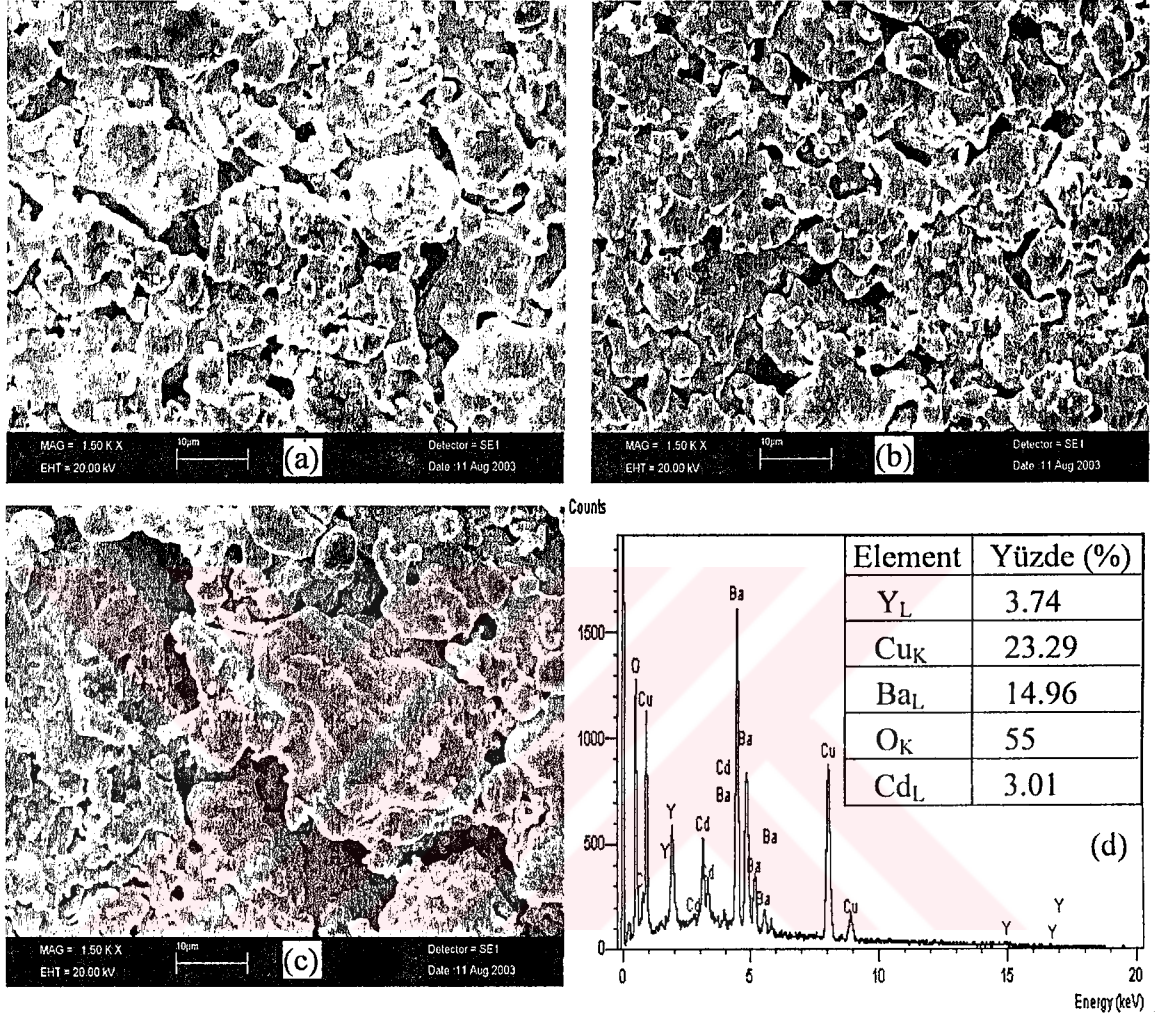
7.2.2. 3-5-9 Ton Basınç Altında Powder-In-Tube Metodu ile Hazırlanmış $Y_{0.5}Cd_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7.8}$ Kompozisyonu

Şekil 7.5.a, b, c' de Y yerine $Cd_{0.5}$ katılan örneklerin yüzey resimleri verilmektedir. Saf YBCO sistemi ile karşılaştırıldığında, yüzey formasyonunun önemli farklılıklar gösterdiği görülmektedir. Örneğin, Şekil 7.5.a, 3 ton' luk basınç altında hazırlanan numunenin yüzeyinde kısmi erimenin YBCO sistemine göre çok daha fazla olduğu ancak yaklaşık 10-20 μ m arası büyüklüğe sahip yarı erimiş kristal bölgeler arasında çok geniş boşlukların bulunduğu gözlenmektedir. Bu da elektriksel özelliklerin daha önce tartışıldığı gibi bozulmasında önemli rol oynadığı düşünülmektedir. Ayrıca kısmi erimeden dolayı faz yapılanmasının da yer yer farklılıklar gösterdiği tesbit edilmiştir.

Aynı örneğin 5 ton basınç altında işlem yapılmış olanında ise basıncın etkisi ile erimenin daha belirginleştiği ancak tanecikler arasındaki boşlukların aynen kaldığını açık olarak görebilmekteyiz. Bu sonuç 9 ton' luk basınç altında yapılan örnekte de daha belirgin şekilde ortaya çıkmaktadır, Şekil 2.c.

5 ton' luk örneğin EDAX sonucunda oksijen konsantrasyonunun da saf YBCO sistemine göre belirli bir miktar azalmanın olduğu gözlenmiştir. Bu YBCO sistemi için elektriksel özellikleri doğrudan etkileyen parametrelerden en önemlisidir. Çünkü

oksijen konsantrasyonuna çok hassas olan YBCO sisteminin oksijen dengesi Cd ilavesi ile Şekil 7.5.d’ de görüldüğü gibi bozulmaktadır.



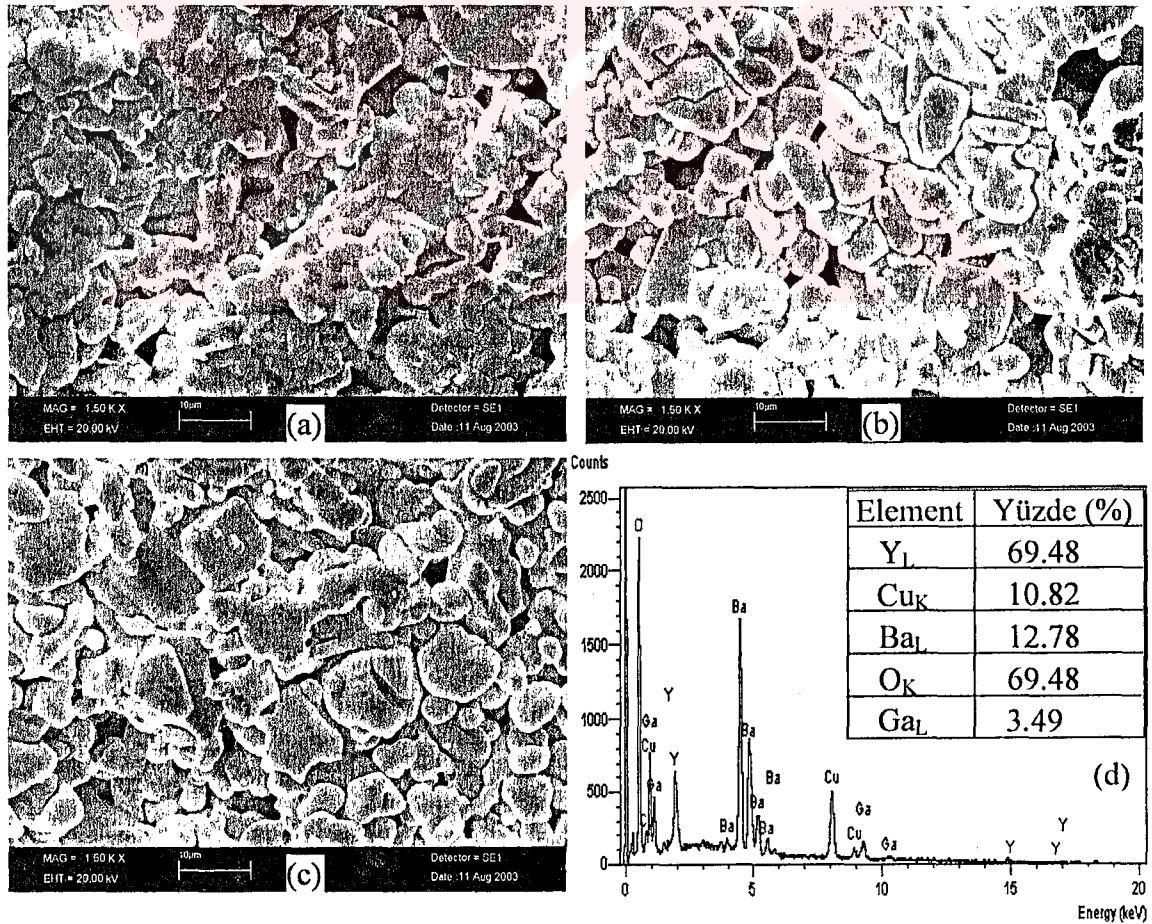
Şekil 7.5. a) 3 ton b) 5 ton c) 9 ton basınç altında Powder-In-Tube metodu ile hazırlanan Y_{0.5}Cd_{0.5}Ba₂Cu₃O_{7-δ} numunelerin yüzey resimleri, d) Şekil 7.5.b deki yüzeyin (160 μm²) EDAX sonucu.

7.2.3. 3-5-9 Ton Basınç Altında Powder-In-Tube Metodu ile Hazırlanmış Y_{0.5}Ga_{0.5}Ba₂Cu₃O_{7-δ} Kompozisyonu

HTSC süperiletkenlerde yapılan incelemeler sonucunda yaklaşık aynı büyüklükte farklı geometrik şekillerde tam granüler (erimemiş) yapılaşma, süperiletken özellik vermemesinden dolayı istenmeyen bir yapılaşmadır. Ga katkılı örneklerimizde literatürde sıkça bahsedilen bu tip yapılaşma net olarak görülmektedir. Şekil 7.6.a, b, c’ de gösterildiği üzere, Ga katkılanması ile (Ga’ un vizkositeyi artırma özelliğinden

dolayı) kısmi erimenin daha fazla olması gerekmesine rağmen, YBCO sisteminde bu durumun gözlenmediği buna karşılık granüler yapılaşmanın daha da arttığı bulunmuştur. Cd katkılı örnek ile karşılaştırıldığında tanecikler arasında boşlukların daha az olması bu örneklerin genel bir özelliği olarak ortaya çıkmıştır. Basıncın etkisi ise sadece 3 ve 5 ton basınç altında hazırlanmış olan numuneler arasında farkedilebilir boyuttur. Ancak 5 ton üzerindeki basınçta (9 ton) granüler yapı üzerinde önemli bir değişikliğin olmadığı bulunmuştur.

EDAX analizi ise, Şekil 7.6.d, Ga ilavesi ile oksijen konsantrasyonunun çok yükseldiğini (saf YBCO ile karşılaştırıldığında) buna bağlı olarak bakır konsantrasyonunun da ise belirgin bir azalmanın ortaya çıkması $160\mu\text{m}^2$ lik bölgeler içerisinde bakırın farklı kısımlarda öbekler halinde reaksiyona girmeden (iyonik difüzyonun zorlaşmasından dolayı) kalabileceği sonucuna götürmektedir. Bu durum x-ışını kırınım ve elektriksel ölçüm sonuçlarında elde edilen verilerle uyumaktadır.



Şekil 7.6. a) 3 ton b) 5 ton c) 9 ton basınç altında Powder-In-Tube metodu ile hazırlanan $\text{Y}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-8}$ numunelerin yüzey resimleri, d) Şekil 7.6.b' deki yüzeyin ($160\mu\text{m}^2$) EDAX sonucu.

7.3. Direnç Ölçüm Sonuçları

7.3.1. 3-5-9 Ton Basınç Altında Powder-In-Tube Metodu ile Hazırlanmış $Y_1Ba_2Cu_3O_{7.8}$ Kompozisyonu

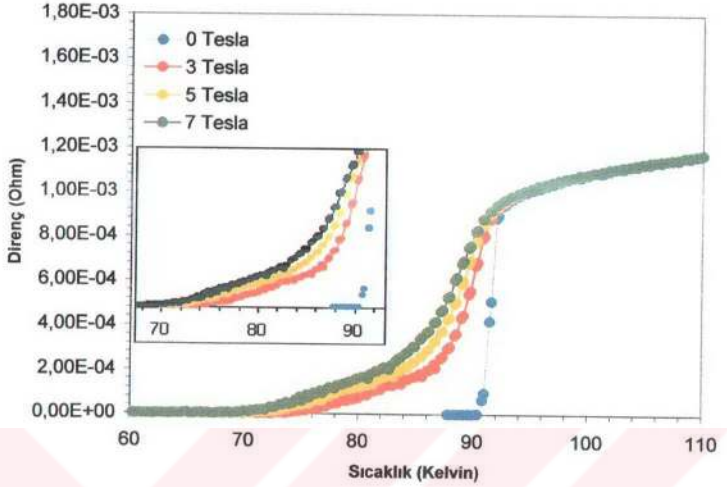
3-ton basınç altında hazırlanmış olan $Y_1Ba_2Cu_3O_{7.8}$ kompozisyonunun direnç ölçümleri 0,3,5 ve 7 tesla şiddetlerindeki manyetik alan değerleri altında alınmıştır. $Y_1Ba_2Cu_3O_{7.8}$ sistemine ait (R,T) eğrileri Şekil 7.7' de ve uygulanan manyetik alana karşı elde edilen T_c ve $T_c(0)$ sıcaklıkları Tablo 7.2' de verilmiştir. Tablo 7.2' de görüldüğü gibi numuneye uygulanan manyetik alan şiddetinin artması ile T_c ve $T_c(0)$ sıcaklık değerleri sürekli olarak azalmıştır.

Bilindiği üzere bir süperiletken numune, Meissner etkisi gereği yapı içerisindeki manyetik alanı tamamen dışarılamaktadır. Bu dışarılama, numune yüzeyinde var olan yüzey akımlarının dışarıdan uygulanan manyetik alana karşı ters yönde bir manyetik alan oluşturması olarak da ifade edilebilir. Manyetik alanın tamamen süperiletken örnekten dışarılandığı durumda, numune yapısal olarak en yüksek T_c ve $T_c(0)$ sıcaklık değerlerine sahip olur. Fakat dışarıdan uygulanan manyetik alanın şiddetinin sürekli olarak artırılması, süperiletken yapı içerisinde bozulmalara ve bunun sonucunda da T_c ve $T_c(0)$ sıcaklık değerlerinde azalmaya neden olur.

Şekil 7.7' de verilen direnç-sıcaklık eğrileri grafiklerinden de görüldüğü gibi numuneye uygulanan manyetik alan şiddetinin artması ile T_c ve $T_c(0)$ sıcaklık değerlerinde düşüş gözlenmiştir.

Tablo 7.2. 3-ton basınç altında PIT metodu ile hazırlanmış $Y_1Ba_2Cu_3O_{7.8}$ kompozisyonuna uygulanan dış manyetik alan ile elde edilmiş olan T_c ve $T_c(0)$ sıcaklık değerleri.

Numuneye Uygulanan Manyetik Alan	T_c	$T_c(0)$
0 Tesla	93 K	91 K
3 Tesla	94 K	73 K
5 Tesla	93 K	70 K
7 Tesla	92 K	67 K



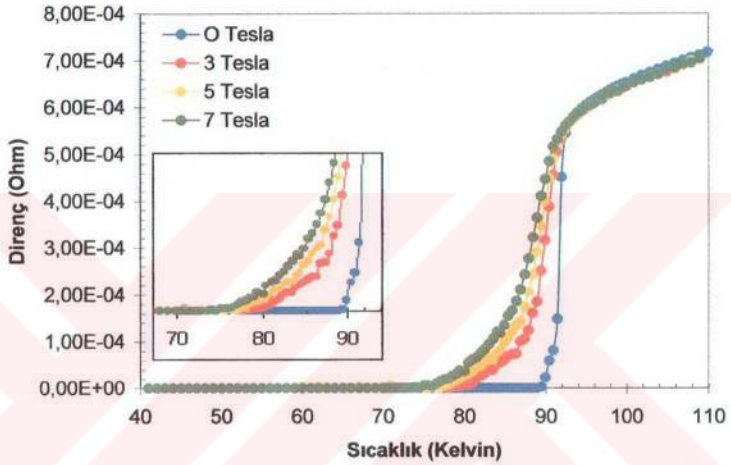
Şekil 7.7. 3-ton basınç altında PIT metodu ile hazırlanan $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ kompozisyonuna uygulanan manyetik alanlara karşı elde edilmiş direnç-sıcaklık eğrilerinin karşılaştırılması.

5 ton basınç altında hazırlanmış olan $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ kompozisyonunun sıcaklığa karşı direnç ölçümleri 0, 3, 5 ve 7 Tesla'lık manyetik alan değerleri altında alınmıştır. $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ sistemine ait (R,T) eğrileri Şekil 7.8' de ve uygulanan manyetik alana karşı elde edilen T_c ve $T_c(0)$ sıcaklıkları Tablo 7.3' de verilmiştir. Tablo 7.3' de görüldüğü üzere numuneye uygulanan manyetik alan şiddetinin artması ile T_c ve $T_c(0)$ sıcaklık değerleri sürekli olarak azalmıştır.

3 ton basınç altında hazırlanmış olan numuneye kıyasla 5 ton basınç altında hazırlanmış olan numunenin farklı manyetik alanlar altında elde edilmiş olan $T_c(0)$ sıcaklık değerlerinde belirgin oranda yüksek sıcaklıklara doğru bir artış gözlenmiştir. $T_c(0)$ sıcaklık değerlerinde ki bu artışın sebebi; numuneye uygulanan basınç şiddetinin artması ile yapı içerisindeki taneciklerin (grain) daha düzenli bir yapı oluşturacak şekilde birbirlerine doğru yaklaşması ve iletim elektronlarının yapı içerisinde daha rahat bir şekilde hareket edebilmesinden dolayıdır. Bununla beraber dışarıdan uygulanan manyetik alanın şiddetinin artırılması ile 3 ton basınçta üretilen örnekte olduğu gibi bu

örnekte de süperiletken yapı içerisinde bozulmalara ve bunun sonucunda da T_c ve $T_c(0)$ sıcaklık değerlerinde azalmaya neden olmuştur.

Şekil 7.8' de verilen direnç-sıcaklık eğrilerinden de görüldüğü gibi numuneye uygulanan manyetik alan şiddetinin artırılması ile T_c ve $T_c(0)$ sıcaklık değerlerinde azalma gözlenmiştir.

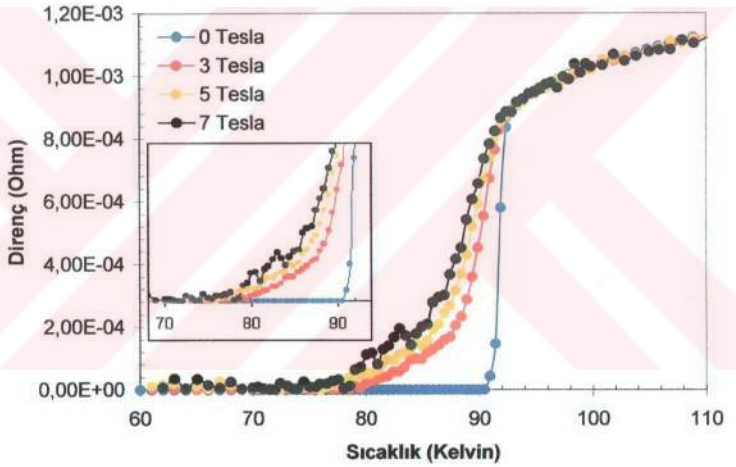


Şekil 7.8. 5-ton basınç altında PIT metodu ile hazırlanan $Y_1Ba_2Cu_3O_{7.8}$ kompozisyonuna uygulanan manyetik alanlara karşı elde edilmiş direnç-sıcaklık eğrilerinin karşılaştırılması.

Tablo 7.3. 5-ton basınç altında PIT metodu ile hazırlanmış $Y_1Ba_2Cu_3O_{7.8}$ kompozisyonuna uygulanan dış manyetik alan ile elde edilmiş olan T_c ve $T_c(0)$ sıcaklık değerleri.

Numuneye Uygulanan Manyetik Alan	T_c	$T_c(0)$
0 Tesla	93 K	88 K
3 Tesla	92 K	78 K
5 Tesla	91 K	75 K
7 Tesla	91 K	74 K

9 ton basınç altında hazırlanmış olan $Y_1Ba_2Cu_3O_{7.5}$ kompozisyonunun da sıcaklığa karşı direnç ölçümleri 0, 3, 5 ve 7 Tesla'lık manyetik alan değerleri altında alınmıştır. $Y_1Ba_2Cu_3O_{7.5}$ sistemine ait (R,T) eğrileri Şekil 7.9' da ve uygulanan manyetik alana karşı elde edilen T_c ve $T_c(0)$ sıcaklıkları Tablo 7.4.' da verilmiştir. Tablo 7.4' de görüldüğü gibi numuneye uygulanan basıncın artırılması ile 5 ton basınç altında hazırlanmış olan örneğe göre T_c sıcaklık değerlerinde kısmen, $T_c(0)$ sıcaklık değerlerinde ise belirgin bir artma gözlenmiştir. T_c ve $T_c(0)$ değerlerindeki bu değişim, numunenin yüksek basınçta preslenmesi sonucu yapı içerisindeki taneciklerin birbirine doğru daha çok yaklaşarak daha düzenli bir mikroyapı oluşturması ve uygulanan dış manyetik alanın yapı içerisine daha az nüfuz edebilmesi olarak açıklanabilir.



Şekil 7.9. 9-ton basınç altında PIT metodu ile hazırlanan $Y_1Ba_2Cu_3O_{7.5}$ kompozisyonuna uygulanan manyetik alanlara karşı elde edilmiş direnç-sıcaklık eğrilerinin karşılaştırılması.

Tablo 7.4. 9-ton basınç altında hazırlanmış $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ kompozisyonuna uygulanan dış manyetik alan ile elde edilmiş olan T_c ve $T_c(0)$ sıcaklık değerleri.

Numuneye Uygulanan Manyetik Alan	T_c	$T_c(0)$
0 Tesla	93 K	90 K
3 Tesla	92 K	79 K
5 Tesla	92 K	76 K
7 Tesla	92 K	76 K

7.3.2. 3-5-9 Ton Basınç Altında Powder-In-Tube Metodu ile Hazırlanmış $Y_{0.5}Cd_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ Kompozisyonu

Kadmiyum katkılı $Y_{0.5}Cd_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ sistemine ait direnç-sıcaklık eğrileri Şekil 7.10.' da verilmiştir. 3 ton basınç altında hazırlanmış Cd katkılı sistemde geçiş sıcaklığı 90K' de başlamış ve aniden azalarak $T_c(0)=78K'$ de sıfır direnç konumuna ulaşılmıştır.

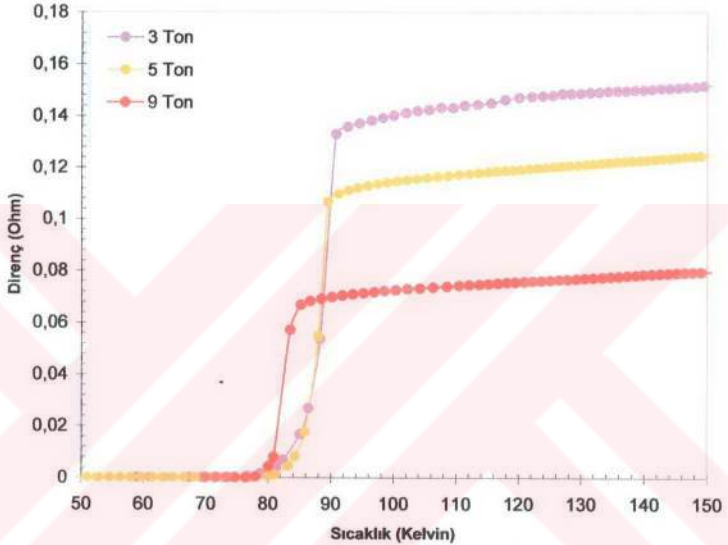
5 ton basınç altında hazırlanmış olan $Y_{0.5}Cd_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ sistemine ait (R,T) eğrisinden de görüldüğü üzere, geçiş sıcaklığı 88K' de başlamış ve $T_c(0)=80K'$ de sıfır direnç konumuna ulaşılmıştır. 9 ton basınç altında hazırlanmış olan $Y_{0.5}Cd_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ sisteminde ise geçiş sıcaklığı 85K' de başlamış ve $T_c(0)=78K'$ de direnç sıfır olarak belirlenmiştir.

Tablo 7.5' de Cd katkılı numunelere uygulanan farklı basınç değerlerine karşılık elde edilmiş olan T_c ve $T_c(0)$ sıcaklık değerleri verilmiştir. Özellikle T_c sıcaklık değerlerindeki azalma önceki bölümde incelendiği gibi Cd katkılanması sonucunda sistemin tek fazlı yapıdan çok fazlı (safsızlık fazları) yapıya doğru kaymasından kaynaklanmaktadır. Katkılanma sonucu ortaya çıkan bu safsızlık fazları özellikle Cu-O tabakasının elektronik düzeninde etkili olduğundan ayrıca Cd-Y iyonik yarıçaplarında birbirlerinden farklı olması sonucu kristal yapı koordinasyonunda bozulması T_c değerlerinin değişmesinde etkili olmuştur.

Bununla beraber numunelere uygulanan basınç şiddetinin artırılması yapıyı daha düzenli bir duruma getirecektir fakat atomlar arası mesafedeki artış mikro boyutta yapı

içerisinde daha etkin bir rol oynadığı için numunelere uygulanan basınç şiddetinin T_c sıcaklığı üzerinde önemli bir etki yaratamayacağı da gözlenmiştir.

Şekil 7.10.' da verilen direnç-sıcaklık eğrilerinden de görüleceği gibi tüm örnekler süperiletken özellik göstermekte ve örneklerin geçiş sıcaklıkları (T_c) 85-90K aralığında değişmektedir.



Şekil 7.10. 3, 5, 9 ton basınç altında PIT metodu ile hazırlanmış olan $Y_{0.5}Cd_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ sistemine ait elde edilmiş olan direnç-sıcaklık eğrilerinin karşılaştırılması.

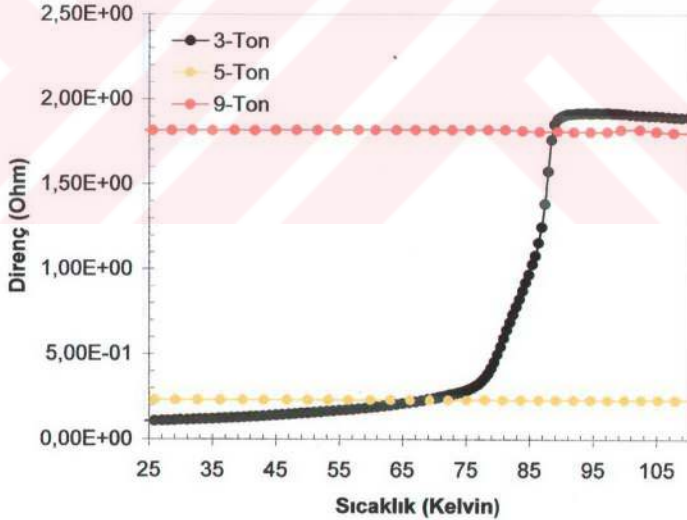
Tablo 7.5. 3, 5, 9 ton basınç altında PIT metodu ile hazırlanmış $Y_{0.5}Cd_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ numunelerin T_c ve $T_c(0)$ sıcaklık değerleri.

Numuneye Uygulanan Basınç Şiddeti	T_c	$T_c(0)$
3 Ton	90 K	78 K
5 Ton	88 K	80 K
9 Ton	85 K	78 K

7.3.3. 3-5-9 Ton Basınç Altında Powder-In-Tube Metodu ile Hazırlanmış $Y_{0.5}Ga_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7.8}$ Kompozisyonu

Şekil 7.11' de 3, 5 ve 9 ton basınç altında Powder-in-Tube metodu ile hazırlanmış $Y_{0.5}Ga_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7.8}$ sistemine ait numunelerin (R,T) eğrilerini göstermektedir. $Y_{0.5}Ga_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7.8}$ sistemine ait (R,T) eğrilerinden de görüleceği üzere Ga katkısının, uygulanan basınçın etkisi ile birlikte sistemi tamamen süperiletken özellikten uzaklaştırdığı görülmüştür.

Ga^{+3} , un iyonik yarıçapının ($0.62 \text{ \AA}$), Y^{+3} , un iyonik yarıçapına ($1.02 \text{ \AA}$) oranla daha küçük olması, kristal yapıda bir bozulmaya neden olur. Bu da sistemin elektronik konfigürasyonunda bir bozulmaya sebep olacaktır. İyonik yarıçaplar arasındaki bu farklılık atomlar arası mesafeyi artıracak ve dolayısıyla tabakalar arasında, özellikle Cu-O, oksijen konsantrasyonunun değişik olması süperiletkenlik durumu olumsuz yönde etkilemiştir.



Şekil 7.11. 3, 5, 9 ton basınç altında PIT metodu ile hazırlanmış olan $Y_{0.5}Ga_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7.8}$ sistemine ait elde edilmiş olan direnç-ısıtım eğrilerinin karşılaştırılması.

Ga' nın elektronik konfigürasyonuna bakıldığında ($..3d^{10} 4s^2 4p^1$), $4s^2$ ve $4p^1$ yörüngelerindeki (özellikle en dış yörüngedeki $4p^1$) elektronların bağ yapma isteği Y' a oranla daha fazla olacaktır. Y' un elektronik konfigürasyonuna bakıldığında ($..4d^1 5s^2$), Ga' ya oranla daha az bağ yapma isteğine sahip olacağından (sadece $5s^2$), galyum $Y_{0.5}Ga_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ kompozisyonunda oksijen atomlarıyla daha fazla bağ yapma isteğinde olacaktır ve süperiletken yapı içerisindeki Cu-O düzlemlerinde oksijen azalmasına neden olacaktır. Bunun sonucunda yarıiletken özelliğe sahip olan Ga, kendi özelliğini yapıya vermiş olacaktır. Yani sisteme yapılan Ga katkısı, yapı içerisindeki elektronik konfigürasyonu tamamen değiştirmiş olacaktır.

Şekil 7.11' de verilmiş olan direnç-sıcaklık eğrilerinden de görüldüğü üzere hazırlanmış olan numuneler süperiletken özellik göstermemektedir. 3 ton basınç altında hazırlanmış olan numunede 89K' de geçiş sıcaklığı görülmesine karşın, numunenin 2K'e kadar soğutulmasına rağmen sıfır direnç sıcaklığına sahip olmadığı görülmüştür. 5 ve 9 ton basınç altında hazırlanmış olan $Y_{0.5}Ga_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ numunelerinin, soğutma süresince dirençlerinin hemem hemen sabit kaldığı tesbit edilmiştir.

Bu durumun bir diğer sebebi de Ga katkılanması sonucunda çok fazla yapının oluşmasıdır. Y' e göre çok daha aktif olan Ga iyonlarının özellikle $Ba_4Ga_2O_7$, $Y_3Ga_5O_{12}$ ve $Y_2Ba_4O_7$ safsızlık fazlarını oluşturmaları sistemin süperiletken faz oluşumunu tamamen etkilemektedir.

8. SONUÇLARIN YORUMU VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, sıvı azot sıcaklığının (77K) üzerinde ilk süperiletken ve kararlı bir bileşik olan $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-8}$ kompozisyonunun “Powder-In-Tube“ metodu ile sentezi üzerine çalışılmıştır. Ayrıca, Cd ve Ga katkılanmasının $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-8}$ sisteminin süperiletkenlik ve mikroyapısal özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. Bu amaçla 3, 5, 9 ton basınç altında hazırlanmış olan $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-8}$, $Y_{0.5}Cd_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-8}$ ve $Y_{0.5}Cd_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-8}$ numunelerinin X-ışını kırınım desenleri, manyetik alan altında direnç ölçümleri, SEM ve EDAX analizleri yapılmıştır.

8.1. X-Işını Kırınım Sonuçları

Bu araştırma süresince Powder-In-Tube metodu ile, 3, 5, 9 ton basınç altında gümüş tüpler içerisinde hazırlanan $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-8}$, $Y_{0.5}Cd_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-8}$, $Y_{0.5}Ga_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-8}$ kompozisyonlarının kristal yapıları ve YBCO sistemine yapılan Cd ve Ga katkılanmasının sistemin mikro yapısında ne gibi değişimler yaptığı x-ışını kırınım desenleri ve SEM-EDAX analizlerine bakılarak anlaşılmaya çalışıldı. X-ışını desenlerindeki pik pozisyonlarından sistemlere ait birim hücre parametreleri hesaplanmaya çalışıldı.

Çalışmanın ilk aşamasında PIT metodu ile, $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-8}$ sistemi kullanılarak gümüş tüp içerisinde 3, 5, 9 ton basınç altında hazırlanmış numunelerin x-ışını kırınım desenleri incelendi. Ölçüm sonuçları, hazırlanmış olan numunelerin sadece karakteristik $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-8}$ piklerine sahip olduğunu ve bunun sonucunda hazırlanan numunelerin yüksek saflıkta olduğunu ortaya koymuştur. Bütün katkısız numunelerin c-ekseni yönünde belirgin bir yönelime sahip olduğu bulunmuştur. Yapının ortorombik bir simetriye sahip olduğu da tesbit edilmiştir. Bununla beraber 3, 5, 9 ton basınç altında PIT metodu ile hazırlanmış olan numunelerde, artan basınç etkisi ile pik siddetlerinde belirgin bir artma gözlenmemiştir.

İkinci aşamada $Y_{0.5}Cd_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-8}$ sistemi için hazırlanmış numunelerin x-ışını kırınım desenleri incelendi. $Y_{0.5}Cd_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-8}$ sistemi kullanılarak hazırlanmış olan numunelerin x-ışını kırınım deseni sonuçlarına bakıldığında, YBCO sisteminden farklı olarak değişik konumlarda piklerin yapıda mevcut olduğu görülmüştür. Cd katkısının $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-8}$ yapısını çok fazlı bir sisteme taşıdığı ve özellikle

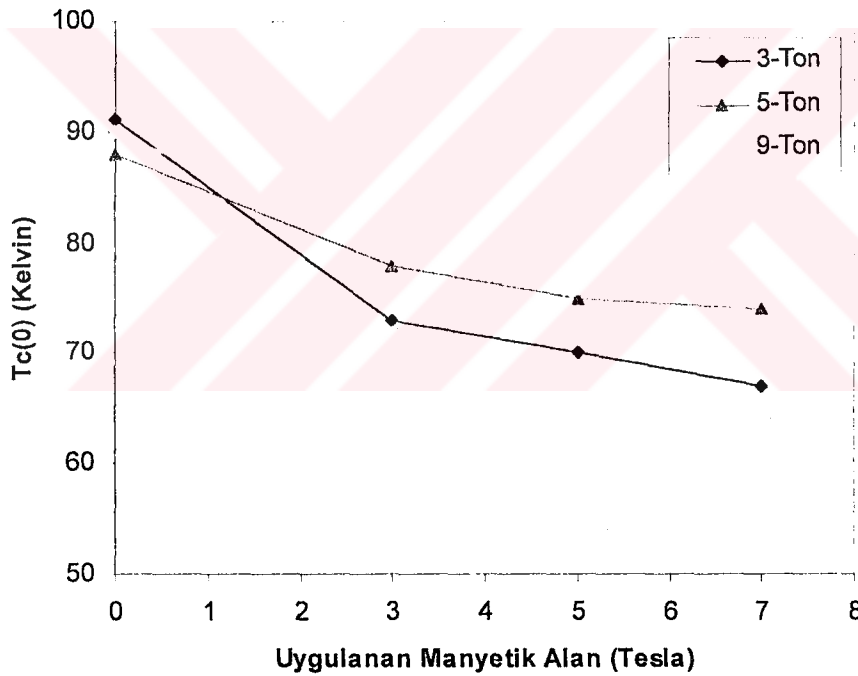
$Y_{0.5}Cd_{1.0}Ba_{3.6}O_x$, $Ba_{3.6}Cd_{1.2}Cu_5O_x$ ve $Ba_{3.9}Cd_{1.4}Cu_{4.7}O_x$ fazlarının süperiletkenlik durumunu olumsuz yönde etkilediği gözlenmiştir. Bu durum Cd iyonlarının YBCO sistemin optimum hazırlama şartlarında diğer iyonlar ile istenilen düzeyde kimyasal reaksiyona giremediğini ve safsızlık fazlarını oluşturduğu bulunmuştur. Bununla beraber farklı basınç değerleri altında hazırlanmış olan numunelerin x-ışını kırınım desenlerinden, izostatik basınçın sistem üzerine fazla bir etkisinin olmadığı da görülmüştür. Ayrıca numunelerin belli bir eksensel yönelime sahip olmadığı da gözlenmiştir. Sistemin çok fazlı bir yapıya sahip olması nedeni ile bu sisteme ait kristal yapı parametrelerinin hesaplanması mümkün olmamıştır. Ancak safsızlık fazları grafikten kaldırıldığında geriye kalan YBCO piklerinin pozisyonlarında değişiklik olmadığına tesbit edilmesi sonucunda yapının kristal simetrisinin ortorombik olduğu ortaya çıkmaktadır. Bu da iyonik difüzyonun ya çok daha uzun süre gerektirdiği ya da daha yüksek sıcaklıklarda ısıtma işlemi gerektiği sonucunu ortaya çıkarmaktadır. Ancak her iki durumda da YBCO' nun özellikle oksijen simetrisi (bağlara bağlı olarak) değişeceğinden bu tip ısıtma işlemleri çalışma boyunca tercih edilmemiştir.

Üçüncü aşamada, $Y_{0.5}Ga_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ sistemi kullanılarak gümüş tüp içerisinde 3, 5, 9 ton basınç altında hazırlanmış olan numunelerin x-ışını kırınım desenleri incelendi. Sisteme yapılan Ga katkısı, $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ kompozisyonunun karakteristik piklerinin sayısını ve şiddetini azaltmakta ve yapıyı tamamen çok fazlı bir sisteme taşımaktadır. Ayrıca $Y_{0.5}Ga_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ sisteminde ortaya çıkan safsızlık fazları, Ga' un süperiletken fazlar üzerinde olumsuz bir etki meydana getirdiğini göstermiştir. Özellikle yarıiletken olarak bilinen Ga, sistemde oluşan her safsızlık fazında yüksek oranda bulunması Cd gibi Ga' da YBCO sisteminde iyonik difüzyon problemi ortaya çıkardığı net olarak gözlenmiştir. Bu da YBCO sisteminin faz koordinasyonunu tamamen bozmaktadır.

8.2. Direnç Ölçüm Sonuçları

Powder-In-Tube metodu ile gümüş tüpler içerisinde 3, 5, 9 ton basınç değerleri altında hazırlanmış olan $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ sistemine ait numunelerin direnç ölçümleri 0, 3, 5, ve 7 tesla şiddetlerinde manyetik alan altında alınmıştır. Bilindiği üzere bir süperiletken numune “Meissner Etkisi” gereği manyetik alanı yapı içerisinde tamamen dışarılamaktadır. Fakat kritik bir manyetik alan değerinden sonra süperiletken yapı

içerisinde bozulmalara neden olacağından T_c ve $T_c(0)$ sıcaklık değerlerinde azalma meydana gelir. Bu azalma üretilen süperiletken numunenin kalitesi, fiziksel ve yapısal özellikleri ile ters orantılıdır. Özellikle hazırlanmış olan numunelerde gözlenen çok fazlılık, fazlar arasındaki koordinasyon eksikliği, boşluklar ve diğer yapı kusurları manyetik alanın numune içerisinde daha derinlere nüfuz etmesine neden olmaktadır. Katkısız $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ kompozisyonunun Şekil 8.1.' de verilmiş olan $T_c(0)$ değerlerinden de görüleceği gibi yüksek manyetik alanlarda bile sıfır direnç sıcaklığında çok büyük bir düşüşün olmadığı gözlenmiştir. Bu durum tamamen saf ve tek fazlı olan bir süperiletkenin en genel karakteristiği olarak ortaya çıkmaktadır. Numunelere uygulanan basınç değerlerinin artması ile birlikte, manyetik alanın numune üzerinde daha az etkili ve geçiş sıcaklığındaki düşüşün de minimuma indiği gözlenmiştir.



Şekil 8.1. 3, 5, 9 ton basınç altında hazırlanmış $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ numunelere uygulanan manyetik alana karşı elde edilmiş olan $T_c(0)$ sıcaklık değerlerinin karşılaştırılması.

Genel olarak PIT metodu ile hazırlanmış $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ kompozisyonuna ait numunelere uygulanan basınç etkisinin sıfır direnç sıcaklığı üzerinde olumlu bir etkiye bulunduğu tesbit edilmiştir ki bu da zaten beklenen bir sonuçtur.

Çalışmanın ikinci aşamasında $Y_1Ba_2Cu_3O_{7.8}$ sisteminde Y yerine 0.5 mol oranında Cd ve Ga katkılanarak, 3, 5, 9 ton basınç altında hazırlanmış olan numunelerin sıcaklığa karşı direnç ölçümleri yapılmıştır. Ga katkısının, uygulanan basınçın etkisi ile birlikte sistemi tamamen süperiletken özellikten uzaklaştırdığı görülmüştür. Sisteme yapılan Ga katkılanması, yapı içerisinde Cu-O düzlemlerini ve yapının elektronik konfigürasyonunu tamamen bozduğundan hazırlanmış olan numuneler süperiletken özellik göstermemiştir. Bunun yanında Cd katkısının Ga katkısına oranla sistem üzerinde daha olumlu sonuçlar verdiği görülmüştür. Yapılan Cd katkılanması sonucunda numunelerin geçiş sıcaklıkları 90-85K arasında değiştiği gözlenmiştir. Bununla beraber numunelere uygulanan basınç şiddetinin artırılması yapıyı daha düzenli bir duruma getirecektir. Fakat Ga' un iyonik yarıçapının Y' un iyonik yarıçapından küçük olmasından dolayı atomlar arası mesafedeki artış mikro boyutta yapı içerisinde daha etkin bir rol oynadığı için numunelere uygulanan basınç şiddetinin T_c sıcaklığı üzerinde önemli bir etki yaratmadığı bulunmuştur.

Genel olarak $Y_1Ba_2Cu_3O_{7.8}$ sistemine yapılan Cd ve Ga katkılanmasının sistem üzerinde geçiş sıcaklığı ve sıfır direnç sıcaklığı değerlerinde olumlu bir etki yaratmadığı, basınç etkisinin de bu durumu değiştirmedığı bulunmuştur.

8.3. SEM Sonuçları

3, 5 ve 9 ton basınç altında PIT metodu ile hazırlanmış numunelerinin SEM ölçümleri sonucuna göre, $Y_1Ba_2Cu_3O_{7.8}$ kompozisyonu için klasik YBCO sisteminin granüler formasyonu ve yaklaşık büyüklükleri $2\mu m$ ile $15\mu m$ arasında değişen kısmi olarak erimiş klasik yapılanma çok açık bir şekilde ortaya çıkmıştır. Bununla beraber numunelere uygulanan artan basınç etkisi ile tanecikler arasındaki boşlukların kapanmaya başladığı ve buna bağlı olarak taneciklerin yüzey temaslarının artırılması sonucu birbirlerine daha iyi kenetlendiği görülmüştür.

Bu sistemin EDAX analizi sonuçlarında ise, (sadece 5-ton basınç altında hazırlanan $Y_1Ba_2Cu_3O_{7.8}$ numunesi) tamamen YBCO yapısına uygun sonuçlar elde edilmiş ve numunelerin oldukça kaliteli ve homojen olduğu anlaşılmıştır.

Y yerine 0.5 mol oranında Cd katılan numunelerin SEM sonuçlarına bakıldığında, 3 ton basınç altında hazırlanan numunenin yüzeyinde kısmi erimenin YBCO sistemine göre çok daha fazla olduğu ve yarı erimiş bölgeler arasında çok geniş

boşlukların bulunduğu gözlenmiştir. Numunelere uygulanan basıncın etkisi ile erimenin daha da belirginleştiği fakat tanecikler arası boşlukların değişmediği tesbit edilmiştir. Ayrıca kısmi erimeden dolayı faz yapılanmasında yer yer farklılıkların meydana geldiği ve buna bağlı olarak elektriksel özelliklerde bozulmaların olduğu gözlenmiştir.

Bu sistemin EDAX analizi sonuçlarında ise, (sadece 5-ton basınç altında hazırlanan $Y_{0.5}Cd_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7.8}$ numunesi) saf YBCO sistemine göre oksijen konsantrasyonunda belirli bir miktar azalmanın olduğu ve buna bağlı olarak elektriksel özelliklerin olumsuz yönde etkilendiği anlaşılmıştır.

Benzer olarak Y yerine 0.5 mol oranında Ga katılan numunelerin SEM sonuçlarına bakıldığında, Cd katılan sisteme oranla olumsuz sonuçların elde edildiği görülmüştür. Yapıda yaklaşık aynı büyüklükte farklı geometrik şekillerde tam granüler (erimemiş) yapılaşma oluşmasından dolayı süperiletkenlik gözlenmemiştir. Cd katkılı sistem ile karşılaştırıldığında, granüler yapılanmanın daha da arttığı, buna karşılık yapı içerisindeki boşluk konsantrasyonunun da azalma olduğu tesbit edilmiştir.

Bu sistemin EDAX analizi sonuçlarında ise, (sadece 5-ton basınç altında hazırlanan $Y_{0.5}Ga_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7.8}$ numunesi) oksijen konsantrasyonunun çok yükseldiği, buna karşılık bakır konsantrasyonunun belirgin bir şekilde azaldığı gözlenmiştir. Bu da bize bakırın farklı bölgelerde öbekler halinde reaksiyona girmeden kalabileceği sonucuna götürmüştür. Bu da sistemlerde iyonik difüzyonun bir eksikliği olarak ortaya çıkmaktadır.

Bütün sistemler için hazırlanan numunelerden alınan SEM ve EDAX sonuçlarının X-ray ve direnç ölçüm sonuçları ile uyum içerisinde olduğu görülmüştür.

8.4. Genel Değerlendirme

Elde edilen tüm veriler ışığında Y yerine Ga ve Cd katılanmasının YBCO sistemi için olumlu herhangi bir etkide bulunmadığı gözlenmiştir. Ancak PIT metodu ile hazırlanan numunelerde gümüş difüzyonuna rastlanmaması bu tip malzemeler hazırlanırken gümüş boruların tercih edilmesinin doğru olacağını göstermektedir.

9. KAYNAKLAR

- [1] T. P. Beales, C. M. Friend, L. Le Lay, M. Mölgg, C. Dineen, D. M. Jacobson, S. R. Hall, P. F. Herman, **Supercond. Sci. Techol.** 8 (1995) 909-913
- [2] Tenbrink J., Wilhelm M., Heine K and Krauth H, **IEEE Trans. Magn.** 27 (1991) 1239
- [3] Larbalestier D. C., Cai X. Y., Feng Y., Edelman H., Umezawa A., Riley G. N. Jr. and Carter W. L., **Physica C** (1994) 221 229
- [4] Minot M. J., Carter W. L., Gannon J. J. Jr, Hamilton R. S., Miles P. K., Parker D. R., Riley G. N. Jr, Rupich M., Teplitsky M. R., Thompson E. D. and Zafar K., **Adv. Cryo. Eng.** (1994) 40 131
- [5] Foltyn S. Proc. MRS Spring Meeting (1995)
- [6] H. K. Onnes, *Leiden comm.* 120b, 122b, 124c (1911)
- [7] Kamerling O., *Lieden commun.* 122b, 124 (1911)
- [8] F. London and H. London, **Prof. Roy. Soc.** (London), A149 71 (1935)
- [9] Tinkham M., *Introduction to Superconductivity*, Pergaman Press, Oxford, New York (1982)
- [10] J. Bardeen, L. N. Cooper and J. R. Schrieffer, **Phys. Rev.** 108 1175 (1957)
- [11] Kittel C., *Introduction to Solid State Physic*, Willey, New York (1976)
- [12] Chapnik I. M., **J. Of Matt. Science Lett.** 4 (1985) 370
- [13] John R. Taylor ve Chris D. Zafaritos, *Fizik ve Mühendislikte Modern Fizik* (1996) 448
- [14] Mitchel C. W., Hervieu M., Borel M. M., Grandin A., Deslandes F., Provost J. And Raveau B., **Z. Phys.**, (1987) B68, 421
- [15] Whu M. K., Asheburn J. R., Torng C. J., Hor P. H., Meng R. L., Gao L., Huangz J., Wang Y. Q. and Chu C. W., **Phys. Rev. Lett.** 58 (1987) 908-1002
- [16] Maeda H., Tanaka Y., Fukutumi M. And Asono J., **Jpn. J. Appl. Phys.** 27 (1988) L209
- [17] Hazen M. R., Finger L. W., Angel R. J., Prewith T. C., Ross R. L. and Hermann A. M., **Phys. Rev. Lett.** 60 (1998) 657
- [18] M. A. Omar, *Elementary Solid State Physics: Principles and Applications* 1974
- [19] A. C. Rose-Innes and E. H. Rhoderick, *Introduction to Superconductivity*; 2nd ed. (Pergamon Press, New York, 1978) p.7.
- [20] Charles P. Poole, Jr. Timir Datta, Horacio A. Farach, *Copper Oxide Superconductors*, July, 1988
- [21] Kumakura H., Ueahara M. Ve Tagano K., *Appl. Phys. Lett.* 51, 1557 (1987)

- [22] M. Ali Aksan, *BiSrCaCuO(2223) Cam-seramik Süperiletken Sistemine Küçük Yarıçaplı İyonların Katılması ve Sistemin Fiziksel ve Elektriksel Özelliklerine Etkilerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, MALATYA (1998)
- [23] V.V. Schmidt, *Physics of Superconductors*, Nauka Publisher, Moskau 1982
- [24] B. Batlogg, Cava R. J., Jayaraman A., Sunshine S., Murphy O. W., White A., Rietman E. A. ve Mujsce A. M., **Phy. Rev. Lett.** 58, 2223 (1987)
- [25] Cohen M. L., Morris D. E., Stacy A. M. ve Zetl A., **J. Phys.** F17, L179 (1989)
- [26] Bourne L. C., Crammie M. F., Zetl A., Stacy A. M., Cohen M. L. ve Morris D.E., **Phys. Rev. Lett.** 58, 2337 (1987)
- [27] Katayama H., Hiroka T., Sasahi T., Otchiai A., Suzuki T., Ciszek T., ve Deb. S. K., **Jpn. J. Of Appl. Phys.** 26L, 2085 (1987)
- [28] Kittel C., *Katıhal Fiziğine Giriş (Türkçe Tercüme)*, Bilgitek Yayıncılık, İstanbul (1996)
- [29] H. Ateş, *Yüksek Sıcaklık YBaCuO Süperiletken Sisteminde Yitrium Yerine Yaklaşık Yarıçaplı Farklı Oksitlerin Katılması ve Yeni Sistemin Özelliklerinin Belirlenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, MALATYA, 1998
- [30] Josephson B. D., **Phys. Lett.** 1, 251 (1962)
- [31] V. L. Ginzburg and L. D. Landau, **24 Eksp. Fiz.** 20 1064, (1950)
- [32] Anderson P. W., *Science* 235, 1196 (1987)
- [33] J. E. Hirsch, **Phys. Rev. B** 31, 4403 (1985)
- [34] J. R. Hook and H. E. Hall, *K.F Katıhal Fiziği*, , Mart 1999 İstanbul
- [35] J. W. Lynn, *High Temperature Superconductivity*, Springer Verlag, New York, (1990)
- [36] G. Xiao, M. Z. Ciepk, A. Gavrin, F. H. Streitz, A. Bakhshai, and C. L. Chien, **Phy. Rev. Lett.** 60,1446 (1988)
- [37] I. Felner and B. Barbara, **Phys. Rev. Lett.** B 37, 5820 (1988)
- [38] M. Matsui, K. Ohmori, T. Shimizu and M. Doyama, **Physica** 148B, 432, (1988)
- [39] T. A. Sasaki, Y. Baba, N. Masaki and I. Jakano, **Jpn. J. Appl. Phys.** 10L 1569, (1987)
- [40] J. D. Jorgensen, M. A. Beno, D. G. Hinks, L. Soderholm, K. J. Volin, R. L. Hitterman, J. D. Grace, I. K. Schuller, C. U. Segre, K. Zhang and M .S. Kleefisch, **Phys. Rev.** B36, 3608 (1987)
- [41] H. Bakker, D.O. Wlehel and O.W. Lazareth, **Jr. Sol. St. Comm.** 64.237 (1987)
- [42] M. O. Eatough, D. S. Ginley, B. Morosin and E. L. Venturini, **Appl. Phys. Lett.** 51,367 (1987)

- [43] C. C. Torardi, E. M. Mc Carron, P. E. Bierstedt, A. W. Sleight and D. E. Cox, **Sol. St. Comm.** 64,497 (1987)
- [44] P. M. Horn, D. T. Keane, G. A. Held, J. L. Jordan-Sweet, D. L. Kaiser, F. Holtzberg and T. M. Rice, **Phys. Rev. Lett.** 59, 2772 (1987)
- [45] Maeda H., Tanaka Y., Fukutami M. and Asano T., **Jpn. J. Appl. Phys. Lett.** 4, L209 (1988)
- [46] M. J. Tarascon, Y. Le Page, P. Borboux, B. G. Bagley, L. H. Greene, W. R. McKinnon, G. W. Hull, M. Giroud and D. M. Hwang, **Phys. Rev. Lett.** B 37, 9382, (1988)
- [47] Z. Z. Sheng and A. M. Hermann, *Nature (London)* 332, 138, (1988)
- [48] S. S. Parkin, V. Y. Lee, E. M. Engler, A. I. Nazzari, T. J. Huang, G. Gorman, R. Savoy and R. B. Beyers, **Phys. Rev. Lett.** 60, 2539, (1988)
- [49] M. A. Subramanian, C. C. Torard, J. Gopalakrishnan, J. C. Calabrese, K. Morrissey, T. R. Askew and A. W. Sleight, **Physica C** 153, 608, (1988)
- [50] S. N. Putilin, E. V. Antipov, O. Chmaissem, M. Marezio (*Letters to Nature*)
- [51] A. Schilling et al. (*Nature (London)* 363, 56, (1993); L. Gao et al., **Physica C** 213, 261, (1993)
- [52] web.kth.se/fakulteter/TFY/cmp/annual_report.html
- [53] J. C. Bowker, G A Whitlow **Supercond. Sci. Technol.** 6 (1993) 106-111
- [54] K. Thangaraj, A. N. Iyer, L. Zhang and K. Salama **Supercond. Sci. Technol.** 13 (200) 1035-1041
- [55] Shwartz J. et al 1991 **IEEE Trans. Magn.** 27-1247
- [56] Sato K. et al 1991 **IEEE Trans. Magn.** 27-1231
- [57] Ziemek G et al 1991 FRG Patent DE 4006094 A1 29.08.1991
- [58] V. E. Synnikov, V. A. Mitrokhin, P. I. Dolgosheev, N. V. Polyakova, I. P. Radchenko **Supercond. Sci. Technol.** 7 (1994) 115-11
- [59] Muller P. et al 1991 *Z. Metallk* 82-731
- [60] Kodas T. T. et al 1988 Aerosol flow reactor production of fine $Y_1Ba_2Cu_3O_7$ powder: Fabrication of superconducting ceramics **Appl. Phys. Lett.** 52 1622-4
- [61] Tsvchida K., Miura Y., Tsudo H. And Kato A. 1989 Superconductivity of the $YBa_2Cu_3O_y$ -Ag system **J. Less-common Met.** 146 19-24
- [62] Zachariah M. R. and Huzarewicz S. 1991 Aerosol processing of YBaCuO superconductors in a flame reactor **J. Mater. Res.** 6 264-8

- [63] Pebler A. and Charles R. G. 1989 Synthesis of superconducting oxides by aerosol pyrolysis of metal-EDTA solution **Mater. Res. Bull.** 24 1069-76
- [64] Tohge N., Tsumisago M., Minami T., Okuyama K., Adachi M. and Kousaka Y. 1988 Direct preparation of uniformly distributed $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ powders by spray-pyrolysis Japan, **Appl. Phys.** 27 L 1086-8
- [65] Henry R. L., Cukauskas E. J., Qadri S. B., Kllein P. H. and Campisi G. G. 1988 Thin film growth of $Y_1Ba_2Cu_3O_7$ by spray pyrolysis **J. Cryst. Growth** 92 348-53
- [66] Kawai M., Kawai T., Masuhira H. and Takahasi M. 1987 Formation of Y-Ba-Cu-O superconducting film by a spray pyrolysis method Japan **J. Appl. Phys.** 26 L 1740-2
- [67] Pebler A. and Charles R. G. 1988 Synthesis of small particle size $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ by a vapor phase process **Mater. Res. Bull.** 23 1337-44
- [68] P. Paturi, J. Raittila, J. C. Grivel, H. Huhtinen, B. Seifi, R. Laiho, N. H. Andersen, Preparing superconducting nanopowder based YBCO/Ag tapes, **Physica C** 372-376 (2002) 779-781
- [69] V. E. Sytnikov, V. A. Mitrokhin, P. I. Dolgosheev, N. V. Polyakova, I. P. Radchenko, G. G. Svalov and G. Ziemek, An experimental study of the transport properties of a flexible high- T_c superconducting cable, **Supercond. Sci. Technol.** 7 (1994) 115-118
- [70] N. -L. Wu et al, **Physica C** 241 (1995) 198
- [71] Tanaka K., Nazue A. And Kamiya K., Preparation of BiPbSrCaCuO Superconductor by Sol-Gel Method. **Jour. Of Mat. Science** 3553-3556 (1990)
- [72] Paul W. and Baumann T., **Physica C**, 175, 102 (1991)
- [73] Yaozhang R., Xuelong H., Young Z., Yitai Q., Zuyao C., Ruiping W. and Qirui Z., **Sol. St. Commun.** 64, 467 (1987)
- [74] Combescot R., and Leyranas X., **Phys. Rev. B** 54 (1996)

ÖZGEÇMİŞ

02.06.1978 tarihinde Malatya’ da doğdu. İlk öğrenimini Adana’ da orta ve lise öğrenimini Malatya’ da tamamladı. 2000 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Fizik Mühendisliği Bölümünden mezun oldu. 2001 yılında İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında yüksek lisansa başladı. Halen İnönü Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak görev yapmakta.

