T.C

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KARBON KATKISININ $YBa_2Cu_3O_{7-d}$ SÜPERİLETKENİNİN YAPISAL VE SÜPERİLETKENLİK ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI

Süleyman Fatih ÖZMEN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FİZİK EĞİTİMİ ANABİLİM DALI

Konya, 2008

T.C

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KARBON KATKISININ $YBa_2Cu_3O_{7-d}$ SÜPERİLETKENİNİN YAPISAL VE SÜPERİLETKENLİK ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI

Süleyman Fatih ÖZMEN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FİZİK EĞİTİMİ ANABİLİM DALI

KONYA - 2008

Bu tez …… tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir

Prof. Dr. Oğuz DOĞAN	Doç. Dr. Ayhan ÖZMEN	Yrd.Doç.Dr.Ercan TÜRKKAN
(Danışman)	(Üye**)**	**(**Üye)

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR

Bu çalışma; Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Eğitimi Anabilim dalında Prof. Dr. Oğuz DOĞAN yönetiminde yürütülmüş ve Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne yüksek lisans tezi olarak sunulmuştur.

Bu çalışma; Selçuk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğünün 07201009 nolu projesi ile desteklenmiştir. Tezin hazırlanmasında her türlü görüş ve yardımlarını esirgemeyen değerli tez hocam sayın Prof. Dr. Oğuz DOĞAN'a teşekkürü bir borç bilirim. Çalışmalarım süresince her türlü destek ve yardımları ile birlikte laboratuarlarını kullanma imkânı veren Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölüm Başkanı Prof. Dr. Ali İhsan KOBYA ve tüm bölüm elemanlarına, Anadolu Üniversitesi Malzeme Bilimi Bölümü Öğretim Elemanlarından Doç. Dr. Mustafa ÖKSÜZOĞLU'na teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca araştırmaların her safhasında yardımcı olan Arş. Gör. Mücahit YILMAZ başta olmak üzere bütün S.Ü. Eğitim Fakültesi Fizik Eğitimi Bölümü elemanlarına ve S.Ü. Eğitim Fakültesi Fen Bilgisi Bölümü Arş. Gör. Dündar YENER'e de yardımları için teşekkür ederim.

Son olarak beni daima destekleyen sevgili eşim Ebru ÖZMEN'e ve aile büyüklerime yaptıkları maddi ve manevi katkılardan dolayı teşekkürü borç bilirim.

Süleyman Fatih ÖZMEN

24. KASIM.2003'te kaybettiğim CANIM ANNEMİN anısına…

ABSTRACT

M.S. THESIS

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF THE CARBON DOPING ON STRUCTURAL AND SUPERCONDUCTING PROPERTIES OF $YBa_2Cu_3O_{7-d}$ SUPERCONDUCTOR

Süleyman Fatih ÖZMEN

Selcuk University

Institute of Sciences

Advisor: Prof. Dr. Oğuz DOĞAN

2008, 69 Pages

In this research, structural and magnetic effects of the carbon incorporation on the superconductor structure of $YBa_2Cu_3O_7$ (Y123) were investigated. Two different series of samples prepared by the solid state reaction method. Samples of 1st series were prepared by quenching, and the samples of 2nd series were prepared by cooling slowly. In this way, four samples with four different doping levels were prepared for each series. Carbon atoms were substituted with Cu atoms in the structure of $YBa_2(Cu_{1-x}C_x)_3O_{7-d}$ with the ratios x=0.01, x=0.02, x=0.03 and x=0.04. The structural properties of samples were characterized by XRD and physical properties were characterized by measuring magnetization. It is revealed that very little amounth of incorporated carbon atoms were substituted for Cu atoms and the rest remain undoped. Differences are observed in the lattice parameters of doped samples. We measured critical temperatures of 1st series samples 59 K for x=0.01 and x=0.02, 53 K for x=0.03 and 57 K for x=0.04. Similarly we found critical temperatures of 2nd series samples 89.5 K for x=0.01, x=0.0 and x=0.04, 89 K for x=0.04 which reveals slow cooling has no effect on T_c. Generally, Critical current density increases with the decrease of magnetic field and decreases with the increase of magnetic field. Critical current density of doped samples decreased little compared to the undoped YBCO samples. A drastic change is not observed for different x doping levels.

Keywords. Superconductivity, YBCO, Carbon Incorporation, Critical current density

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KARBON KATKISININ $YBa_2Cu_3O_{7-d}$ SÜPERİLETKENİNİN YAPISAL VE SÜPERİLETKENLİK ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI

Süleyman Fatih ÖZMEN

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Eğitimi Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Oğuz DOĞAN

Jüri : Prof. Dr. Oğuz DOĞAN

Doc. Dr Ayhan ÖZMEN

Yrd. Doç.Dr.Ercan TÜRKKAN

Bu araştırmada, karbon katkısının $YBa_2Cu_3O_7$ (Y123) süperiletken yapısına olan yapısal ve manyetik etkileri incelenmiştir. Katıhal tepkime yöntemi ile iki farklı seride örnekler üretilmiştir. I. seri örnekleri hızlı soğutma (quench) ile elde edilirken II. seri örnekleri yavaş soğutma (slow cooling) ile elde edilmiştir. Her seriye ait dört farklı katkı oranlarında dörder örnek hazırlanmıştır. Karbon atomları $YBa_2(Cu_{1-x}C_x)_3O_{7-d}$ yapısına x=0.01, x=0.02, x=0.03 ve x=0.04 oranlarında Cu atomları yerine katkılanmıştır. Örneklerin yapısal özellikleri x-ışını kırınımı (XRD) kullanılarak, manyetik özellikleri ise manyetizasyon (M-T, M-H) ölçümleriyle incelenmiştir. Karbon atomlarının belirli bir kısmı Cu atomlarıyla yerdeğiştirirken büyük bir kısmı yapıya uyum sağlamamıştır. Katkılama sonucunda örneklerin örgü parametrelerinde de değişme gözlenmiştir. Kritik sıcaklık I. seri örnekleriden x=0.01 için 59 K, x=0.02 için 59 K, x=0.03 için 53 K ve x=0.04 için 57 K olarak bulunurken II. seri örneklerinden x=0.01, x=0.03, x=0.04 için 89,5 K ve x=0.02 için 89 K bulunmuştur. Dolayısıyla yavaş soğutma işleminin T_c'ye bir etkisi olmamıştır. Kritik akım yoğunluğu, genel olarak düşük manyetik alan altında artma gösterirken yüksek manyetik alan altında ise düşme göstermiştir. Katkılı numunelerin kritik akım yoğunlukları saf YBCO örneğine göre küçük de olsa azalma göstermiştir. Ancak x karbon katkı miktarına göre büyük farklılıklar göstermemektedir.

Anahtar kelimeler: Süperiletkenlik, YBCO, Karbon katkılama, Kritik alan yoğunluğu.

I. BÖLÜM:

1.1. GİRİŞ

Civadaki süperiletkenliğin keşfinden daha sonra, benzer özellik bazı metallerde de gözlendi. Kalay (Sn), Kurşun (Pb), İndiyum (In), Alüminyum (Al), Niobiyum (Nb) ve diğerleri. Pek çok alaşım ve metal karışımı da süperiletken özellikler göstermiştir **[1]**.

Niobiyum T_c=9,25 K ile en yüksek kritik sıcaklığa sahip süperiletken olarak en uzun süre kalma rekorunu elinde bulundurmaktadır. 1930'dan 1954'e kadar A–15 bileşikleri göze çarpmaya başlamıştır. 1941'de Niobiyum-nitrat'ın 16 K'de süperiletken olduğu bulundu. 1953'te Vanadyum-silikon 17,5 K'de süperiletkenlik özellikleri gösterdi ve 1960'da bilim adamları bir Niobiyum ve Titanyum alaşımı olan ilk ticari süperiletken teli keşfettiler. 1960'da İngiltere'de yüksek enerji parçacık hızlandırıcı mıknatıslarını Bakır kaplı Niobiyum-Titanyum'dan yaptılar ve 1987'de Amerika'da ilk süperiletken hızlandırıcı kullanıldı **[2-3]**.

1950'lerin ortalarına kadar, süperiletkenlik bir muamma olma özelliğini korudu. Pek çok bilim adamı süperiletkenliğin mekanizmasını anlamaya çalışıyordu. 1934'te, Meissner etkisinin keşfinden hemen sonra, Fritz ve Heinz London kardeşler London denklemleri olarak bilinen elektrodinamik denklemleri geliştirdiler. Bu denklemler Maxwell denklemlerinden faydalanarak Meissner etkisini tanımlıyordu. Bu, süperiletkenliğe ilk yarı-klasik yaklaşımdı **[4–5]**. Aynı yıl, L. V. Shubnikov'un grubu, Kharkov'da, $PbTI_2$ tek kristalinin iki farklı kritik alana sahip olduğunu gösterdi. Düşük olan kritik alanın üzerinde (H_{c1}), akı dışlanıyordu, akı yüksek kritik alana (H_{c2}) kadar artarak süperiletken içine nüfuz ediyordu. (H_{c2}) alanının üzerinde ise akı tamamen nüfuz ediyor ve süperiletkenliği yok ediyordu. Bu özelliği gösteren süperiletkenler II. tip süperiletken olarak bilinmeye başladı **[1–2–4–5]**. Reynolds, Maxwell, Serin ve Wright 1950'de izotop etkisini keşfetti. Bu etki, atomik kütlenin karekökünün tersiyle orantılı olan geçiş sıcaklığı olarak bilinir. Bu da bize iletkenlik elektronlarının kristal örgü ile etkileşimini verir. Bu etki, süperiletkenlikte elektron-fonon etkileşim mekanizması için destek sağlamaktadır **[2]**. London teorisi kuantum etkisini dikkate almamıştır.

Süperiletkenliği açıklamada kuantum teorisini dikkate alan ilk teori Ginzburg-Landau (GL) teorisidir **[1–2–4–5]**. Ginzburg ve Landau tarafından ileri sürülen bu teori, süperiletkenliği açıklamak için terimleri makroskobik dalga fonksiyonlarına eşdeğer olan bir düzen parametresi ile formüle etmiştir. Bu model ile I. tip ve II. tip süperiletkenler tanımlanmıştır **[1]**.

Süperiletkenliği açıklamaya yönelik oluşturulan teorilerden en kapsamlı olan ve kabul edilen teori 1957'de Amerikalı fizikçiler John Bardeen, Leon Cooper ve John Schrieffer tarafından geliştirildi. Daha sonraları BSC Teorisi olarak bilinmeye başladı **[1-2-4-5-6]**. Matematiksel olarak BCS teorisi elementler için ve basit alaşımlar için mutlak sıfıra yakın sıcaklıklarda süperiletkenliği açıklayabiliyordu ancak, daha sonraları farklı süperiletken sistemlerinde yüksek sıcaklıklarda süperiletkenliğin nasıl oluştuğunu tam olarak açıklamakta yetersiz kaldı. Cooper Fermi yüzeyinin hemen üzerinde, Fermi yüzeyi kenarından saçılan iki elektron arasında çekici bir etkileşme olabileceğini gösterdi. Bu elektron çiftine Cooper çifti denilmektedir. Cooper çiftleri süperiletkenliği açıklamakta önemli bir adım olmuştur. Bu teori neden bazı iyi iletkenlerin süperiletken olamadığını en iyi şekilde açıklamaktadır **[1-4-6-7-8]**.

L.P. Gorkov (1958) tarafından Green Fonksiyonları kullanılarak BSC modelinin problemleri çözülerek yeniden düzenlenmiştir. Gorkov'un çalışmaları Ginzburg-Landau-Abrikosov-Gorkov tarafından tamamlandı (GLAG teorisi) **[1–9–10–11–12]**.

1962'de Brian D.Josephson'un iki süperiletken malzeme arasında, hatta onlar ince bir süperiletken olmayan malzeme ya da yalıtkan ile ayrıldığında bile, elektrik akımın oluşacağını ileri sürmesi, bir başka önemli teorik gelişme oldu. Bu tünelleme olayı, günümüzde Josephson Etkisi olarak bilinir ve en zayıf manyetik alanları bile fark edebilen bir alet olan SQUID gibi elektronik aletlere uygulanabilmiştir **[1–8–9]**.

1987'de J. Bednorz ve K.A. Müller ilk yüksek T_c süperiletkeni keşfettiler. (LaBaCuO, T_c~40 K). Alex Muller ve George Bednorz, IBM Araştırma Laboratuarında, 35 K de süperiletken olan Lantan, Baryum, Bakır ve Oksijenden ilk seramik perovskit yapmayı başardılar **[1-2-4-7-9-10-11-13]**. Araştırmacılar normalde yalıtkan olan bu maddeleri

süperiletken olarak düşünmemişlerdi. 1987'de, Lantan yerine İtriyum kullanan Muller ve Bednorz 92 K'de süperiletken olan seramik geliştirmeyi başardılar. 1987'de, Chu ve arkadaşları 94 K geçiş sıcaklığına sahip olan ve Y-Ba-Cu-O sistemini temel alan süperiletken bileşiği sentezlemeyi başardılar **[1-4-7-10-11-14]**. Daha sonra geçiş sıcaklığında meydana gelen en büyük sıçrama 1988'de, 110 K ve 125 K geçiş sıcaklığına sahip olan BiSrCaCuO ve Tl-Ca-Ba-Cu-O süperiletkenleri ile meydana geldi. Şu anda dünya rekoru 138 K ile $Hg_{0.8}Tl_{0.2}Ba_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$ bileşiğine aittir. 300000 atmosfer gibi aşırı büyük basınçlarda T_c yaklaşık olarak 25–30 K daha yukarıya çıkmaktadır **[7]**.

Fizikte kullanılan araştırma araçlarındaki son gelişmeler, basınç altında ve durmadan artan sıcaklıklarda daha önce süperiletken olmadığı bilinen birçok elementte süperiletkenliği mümkün kılmıştır. Mart 2001'de, Jun Akimitsu ve arkadaşları Tokyo'da süperiletken geçiş sıcaklığı 40 K olan magnezyum diboride (MgB_2) keşfettiler.

Bakır oksitlerde süperiletkenlik araştırmalarına odaklandıktan 20 yıl sonra ilgi magnezyum diboride ve temel elementler gibi daha basit materyallere doğru yön değiştirdi. Son zamanlarda basit materyallerin, şaşırtıcı bir şekilde yüksek kritik sıcaklıkta (MgB_2 için 40 K) –ki bu basit bir element için en yüksek T_c dir- süperiletken olduğu rapor edilmiştir. (MgB_2 ikili bileşendir ve 40 K T_c vardır, Lityum için basınç altında 20 K dir.) Son bir kaç yıl boyunca fizik topluluğu birçok yeni elementte gözlenen süperiletkenlik ile sevinmişlerdir. Sülfür 17 K, oksijen 0,5 K, nanotüp içindeki karbon (karbon nanotüp) 15 K, elmas formu 4 K, demirin manyetik olmayan durumu 1 K ile lityum 20 K, bor 11 K gibi hafif elementler bunlardan bazılarıdır ve basınç altında süperiletken özellik göstermektedir. Bir süre sonra süperiletkenliğin 100. yılını kutlarken bu son gelişmeler periyodik tablo elementlerinden hala gizli olanlara ilişkin temel sorulara verilen cevapları vurgulamaktadır.

1.2. SÜPERİLETKENLERİN ÖZELLİKLERİ

1.2.1. Elektromanyetik Özellikleri

1.2.1.1. Geçiş Sıcaklığı (Kritik Sıcaklık)

Süperiletkenlik, bazı metallerin oldukça düşük sıcaklıklardaki elektriksel ve manyetik özelliklerinin sıra dışı haline verilen addır. Yani bir süperiletken maddenin sıcaklığı belli bir sıcaklık değerinin altına düşürüldüğünde, elektrik yük akışına karşı tüm elektriksel direncini kaybeder. Normal durumdan süperiletken duruma dönüşüm sıcaklığı "*kritik sıcaklık*" olarak isimlendirilmiştir ve T_c ile gösterilmektedir.

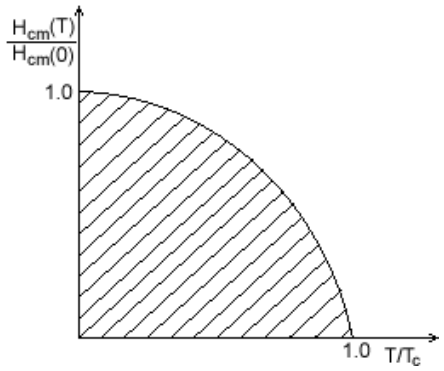
1.2.1.2. Kritik Alan

Daha sonra göreli olarak zayıf bir manyetik alan ile de süperiletkenliğin yok edilebileceği keşfedildi. Bu alan, H_{cm} ile gösterilen "*kritik manyetik alan*"dır. H_{cm}'nin sıcaklığa bağlılığı deneysel formülle

$$H_{cm}(T) = H_{cm}(0)\left[1-(T/T_c)^2\right] \tag{1.1}$$

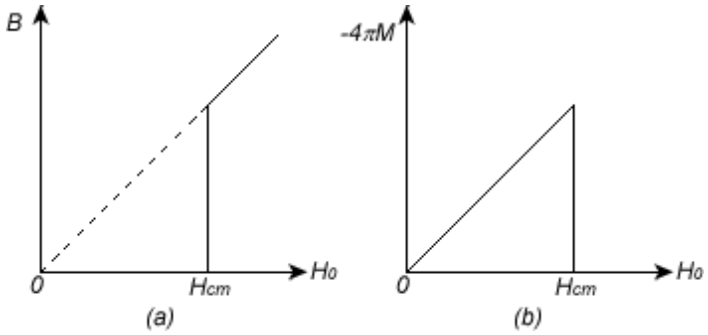
olarak ifade edilmektedir **[1]**.

Bu bağımlılık, süperiletkenlik durumunu *H-T* faz diyagramı şeklinde ifade eden şekil 1.1'de gösterilmiştir. Taralı alanın içindeki her nokta süperiletkenlik durumuna tekabül etmektedir **[1]**.

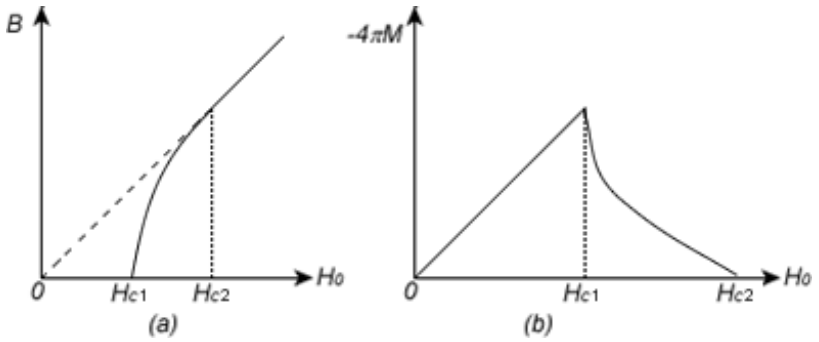


Şekil 1.1. Kritik manyetik alan H_{cm}'nin sıcaklığa bağlılığı.

Süperiletken maddeler uygulanan manyetik alandaki davranışlarına göre I. ve II. tip olmak üzere iki gruba ayrılmışlardır. I. tip süperiletkenler genellikle saf maddelerden olup manyetik alan bir kritik değere ulaşıncaya kadar (H_{cm}) alanı dışlayan basit metallerdir. II. tip süperiletkenler de ilk kritik alan değerinden (H_{cl}) daha yüksek bir kritik alan değerine daha sahiptirler (H_{c2}). Eğer uygulanan manyetik H_{cl} alan ile H_{c2} arasında ise madde girdaplı hal (vortex) olarak bilinen karmaşık bir halde bulunur. Girdaplı halde sıfır dirence sahip olabilir. Bu haldeyken manyetik alan numune içine kısmen nüfuz edebilir. Bu durumlar şekil 1.2'de ve şekil 1.3'te de gösterilmektedir.



Şekil 1.2. (a) I. tip bir süperiletkenin manyetizasyon eğrisi. (b) I. tip bir süperiletkenin H_o'a karşı M birim hacim başına düşen manyetik momenti.



Şekil 1.3. II. tip bir süperiletkenin manyetizasyon eğrisi (a) *B* manyetik indüksiyonun H_o dış manyetik alanın bir fonksiyonu olarak gösterilmesi. (b) II. tip bir süperiletkenin H_o'a karşı *M* birim hacim başına düşen manyetik momenti.

1.2.1.3. Messiner Etkisi

Serbest bir atomun manyetik momenti;
a- Elektronların sahip oldukları spinden
b- Elektronların çekirdek etrafındaki yörünge açısal momentumundan
c- Bir dış manyetik alanda kazandıkları yörünge momentinden oluşur.
İlk iki etken mıknatıslanmaya paramanyetik üçüncüsü ise diyamanyetik katkı yapar.

M manyetizasyonu birim hacimdeki manyetik moment olarak tanımlanır. Birim hacimdeki manyetik duygunluk ise $\chi = \frac{\mu_0 M}{B}$ olup, B manyetik indüksiyon şiddetini gösterir. χ boyutsuzdur. M/B birim sistemine bakılmaksızın duygunluk olarak adlandırılır. Duygunluğu negatif olan maddeler diyamanyetik, pozitif olanlar ise paramanyetik olarak adlandırılır.

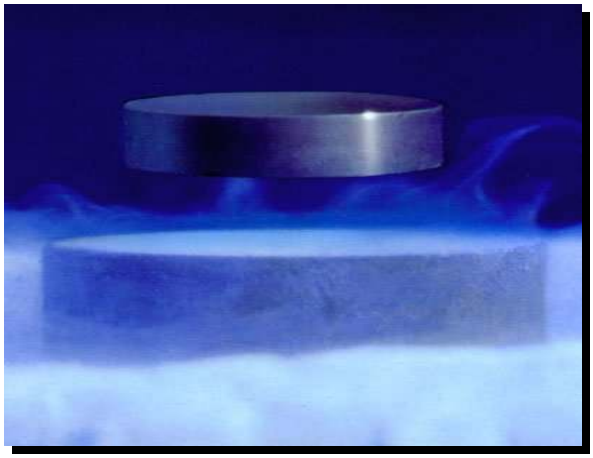
Diyamanyetizma bir numunedeki elektrik yüklerin, uygulanan bir dış manyetik alana karşı numune içini perdeleme eğilimi ile bağlantılıdır. Elektromanyetizmadaki Lenz yasası gereğince bir elektrik devresinde manyetik akı değiştikçe bu değişikliğe karşı koyacak yönde etkileşmeli bir akım oluşur.

Bir süperiletkende veya bir atomdaki elektron yörüngesinde etkileşmeli akım manyetik alan var oldukça devam eder. Etkileşmeli akımın manyetik alanının yönü Lenz kanununa uyar ve bu akımın yol açtığı manyetik moment diyamanyetik karakterde olur. Normal metallerde bile iletkenlik elektronlarından kaynaklanan diyamanyetik bir katkı olur ve bu diyamanyetizma elektron saçılmalarıyla yok edilemez. Atomlar ve iyonlardaki diyamanyetizma incelemesi Larmor teoremine dayanır.

Süperiletkenlik keşfedildikten sonraki 22 yıl boyunca bilim adamları süperiletkenin sadece ideal bir iletken olduğuna yani sıfır dirence sahip bir metal parçası olduğuna inanmışlardı **[1]**.

Aslında mükemmel bir iletken, dış manyetik alan sıfırken, kritik sıcaklığın altına kadar soğutulup daha sonra bir manyetik alan içine sokulduğunda, manyetik alan çizgilerini dışlarlar. Bunun nedeni, alanın iletken yüzeyine nüfuz etmesiyle birlikte, Lenz kuralı gereğince alana zıt yönde bir manyetik alanın ortaya çıkmasıdır. Fakat iletkene öncelikle bir alan uygulanıp, daha sonra soğutulduğunda, malzeme içine giren manyetik akı dış manyetik alan kaldırılsa bile değişmez. Mükemmel iletkenlerin, manyetik alan içindeki davranışı, alan değişimlerini önlemeye çalışan Eddy Akımları ile açıklanır.

Maddelerin, oldukça düşük sıcaklıklarda nasıl bir davranış sergilediğini anlamak için 1933 yılında ikinci büyük adım, Walter Meissner ve Robert Ochsenfeld'ın; bir süperiletkenin dış bir manyetik alanı dışladığını keşfetmeleri ile atıldı. Bu olay, mükemmel diyamanyetizma olarak bilinir ve günümüzde, "*Meissner Etkisi*" olarak isimlendirilir. 1945'de V. Arkadiev Meissner etkisini, bir süperiletken malzemenin küçük bir mıknatısı yüzeyinden belli bir mesafede asılı halde tuttuğunu göstererek ispatlamıştır.



Şekil 1.4. Meissner etkisiyle mıknatıs süperiletken üzerinde havada asılı kalır.

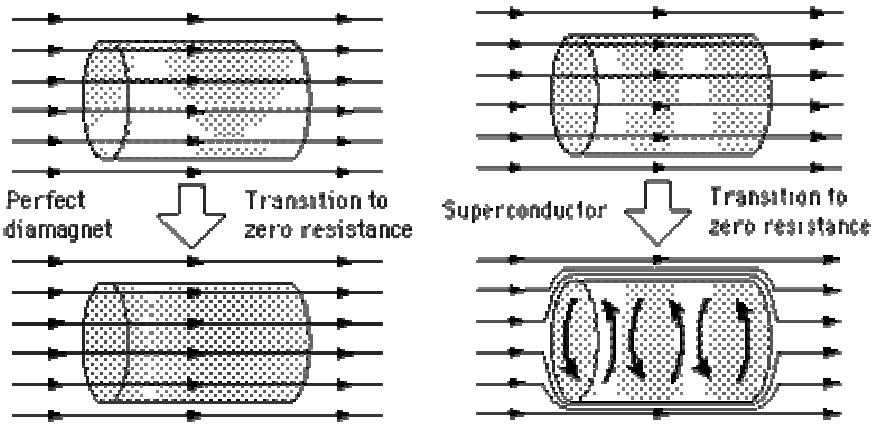
Bu keşif, son derece önemlidir. Çünkü sıfır indüksiyon, $H < H_c$'de süperiletkenlik halinin ayırt edici bir özelliği olarak kullanılabilir. Dahası süperiletken hale geçişin bir faz geçişi olduğunu gösterir. R yarıçaplı ideal bir süperiletken silindir ekseni boyunca yönelmiş olan bir dış

$$B_{uy} = B_0 = \mu_0 H \tag{1.2}$$

alana yerleştirildiğinde demanyetizasyon yada perdeleme akımının, silindiri çevreleyen daireler içinde akmasına neden olur. Dış manyetik alana konan silindir M mıknatıslanması kazanır. Silindirin derinliklerine doğru; H alanı manyetizasyonu dengeler. $H_{iç} = -M$ Yani malzeme içindeki indüksiyon alanı sıfırdır. χ_m manyetik duygunluk (suseptibilite) olmak üzere mıknatıslanma;

$$M = \chi_m H \tag{1.3}$$

olarak yazılır. $M = -H$ olduğuna göre; $\chi_m = -1$ olmalı. Yani suseptibilitesi -1 olan maddelerin içine manyetik alan nüfuz etmez. Bu sonuç, aslında süperiletkenlerin mükemmel iletken değil, mükemmel diyamanyetik malzemeler olduklarını gösterir.



Şekil 1.5. Süperiletkende dış manyetik alana zıt yönlü bir manyetizasyon oluşur.

1.2.2. Termodinamik Özellikleri

Bir metalin ısısal özellikleri de, elektromanyetik özellikleri gibi, süperiletken faza geçiş süresince sıcaklık azalırken keskin bir geçiş gösterir. Meissner etkisi, manyetik alanın varlığında normal-süperiletken geçişin tersinir bir işlem olduğunu gösterir. Bu durumda Q ısısı alındığında madde süperiletken hale geçiyorsa aynı ısı verildiğinde de madde başlangıçtaki özelliklerine, yani normal hale geri döner.

$$H_c = H_0\left[1-\left(T/T_c\right)^2\right] \tag{1.4}$$

Bu nedenle, termodinamik yasaları aynı zamanda N-S faz geçişine de uygulanır. Bu durumda değişken olarak manyetik alan şiddeti ve sıcaklık kullanılır.

1.2.2.1. Süperiletkenin Serbest Enerjisi

Süperiletken halin daima daha düşük enerjili olması ve geçiş sıcaklığında normal ve süperiletken hal enerjilerinin eşitliği nedeniyle **[15]** bu nokta serbest enerji, başlangıç noktası alınır.

R yarıçaplı silindirik bir süperiletken için, T sıcaklığında ve dış manyetik alanın olmaması durumunda, süperiletkenlik halinin birim hacim başına Gibbs serbest enerjisi $g_s(T,0)$ ve normal halininkinin $g_n(T,0)$ şeklinde gösterilir. Normal haldeki malzeme için dış manyetik alan ihmal edilebilir bir manyetizasyon oluşturur. Bundan dolayı, normal hal serbest enerjisi sabit kalır.

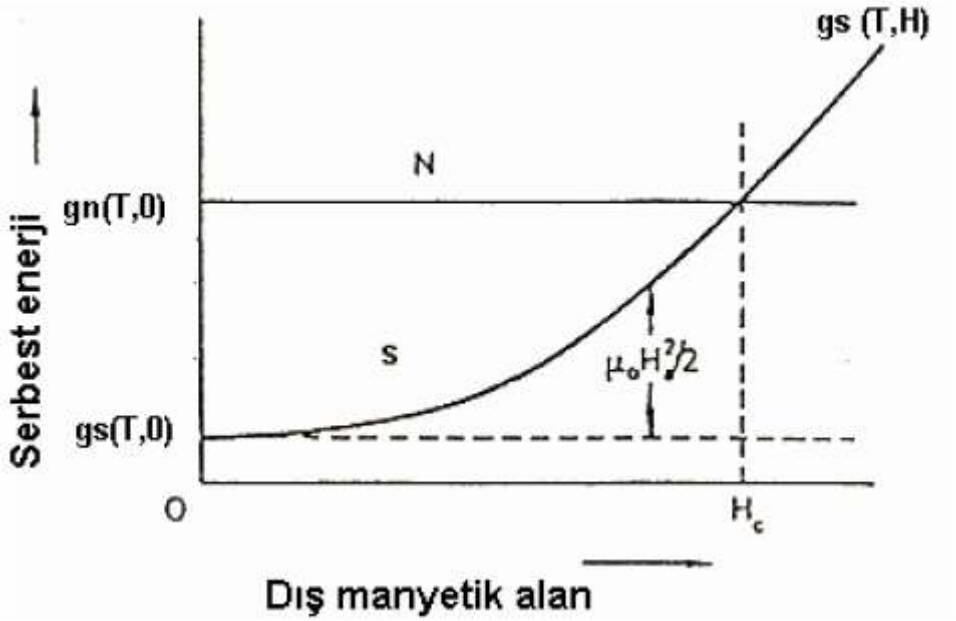
Süperiletken fazdaki bir silindir için ise, ekseni boyunca yönelmiş bir dış manyetik alan ($H\alpha$),malzeme içinde M manyetizasyonu oluşturur. Bir (dH) manyetik alan değişimiyle, dış manyetik alan süperiletken üzerinde bir iş yapar ve bu iş serbest enerjisi olarak depolanır.

$$\Delta g_s\left(H_\alpha\right) = -\mu_0 \int_0^{H_\alpha} \vec{M} d\vec{H} \tag{1.5}$$

Süperiletkene uygulanan manyetik alan, maddenin içinde manyetik alana göre negatif yönlü bir manyetizasyon üretir. Yani $M = -H$ olur ve serbest enerjinin

$$\begin{aligned} g_s(T,H) &= g_s(T,O) + \mu_0 \int_0^{H_\alpha} |M| dH \\ g_s(T,H) &= g_s(T,O) + \mu_0 \frac{H_\alpha^2}{2} \end{aligned} \tag{1.6}$$

şeklinde bir artış göstereceği görülür. Böylece bir süperiletkene bir manyetik alan uygulandığında, serbest enerjisi $\mu_0 \frac{H_a^2}{2}$ kadar artar.



Şekil 1.6. Normal metal ve süperiletkenin serbest enerjisinin manyetik alanla değişimi

Şekil 1.6'dan da görüldüğü gibi alan şiddeti yeterince artırılırsa, süperiletken halin serbest enerjisi, normal halininkinden fazla olacaktır. Bu durumda da metal artık süperiletken olarak kalamaz ve normal hale döner. Yani numunenin süperiletken olarak kalması için;

$$g_n(T,0) - g_s(T,0) < \mu_0 \frac{H_c^2}{2} \tag{1.7}$$

olmalıdır. Bu sonuçlardan; serbest enerjiler cinsinden, süperiletkenliği bozan kritik manyetik alan şiddeti belirlenir ve;

$$H_c(T) = \left\{ \frac{2}{\mu_0} \left[g_n(T,0) - g_s(T,0) \right] \right\}^{\frac{1}{2}} \tag{1.8}$$

ile verilir ve bu, kritik akım yoğunluğu cinsinden verilen kritik alanın farklı gösterimidir.

1.2.2.2. Entropi (S)

Birim hacim başına entropi

$$\left(S = -\left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_{P,H_\alpha} \right) \tag{1.9}$$

kullanılarak; iki faz arasındaki entropi farkı, kritik manyetik alan cinsinden belirlenir.

$$S_n - S_s = -\mu_0 H_c \frac{dH_c}{dT} \tag{1.10}$$

(H_a T 'den bağımsız) yukarıdaki eşitlikten de bazı önemli fiziksel sonuçlar çıkarılabilir. Bunlar;

- H, sıcaklık ile ters orantılı olduğundan dolayı, dH_c/dT daima negatif ve böylece (1.10) eşitliğinin sağ tarafı daima pozitif olmalıdır. O halde; süperiletken halin entropisi, normal hal entropisinden daha küçük yani, süperiletken faz normal fazdan daha düzenlidir.
- $T = T_c$'de $S_s \sim S_n$ olduğuna göre, kritik sıcaklıktaki faz geçişi için bir ısıdan ($\Delta Q = T\Delta S$) söz edilmez ve bundan ötürü bu geçiş, ikinci mertebe faz geçişidir.
- $T < T_c$ 'de süperiletken fazdan normal faza geçiş, yeterince güçlü bir manyetik alan uygulandığında oluşur. Çünkü bilindiği gibi $S_s < S_n$'dir ve böyle bir geçiş ancak ısı absorbsiyonu ile olabilir. Böylece $T < T_c$'de manyetik alandan dolayı ortaya çıkan faz geçişleri birinci mertebe faz geçişleridir.

1.2.2.3. Süperiletkenin Isı Sığası (C_s)

Sıfır manyetik alandaki faz geçişi sırasında aşağıda açıklanan iki sıradışı davranış gözlenir.

- T_c'de; $C_s(T_c) \cong 3C_n T_c$ olacak şekilde, süperiletken hal elektronik spesifik ısısında bir sıçrama gözlenir.

- $T<Tc$'de; Cs lineer olmayan(exponansiyel), hızlı bir düşüş gösterir ve termodinamiğin üçüncü yasası gereğince de $T=0$'da sıfır olur.

Entropiye bağlı olarak spesifik ısıyı ele alırsak, bazı aydınlatıcı eşitliklere ulaşabiliriz.

$$C = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right) \tag{1.11}$$

ve (1.10) eşitliği kullanılarak iki faz arasındaki ısı sığası farkı;

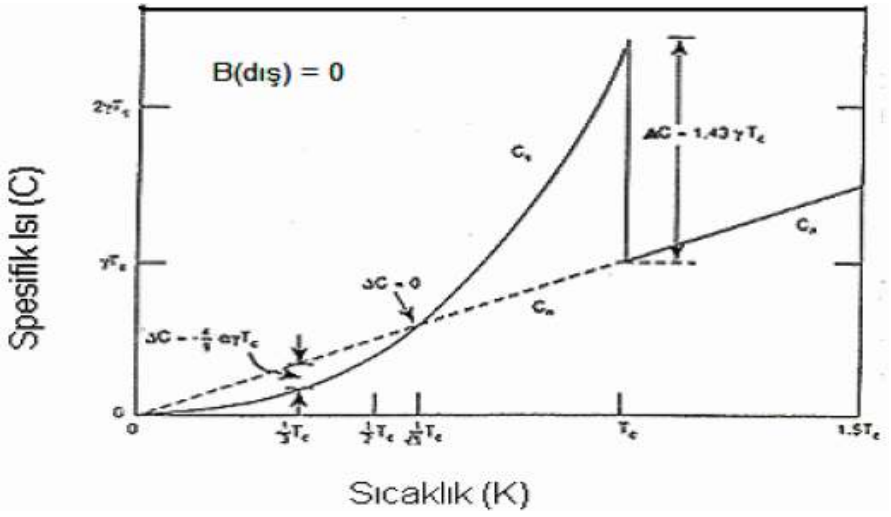
$$C_s - C_n = \mu_0 T\left[\left(\frac{\partial H_c}{\partial T}\right)^2 + H_c \frac{\partial^2 H_c}{\partial T^2}\right] \tag{1.12}$$

olur. Kritik sıcaklıkta T =T_c ve H_c =0 olduğuna göre;

$$C_s - C_n = \mu_0 T\left(\frac{\partial H_c}{\partial T}\right)^2_{T_c} \tag{1.13}$$

bulunur. Bu formül Rutgers Formülü olarak bilinir ve $T = T_c$'de, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak spesifik ısıda süreksiz bir sıçramanın varlığını gösterir. Bu durumda süperiletken haldeki elektronik ısı sığası $C_s \alpha \exp[\Delta(T)/k_B T]$ şeklinde ifade edilir.

Burada $\Delta(T)$ enerji aralığıdır. En düşük uyarılmış hali, taban halinden ayıran bir $\Delta(T)$ enerjisinin süperiletken elektron düzeyleri arasında var olabileceğini ifade eder. Yapılan deneylerde de bu enerji aralığı onaylanmıştır.



Şekil 1.7. Normal ve süperiletken hal ısı sığası

İÇİNDEKİLER

ÖZET i

ABSTRACT ii

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR iii

İÇİNDEKİLER v

I. BÖLÜM 1

1.1. GİRİŞ 1

1.2. SÜPERİLETKENLERİN ÖZELLİKLERİ 4

1.2.1. Elektromanyetik Özellikleri 4

1.2.1.1. Geçiş Sıcaklığı (Kritik Sıcaklık) 4

1.2.1.2. Kritik Alan 4

1.2.1.3. Messiner Etkisi 6

1.2.2. Termodinamik Özellikleri 9

1.2.2.1. Süperiletkenin Serbest Enerjisi 9

1.2.2.2. Entropi (S) 12

1.2.2.3. Süperiletkenin Isı Sığası (C_s) 12

II. BÖLÜM: YÜKSEK SICAKLIK OKSİT SÜPERİLETKENLERİ 14

2.1. GİRİŞ 14

2.1.1. Yüksek Sıcaklık Oksit Süperiletkenlerinin Yapısal Özellikleri 15

2.2. YBCO'NUN GENEL ÖZELLİKLERİ 16

2.2.1. YBCO'nun Kristal Kimyası 17

2.2.2. YBCO'da İyon Katkılama-Yerdeğiştirme Etkileri 19

2.3. KAYNAK ARAŞTIRMASI 24

2.3.1 Karbon Katkılama Çalışmaları 24

2.3.2. Bakır Bölgesine Yapılan Katkılamalar 27

2.4. MAGNETİZASYON VE ALINGANLIK **28**
2.4.1. Manyetizasyon Histerezis **29**

III. BÖLÜM: MATERYAL VE METOD **32**

3.1. YBCO SÜPERİLETKEN HAZIRLAMA METODLARI **32**
3.2. $YBa_2Cu_3O_7$ SÜPERİLETKEN NUMUNELERİN HAZIRLANMASI **33**
3.3. X-IŞINI KIRINIM ÖLÇÜMLERİ **35**
3.4. MANYETİZASYON ÖLÇÜMLERİ VE ÖLÇÜM SİSTEMLERİ **36**
3.4.1. Titreşim Örneklemeli Manyetometre (VSM) Modülü **38**
3.4.2. VSM Sisteminde Manyetizasyon Ölçümü **38**

IV. BÖLÜM DENEYSEL BULGULAR **40**

4.1. GİRİŞ **40**
4.2. XRD ANALİZLERİ **40**
4.3. MANYETİZASYON ÖLÇÜMLERİ **45**
4.3.1. Direnç ölçümleri **45**
4.3.2. Manyetizasyon Ölçümleri **50**
4.3.3. I. ve II Seri Örneklerin Manyetizasyon Ölçümleri **51**
4.4. KRİTİK AKIM YOĞUNLUĞU ÖLÇÜMLERİ **55**
4.4.1. Kritik Akım Yoğunluğu Hesabı **55**
4.4.2. I. ve II. Seri Örneklerin Kritik Akım Yoğunlukları Hesabı **55**

V. BÖLÜM SONUÇ VE TARTIŞMA **64**

VI. BÖLÜM KAYNAKLAR **67**

II. BÖLÜM: YÜKSEK SICAKLIK OKSİT SÜPERİLETKENLERİ

2.1. GİRİŞ

1986 yılı, süperiletkenlik dünyasında bir dönüm noktası olmuştur. IBM Araştırma Laboratuarındaki araştırmacılardan Alex Muller ve George Bednorz, o zamana kadar bilinen en yüksek sıcaklık olan 30 K'de kırılgan bir süperiletken seramik oluşturdular. Muller ve Bednorz'un sentezlediği, La-Ba-Cu-O bileşiği; yüksek sıcaklık süperiletkenlik (HTSC) dönemini başlattı. 1987'nin ocak ayında, C.W.Chu ve M.K. Wu başkanlığındaki bir grup araştırmacı, Muller ve Bednorz geliştirdiği yapıdaki lantanyum yerine İtriyum katarak 93 K'lik kritik sıcaklığa ulaşmayı başardılar. Böylece ilk kez, bir malzemede ($YBa_2Cu_3O_7$) oldukça yaygın bir soğutucu olan sıvı azottan (77 K) daha yüksek sıcaklıklarda süperiletkenlik elde edildi ve helyumla çalışan soğutucular yerine daha ucuz olan azotla çalışan soğutucuları kullanarak süperiletkenliği çalışmak mümkün hale geldi. Bednorz ve Muller'in $La_{2-x}Ba_xCuO$ yüksek sıcaklık oksit süperiletkenini keşfinden sonra bir takım oksit aileleri sentezlenmiştir (Tablo 2.1).

Tablo 2.1. Yüksek sıcaklık süperiletkenleri ve kritik sıcaklıkları

Bileşik	Kritik Sıcaklık (K)	Bileşik	Kritik Sıcaklık (K)
$La_{2-x}Sr_xCuO_4$	30 – 40	$Tl_2Ba_2CuO_6$	90
$La_{2-x}Ba_xCuO_4$	30 – 40	$Tl_2Ba_2CaCuO_6$	110
		$Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$	125
$YBa_2Cu_3O_7$	94		
$YBa_2Cu_4O_8$	80	$HgBa_2CuO_y$	94
$Y_2Ba_4Cu_7O_{15}$	90 – 92	$HgBa_2CaCu_2O_y$	127
		$HgBa_2Ca_2Cu_3O_y$	134
$Bi_2Sr_2CuO_6$	12	$HgBa_2Ca_3Cu_4O_y$	126
$Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$	90	$HgBa_2Ca_4Cu_5O_y$	112
$Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$	110		

1993 yılına kadar yüksek sıcaklık süperiletkenlerinde ulaşılan rekor kritik sıcaklık $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+x}$ için, düşük basınçta 133,5 K ve 30 GPa basınç altında 164 K'dir. 1993 yılından sonra en yüksek kritik sıcaklık 1995 yılında, 138 K ile (normal basınçta) $Hg_{0.8}Tl_{0.2}Ba_2Ca_2$-$Cu_3O_{8.33}$ bileşiği (seramiği) kullanılarak elde edildi. O zamandan beri daha yüksek bir geçiş sıcaklığına ulaşılamadı ama T_c=127 K ile $Ba_2Ca_{3-y}Cu_{3+y}O_x$, 40 K

ile MgB_2 ve alan indüklemeli T_c=117 K'lik C^{60}, 89 K T_c'li $CaCuO_2$ gibi yeni yüksek sıcaklık süperiletken bileşikler elde edilmeye devam etmektedir.

2.1.1. Yüksek Sıcaklık Oksit Süperiletkenlerinin Yapısal Özellikleri

Yeni yüksek T_c'li malzemelerinin birçoğu bakır oksit bileşikleridir. Şu ana kadar ayrıntılı olarak incelenen değişik süperiletken bileşikler, perovskit olarak adlandırılan kristal yapı cinsinden sınıflandırılabilirler. İlk sınıf $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ kübik perovskitlerdir (a = b = c). Bu malzeme ilk yüksek T_c'li malzemelerden birisi olup, geçiş sıcaklığı 10 K'dir. $KNiF_4$ yapısı olarak bilinen ikinci sınıf ise, tetragonal yapıya sahip (a=b≠ c) tek tabakalı perovskitlerdir. Buna bir örnek T_c'si yaklaşık olarak 38 K olan $La_{1,85}Sr_{0,15}CuO_4$'tür. Burada a ile b örgü sabitleri, oksijen düzleminde ölçülmektedir ve c de bu düzleme diktir. Üçüncü sınıf ise ortorombik yapıya sahip (a≠ b≠ c), $YBa_2Cu_3O_7$ gibi (T_c≈ 92 K) çok tabakalı perovskitlerdir. Bu sınıftaki bileşik metallerin bağıl oranlarından dolayı, bazen 1–2–3 malzemeleri olarak adlandırılmaktadırlar.

Bu malzemelerin kristal yapıları; CuO_2 düzlemli ve eksik-oksijene sahip perovskit yapılar olarak tanımlanabilir. Daima güçlü bir anizotropiye yani süperiletkenlik özelliklerinde yön duyarlılığına sahiptirler. Etkin süperakımlar; Josephson çiftlenimi ile birbirlerine bağlanmış CuO_2 düzlemleri boyunca akar. Yüksek sıcaklık süperiletkenlerin 10^{21}/cc'lik taşıyıcı yoğunluğu; elementel düşük sıcaklık süperiletkenlerinkinin yaklaşık iki katı kadardır. Eşuyum uzunluğu ise düşük sıcaklık süperiletkenlerine göre daha küçüktür ve düzlem doğrultusuna göre farklılık gösterir. Yani; CuO_2 düzlemine dik doğrultuda yaklaşık 3 A^0, bu düzlem boyunca 10 A^0 olarak değişime sahiptirler. Buradan maksimum süperakımlar bakır-oksijen düzlemlerinde yüksek, bu düzlemlere dik doğrultuda ise çok düşük olduğu sonucuna varabiliriz. Ayrıca 0 K'deki bakır alaşımları, CuO_2 düzlemine dik doğrultu için 150 T'lık (dünyanın manyetik alanının bir milyon katı) bir kritik manyetik alana sahiptirler **[16]**.

[Y-Ba-Cu-O], [Bi-Sr-Ca-Cu-O] ve [Tl-Ba-Ca-Cu-O] oksit süperiletken sistemleri pratik uygulamalar için oldukça çekicidir. Çünkü sıvı azot sıcaklığında süperiletken

olabilmektedirler **[14]**. Şu ana kadar, La-Ba-Cu-O, Y-Ba-Cu-O, Bi-Sr-Ca-Cu-O, Tl-Ba-Ca-Cu-O ve Hg-Ba-Ca-Cu-O olmak üzere beş temel yüksek sıcaklık oksit süperiletkenleri keşfedildi ve çalışıldı **[13]**.

YBCO ilk sentezlenen ve halen en yaygın olarak incelenen malzemelerden biridir. Her bir YBCO birim hücresi; İtriyum atomlarının bir düzlemi ile ayrılmış ve iki BaO tabakası arasında kalmış iki CuO_2 düzlemi içerir. Cu-O tabakalarındaki oksijen dağılımına ve miktarına bağlı olacak şekilde; olası iki simetriye (tetragonal ya da ortorombik) sahiptir **[16]**.

Bi-Sr-Ca-CuO ve Tl-Ba-Ca-CuO ailelerinin genel formülü $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_y$ ve $Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_y$'dir. Burada n=1, 2 ve 3 değerleri alabilmekte ve birim hücredeki CuO_2 düzlemlerinin değerini göstermektedir. Üç temel tabakalanmış fazı vardır. Bu bileşikler ortorombik yapıya sahip olup Cu-O zincirleri içermezler.

$HgBa_2Ca_{n-1}Cu_2O_y$ ailesinin yapısı, n adet CuO_2 ve (n-1) adet Ca tabakasının BaO/HgO/BaO kaya tuzu arasında sandviçlenmesi ile inşaa edilir. Bu Hg bileşikleri yüksek kritik sıcaklığa sahiptir. T_c, CuO_2 tabakasının (n sayısının) artması ile artar ve n>3 için azalır. n=1,2,3,4 ve 5 bileşikleri için sırasıyla 94 K, 127 K, 135 K, 126 K ve 112 K kritik sıcaklıklar kaydedilmiştir **[13]**.

2.2. YBCO'NUN GENEL ÖZELLİKLERİ

Diğer yüksek T_c süperiletkenleri gibi; YBCO'da II. tip süperiletken sınıfına girer. Yani bu yapıda da manyetik alanın dışlanması için bir enerji kullanımının gerekliliği yerine, manyetik alan süperakımlarla çevrelenmiş, girdap denilen akı tüpleri içine hapsedilmiştir.

Normal bölge ile süperiletken bölge arasındaki ara yüzey enerjisi negatiftir ve bundan dolayı eşuyum uzunluğu(ξ) girginlik derecesinden (λ) daha küçüktür. Buna göre; tanecik sınırlarının zayıf bağlantılar gibi davranabilmeleri için boyutlarının yeterli

büyüklükte olması gerekir. Buda yüksek T_c seramik bulk süperiletkenlerde akım yoğunluğunun nispeten daha küçük olmasının açıklaması kabul edilir.

YBCO; diğer seramik süperiletkenlerle kıyaslandığında sayısız avantajlara sahiptir.

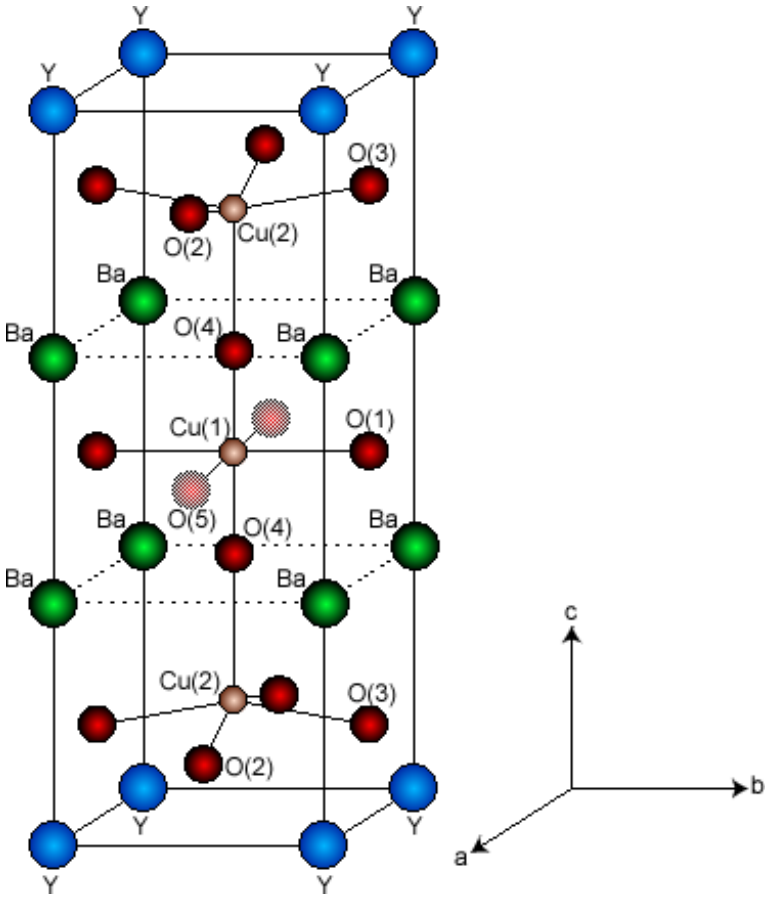
* 77K'den büyük kritik sıcaklığa sahip bilinen kararlı dört elementli tek bileşiktir.
* Toksik elementler ya da kararsız bileşikler içermez.
* Tek-fazlı YBCO hazırlamak nispeten daha kolaydır.
* HTS malzemelere oranla daha düşük anizotropiye sahiptirler ve daha güçlü manyetik alanlarda daha yüksek akım yoğunlukları taşıyabilirler.

Ayrıca bu sistemin geçiş sıcaklığı 80K olan YBCO–124 ve 50K olan YBCO–247 fazları da vardır. Bu iki faz normal koşullarda oluşturulamazlar. Yani oldukça yüksek oksijen basıncına ya da normal basınçta hava ortamındaki ek alkali metal bileşiklerine ihtiyaç vardır.Y124, $YBa_2Cu_4O_8$ yapısında olmak üzere sabit oksijen miktarı içerir **[16]**.

2.2.1. YBCO'nun Kristal Kimyası

Basit yapıdaki bakır oksit perovskitler, metal değil yalıtkandırlar ve sadece daha karmaşık kristal yapılar oluşturulduğunda (katkılama) metal gibi davranıp süperiletken olma olasılığı gösterirler **[16]**.

Y-Ba-Cu-O oksit ailesi Cu-O zincirleri ve kare-piramit CuO_2 düzlemlerinin her ikisinde de görülen Bakır ve Oksijen yüzünden diğerlerinden ayrılır (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. Ortorombik yapıdaki $YBa_2Cu_3O_7$'nin birim hücresi.

Bakırın kristolografik olarak iki bağımsız pozisyonun varlığı (CuO_2 düzleminde Cu(2) ve Cu-O zincirinde Cu(1)) bu ailenin en önemli özelliğidir. Y-Ba-Cu-O ailesinin tüm üyeleri birim hücrede CuO_2 düzlemine sahiptir ama tek ve çift Cu-O zincirlerinin bulunmasına göre farklılık gösterirler. $YBa_2Cu_3O_7$ bir zincire sahiptir. $YBa_2Cu_4O_8$ ise birim hücrede iki zincire sahiptir ve c yönü boyunca $Y_2Ba_4Cu_7O_{15}$ sırasıyla tek-zincir ve çift-zincir hücrelerine sahiptir.

$YBa_2Cu_3O_{7-y}$, ortorombik fazdan (süperiletken faz) tetragonal faza (yarıiletken faz) geçerken zincirlerdeki oksijen kaybından çabuk etkilenir. Bu ortorombik-tetragonal geçişi, bir düzen-düzensizlik yapısal faz geçişidir ve oksijenin kısmi basıncına ve sıcaklığa bağlı olan, stokiyometrik olmayan y parametresi tarafından belirlenir. y = 0 ile tamamen oksijenlenmiş durum (ortorombik) O(1) yerlerinde oksijen atomlarının düzenlenmesiyle meydana gelir. Böylelikle tek boyutlu Cu-O zinciri şekillenir.

y arttıkça, oksijen materyalden ve düzensiz olan O(1) yerlerinden normalde boş olan O(5) yerlerine gider. Ortorombik-tetragonal faz geçişi oksijen difüzyon kinetiği tarafından kontrol edilen evrimsel bir işlemdir. Oksijen boşluklarının düzenlenmesi sonucu oluşan zincirler sadece ortorombik fazda görülür. Oksijen konsantrasyonunun çeşitliliği materyali üretme işlemi boyunca ısıtama ve soğutma şartlarına bağlıdır. Tek zincir $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ oksijen kaybına bağlı olarak ($0<y<0,6$) 94 K'den 0 K'e kadar değişen süperiletkenlik geçiş sıcaklığına sahiptir. $YBa_2Cu_3O_{7-y}$'nun normal ve süperiletken durumun her ikisinin de özelliği, oksijen konsantrasyonuna ve ortorombik fazda oksijen düzenlemesinin derecesine oldukça güçlü bir şekilde bağlıdır. Süperiletken $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ faz ortamdaki gazın tipine (hava, oksijen vs) ve oksijen basıncının değerine bağlı olarak 600 ^oC den 750 ^oC aralığındaki sıcaklıklarda ısıtma süresince ortorombik-tetragonal faz geçişi gösterir.

Çift zincir $YBa_2Cu_4O_8$ süperiletkenlerinin kritik sıcaklığı (yaklaşık 80 K) oksijen kaybından çok etkilenmez. $Y_2Ba_4Cu_7O_{15}$ bileşiği de yüksek bir geçiş sıcaklığına bağlıdır (92 K–94 K) ve $YBa_2Cu_3O_7$ deki gibi süperiletkenin zincir bölümünde oksijen kaybolması yüzünden olabilecek oksijen değişimine aşırı duyarlıdır.

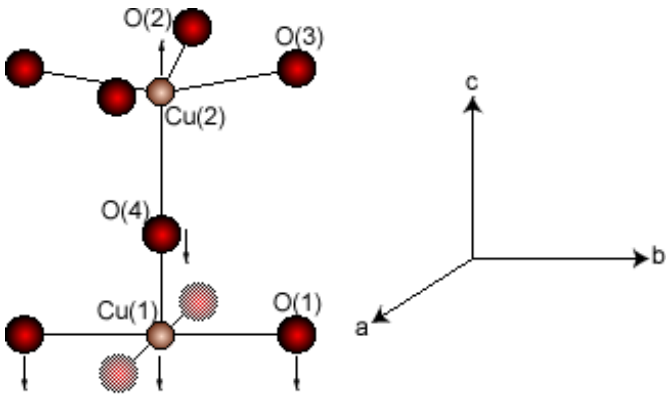
2.2.2. YBCO'da İyon Katkılama-Yerdeğiştirme Etkileri

Katkılama çalışmaları, YBCO'nun kimyası üzerine sağlıklı veriler elde etmede oldukça yardımcı olmuştur. Örgüdeki hol miktarı da, bu yapılan katkılamalarla kontrol altına alınabilir. Örneğin; La^{+3} iyonunun Ba^{+2} yerine katkılanması ile hol miktarı azalır ve kritik sıcaklık ($x=0.05$) 94K'e çıkar. İyonik yarıçaplar, valans elektronları, katkılama yapılan bölge, elektron konfigürasyonu ve manyetik yapı, katkılama da sonucu etkileyen temel etkenlerdir.

YBCO'ya yapılan katkılama incelemelerinin temelde iki sebebi vardır. Bunlardan ilki; malzemenin özelliklerini değiştirmek ve böylece olası süperiletkenlik mekanizması ile ilgili daha fazla bilgi edinmek. İkinci neden ise; malzemenin yoğunluk, tanecik yapısı ve kırılganlık gibi fiziksel özelliklerini geliştirebilmektir. YBCO(123) bileşiği, hem anyonik hem de katyonik katkılamalar katkılara karşı uyumlu bir malzeme olduğunu

yapılan çeşitli incelemeler sonucunda ispatlamıştır. Gerçekten de soy gazları ve aktinitleri de içeren birçok kimyasal elementin belirli bir miktarda yapıya girdiği tespit edilmiştir.

Yabancı atom katkıları araştırılırken, oksijen içeriği kontrol edilmelidir. Çünkü oksijen miktarı CuO_2 düzlemindeki taşıyıcıların sayısını etkiler ve kritik sıcaklık değerini belirler **[16]**. YBaCuO'da (Y^{+3}, Ba^{+2}, Cu^{+2} ve O^{-2} atomlarının başlangıç iyonik yükleri ile) katyon yer değiştirmesinin hesaplanmış çözünme enerjileri, katkı iyon yarıçapının bir fonksiyonu olarak büyük sistematik değişimler göstermektedir **[17]**. Bu sonuçlar iki değerli katyonların M^{2+} (M^{2+} = Ni^{2+}, Zn^{2+} ve Cd^{2+}) düzlemlerdeki Cu(2) yerleri için tercihli olarak yerine koyulacağı önerisi getirir. Bu, komşu örgü iyonlarının yerdeğiştirmesine, yerel simetride küçük değişimlere neden olur (Şekil 2.2). Katkı iyonlarıyla kuşatılan Cu(2) konumundaki bir esas örgü iyonunun yer değiştirmesi, Cu(1) - O(4) bağ mesafesinin azalmasıyla ve M^{+2} - O(4) bağ mesafesinin artmasıyla sonuçlanmaktadır. Cu(1)-O(4) bağ mesafesi, $YBa_2Cu_3O_7$ nin yerel elektriksel özelliklerini yansıtan önemli bir parametredir **[13]**.



Şekil 2.2. Cu(2) düzleminde yer değiştiren iki değerlikli bir geçiş metal iyonu yakınındaki iyonların yer değiştirmesi.

Üç değerlikli Al^{3+} ve Fe^{3+} iyonları için hesaplanan çözünme enerjileri, yerel olmayan (delocalize) model için Cu(2) nin işgalini ve yerel (localize) model için Cu(1) yerlerini öngörür. Pratikte, meydana gelme ve bağıl işgallerin her ikisi de sıcaklık işlemi ve oksijenin kısmi basıncı tarafından kontrol edilebilir. $YBa_2Cu_3O_7$ bileşiklerinde Ba ve Y

için nadir toprak elementleri yerdeğiştirmede kullanılır. Baryumun yerine koyulan üç değerlikli nadir toprak iyonları için iyon boyutuyla enerjileri (Lu, Ho, Gd, Eu, Nd ve La'nın) arasında bir ilişki olduğu gözlenmiştir. Büyük nadir toprak iyonlarının (örneğin La^{3+}) Ba atomları ile yerdeğiştirmesi enerjileri bakımından daha uygundur.

Şu ana kadarki gerçekleştirilen araştırmalar manyetik ve izoelektronik nadir toprak iyonlarının (Nd, Sm, Eu, Gd, Ho, Er ve Lu) örgüye ait olan Y^{3+} ile yerdeğiştirebileceğini ve süperiletkenlik geçiş sıcaklığında önemli bir değişiklik olmadığını göstermiştir. Ca^{2+} ve Sr^{2+} toprak alkali iyonları kristal içinde Ba^{2+} yerinde çözünür. Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+} ve Cd^{2+}, Al^{3+} geçiş metal katyonları tercihli olarak Cu ile yerdeğiştirebilir. Tek kristalde veya çok kristallerin taneciklerinde safsızlık atomlarının göçü $YBa_2Cu_3O_7$ nin uygun alt örgüsünde gerçekleşir. Bu alt örgüler ya CuO_2 düzlemleri ya da CuO zinciridir.

Yüksek sıcaklık süperiletkenlerinin perovskit-yapısındaki difüzyon katsayısı, örgü anizotropik olduğu için anizotropiktir. Her tanecikte difüzyon katsayısı, difüzyon yönüyle ilgili olan tanecik yönelimine bağlıdır.

$$D(\theta) = D_{ab} \sin^2 \theta + D_c \cos^2 \theta \qquad (2.1)$$

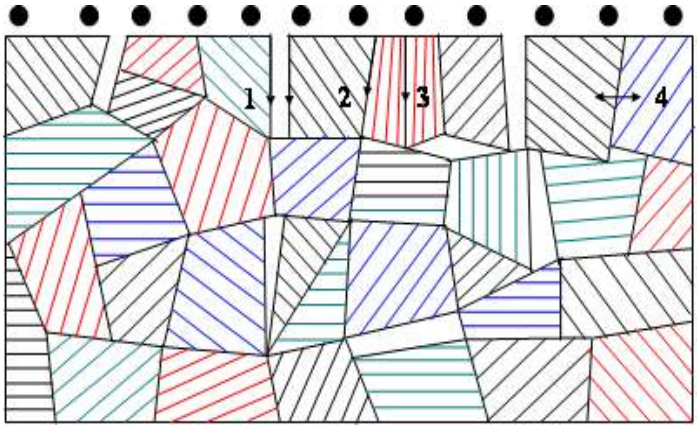
Burada altsimgeli D, a-b düzleminde ve c ekseni boyunca olan difüzyon katsayısının değerleridir ve θ, c ekseni ile difüzyon yönü arasında kalan açıdır.

c yönündeki katyonların difüzyon katsayıları, D_c, eğer atom Cu(2) veya Cu(1) yerlerinden yalnızca birini işgal edebiliyorsa, oldukça küçük olmalıdır. Çünkü c ekseni boyunca uzun bir sıçrama gereklidir. Bununla birlikte eğer bir katyon bir zincirde veya düzlem yerinde kısıtlanmışsa, katyonun her iki yer tipleri arasında takasından daha büyük bir anizotropinin olması beklenir. Büyük ihtimalle, katyon difüzyonunun anizotropisi oksijen difüzyonu için bulunan gibi büyük olmamalıdır.

Yukarıda da ifade edildiği gibi $YBa_2Cu_3O_7$ süperiletkenlerinin bir özelliği, örneğin kristal büyütmesi, ısıtması veya soğutması süresince (600 ^oC -750 ^oC de) ortorombik-

tetragonal faz geçişidir. Oksijenin uzaysal dağılımı tek kristallerde ve çok kristallerde Δa/a nın (Δa=b-a, b ve a; [010] ve [100] yönlerindeki ortorombik fazın örgü parametreleridir) yerel çeşitliliği ile ilişkilidir. Ortorombik bozulmanın büyüklüğü Δa/a, (oda sıcaklığında) yaklaşık %1,9 değerine varır. Birim hücre, T>750 ^{o}C den oda sıcaklığına soğutulması sırasında tetragonaldan ortorombik yapıya doğru değişir. Ortorombik fazdaki bozulmalar, etki alanları ve her biri farklı yönelime sahip olan bölümlerden oluşan kristaller (twin) tarafından birbirine uygun hale gelir. (100) ve $(1\bar{1}0)$ düzlemleri üzerinde yer alan her biri farklı yönelime sahip bölümlerden oluşan yapıda yani şekil değişikliğinden dolayı gelişen streslerin yerleşmesi, tetragonaldan ortorombik yapıya geçiş sırasında oksijenin düzenlenmesi ile ilişkilidir. Her biri farklı yönelime sahip kıyılar kolay difüzyon yolları gibi davranabilir. 45^{o} açıya sahip olan farklı yönelimli kıyıların biçimleri daha kolay meydana gelir çünkü 90^{o} lik etki alanlarının (nüfuz bölgelerinin) şekillenmesi için gereken enerji farkına varılacak derecede büyüktür. Bu farklı yönelime sahip yapılar ve etki alanları diğer yüzey kusurlarıyla birlikte (gözenekler, istif kusurları vs.) oksit süperiletkenlere atomların difüzyonunu etkiler. Bu yüzden seramik yüksek sıcaklık süperiletkenlerde difüzyon eş zamanlı iki akış tarafından meydana gelir:

1. Gözeneklerin, farklı yönelimlere sahip yapıların, nüfuz bölgesinin, tanecik kıyılarının yüzeyleri boyunca hızlı difüzyon
2. Tanecikler içinde yavaş difüzyon.



Şekil 2.3. Seramik süperiletkenlerde; gözeneklerin yüzeylerine (1), tane sınırlarına (2), farklı yönelime sahip sınırlar boyunca (3) ve tane içlerine difüzyon (4) hareketinin şematik gösterimi

Yüksek sıcaklık süperiletkenlerinin oksit örneklerinin hazırlanması ve katkılama işlemi, şekil verme sıcaklığından (tavlama sıcaklığından) oda sıcaklığına soğutmayla birlikte yüksek sıcaklıklarda (850 ^{o}C – 950 ^{o}C) meydana gelir. Son durumda katı çözelti safsızlıklarının çöktürülmesi ve yeni fazın şekillenmesi materyalin içinde meydana gelir. Kristal içinde çöktürme merkezlerinde bulunma, safsızlık difüzyon katsayısı ve çöktürme oranı, katı çözeltinin aşırı doyurulma (supersaturation) derecesi tarafından tanımlanır (örneğin, tavlama sıcaklığında safsızlık çözünürlük dengesinin üzerinde kalan fazla safsızlık konsantrasyonu tarafından). Gözenekler, tanecik kıyıları, farklı yönelime sahip yapılar ve kristal yapıda yerinden ayrılmalar (dislocation) çöktürme merkezleridir. Süperiletkenlerde safsızlığın denge çözünürlüğüne, yeterli uzunluktaki tavlama süresinden sonra yüksek sıcaklıklarda ulaşılır. Sonradan, safsızlığın katı çözeltisi, soğutma süresince doygun hale getirilir ve safsızlık çöktürmesinin sonundaki fazla konsantrasyon numunedeki kusurlu yerlere çöker. Yavaş soğutmada çöktürmenin şiddeti artar ve çöktürme hızlı difüzyon atomları için uygundur.

Katı çözeltinin çöktürülmesi ve ikinci fazın içeriğinin düzenlenmesi, doygun durumdaki katı çözeltiyi koruma süresi tarafından tanımlanır. Çöken parçacıkların rasgele dağılımının artmasıyla doyurulmuş bir karışımdan çözünenin uzaklaştırılmasının kinetiği Shewmon tarafından düşünülmüştür. Doygun karışım atomlarının çökmesinin matematiksel tanımı

$$N_0 - N = At^n \tag{2.2}$$

şeklinde verilmiştir. Burada N_0 matrix atomlarının başlangıç konsantrasyonu, N çöktürmelerle denge durumuna gelmiş karışım konsantrasyonu, t çöktürme süresi, A atomların difüzyon katsayısına bağlı bir parametre ve n çöken parçacıkların geometrik şekline bağlı bir parametre (n=3/2 küresel şekil için, n=1 uzun şerit için ve n=1 tabaka (yaprak) şekli için denklem (2.2)'den de görüldüğü üzere (N_0-N) konsantrasyon farkı tarafından tanımlanan doymuş katı çözeltinin çöktürmesi, çöktürme süresiyle orantılıdır.

2.3. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.3.1. Karbon Katkılama Çalışmaları

4.2 K sıcaklıkta $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ bileşiğinde bulunan ve karbon konsantrasyonu 500 ppm ile 3000 ppm arasında değişen toz örneklerin $^{63,65}Cu$ NQR spektrumu ile nükleer spin-örgü gevşeme oranı ($1/T_1$) ölçümlerinin verildiği çalışmada şiddeti örnekteki karbon miktarına bağlı olarak değişen 30.90 MHz de yeni bir NQR (^{63}Cu) çizgisi gözlenmiştir. Ölçülen farklı çizgilere karşılık gelen Cu spin-örgü gevşeme oranı ölçümleri değişik gevşeme davranışları göstermiştir. İki örneğin T_1 değerleri arasında sert değişimler gözlenmiştir. Sonuç olarak kimyasal faz ayrımı sistemindeki bulgulardan elde edilebilecek çıkarımlar yapılarak $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ bileşiği ile farklı teknikler kullanılarak daha önce yapılmış karbon tutma çalışmalarının sonuçları ile karşılaştırılmıştır **[18]**.

Karbon katkılanmış $YBa_2Cu_3O_{7-d}$ (YBCO) kristal filmleri baryum karbonat içeren yüksek sıcaklıktaki BaO-CuO çözeltisinde büyütülerek hazırlanan YBCO kristalinin süperiletkenlik özellikleri ölçülmüştür. Karbon içeriğinin ağırlıkça % 0,06 yı geçtiğinde hem transport hem de manyetik ölçümlerde geçiş sıcaklığının yaklaşık 90 K'de önemli ölçüde düştüğü gözlenmiştir. Karbon içeriğinin ağırlıkça % 0,045 olduğu örnek için 1-2T'da histerezis ilmeğinin zirve yaptığı gözlenmiştir. Karbon konsantrasyonu azaldıkça tersinmezlik alanı artmaktadır **[19]**.

$YBa_2C_3O_y$ (Y-123) bileşiğinin katkılama evresinde karbon katkısının etkileri araştırılmıştır. Karbon analizi karbonun Y-123 yapısına hem başlangıçta hem de sinterleme anında girebileceğini göstermiştir. 900 ^0C sinterlenmiş başlangıç durumundan vakumlanarak serbest karbon (<200 ppm) örnekleri hazırlanmıştır. Düşük sıcaklık (T_c =88 K) ve yüksek oksijen miktarı (y=6,98), termoelektrik güç ve özdirencin sıcaklığa bağımlılığı tarafından da desteklenen, aşırı katkılanmış durumu işaret etmektedir. Nükleer quadropole rezonans spektrumu ve Raman saçılım spektrumu örneklerdeki Cu-O zincirinde oksijen kusurunun olmadığını göstermiştir. Diğer yandan aynı soğutma şartlarında, hava ortamında sinterlenen örnekler T_c= 93 K ile optimal katkılama seviyesinde kalırken karbon katkılı örnekler katkılama seviyesinin altında oldukları gözlenmiştir. Karbonun %60 oranında CO_3^{2+} formunda zincir bölgesindeki Cu

atomlarıyla yerdeğiştirdiği ve kalanlarının da tanecik sınırlarında karbonat safsızlığı olarak toplandığı gözlenmiştir. Bu şekilde bir katkılama işleminin Y-123 bileşiğinde oksijen emilimini etkilediği gözlenmiştir. Buradan Y-123 içindeki oksijen miktarının sadece oksijenin kısmi basıncı ve tavlama sıcaklığı ile kontrol edilemeyeceğini, bunlara ek olarak katkılanan karbon konsantrasyonuna da bağlı olduğunu göstermiştir **[20]**.

Yüksek sıcaklık süperiletken ince filmlerdeki karbon safsızlıklarını incelemek için iyon ışın analiz teknikleri kullanılmıştır. Bu tekniklerle karbon atomlarının %0.01 yaklaşıklıkla belirlenmesi ve yüzeydeki karbon atomların derinlikleri 10 nm mertebesinde ölçümü yapılabilmektedir. $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (YBCO) film sol-gel metodu kullanılarak MgO substrate üzerinde oluşturularak farklı film kalınlıkları ve ısı uygulamaları çalışılmıştır. 50 nm'den 600 nm kalınlıktaki filmler için oluşum sıcaklığının 770-850 ^oC olduğu gözlenmiştir. Örneğin hazırlanma koşullarına bağlı olarak karbonun ince film yapıya %0.5-4.6 arasında değişen oranlarda girdiği gözlenmiştir. İnce film yapıda karbon atomlarının homojen olarak dağıldığı gözlenmiştir **[21]**.

Akı çivilenmesini kuvvetlendirmek için süspansiyon spinning yöntemiyle $MgBr_2$ kablosuna karbon nanohorn (CNH) katkılama yapılarak 2-3 saat 885^{o}C ile 900^{o}C arasında sinterlenen örneklerin süperiletkenlikleri elektriksel direnç ve SQUID metodu kullanılarak incelenmiştir. Katkılı numunelerin T_c'lerinde önemli bir azalma gözlenmemiştir. CNH katkılama 4.2 K sıcaklıkta, 6T'dan 10 T'ya kadar yüksek manyetik alanlarda 2 saat boyunca 885^{0}C'de sinterlenen örneklerin transport J_c değerlerini artırdığı gözlenmiştir. 3 saat boyunca 900^{o}C'de sinterlenen katkılı numunelerin 4.2 K sıcaklıkta 14 T manyetik alan uygulandığında süperiletken özellik kazandığı gözlenmiştir **[22]**.

Karbon katkılanarak hazırlanan $Mg(B_{0,9}C_{0,1})_2$ bileşiğinin kritik sıcaklığının saf MgB_2 bileşiğinin kritik sıcaklığından 17 K daha azalarak 22 K'e düştüğü gözlenmiştir. Bu çalışmada sıcaklık 1,5 K aralığında değiştirilerek katkılı polikristal örneklerin 23 T'ya kadar manyetotransport ölçümleri yapılan örneklerin kritik sıcaklığı saf MgB_2 bileşiğininkinden düşük olmasına rağmen kritik manyetik alanın (H_{c2}) daha yüksek

olduğu gözlenmiştir. Düşük sıcaklıklarda yaklaşık 25-30 Tesla değerlerine kadar ulaşılmıştır. Bu durum MgB_2 örneklerinin safsızlık saçılım seviyelerinin en üst sınırına karşılık gelir. Bu istisnai sıcaklık bağımlılığı tüm sıcaklık değerleri üzerinde pozitif bir eğim ortaya çıkarır ve iki boşluklu süperiletkenlik sistemini işaret eder. **[23]**.

Aşırı karbon katkısını engellemek için sıkı kontrol şartlarında nano parçacıklı karbon tozlarından x=0.05, 0.1, 0.2, 0.3 ve 0.4 olan polikristal $MgB_{2-x}C_x$ örneklerinin XRD, TEM ve manyetik ölçümlerle fazlar, örgü parametreleri, mikroyapılar, süperiletkenlik ve akı çivilemesi incelenmiştir. Katkı miktarının artışının hem kritik sıcaklığı hem de a ekseni örgü parametresini düşürdüğü gözlenmiştir. x=0.4 katkılı örneklerin kritik sıcaklıklarının sadece 2,7 K düştüğü gözlendi. Geniş bir sıcaklık aralığında nano karbon katkılı örneklerin saf örneklerle karşılaştırıldıklarında J_c değerlerinin alana bağımlılıklarının arttığı gözlenmiştir. Karbon katkısının etkisi Si katkısının etkisine benzemekle birlikte bu etki nano SiC katkısı kadar etkili değildir. X ışını kırınım sonuçları karbonun Mg ile etkileşerek nano boyutlu Mg_2C_3 ve MgB_2C_2 parçacıklar oluşturduğunu göstermiştir. Yapıdaki nano parçacıkların TEM ile yapılan gözlemler sonucunda yüksek manyetik alanlarda akı çivilenmesinin artışına neden olabileceği düşünüldü **[24]**.

Stokiyometrik miktarlardaki dönmekte olan Mg ve sıkıca kapatılmış Ta silindiri içinde bulunan B 890^oC sıcaklıkta 2 saatlik bir işlem sonunda katıhal reaksiyon tekniği kullanılarak hazırlanan süperiletken bulk MgB_2 örneklerinin kritik sıcaklığı, T_c=39 K olarak bulunmuştur. Kristal simetrisi hegzagonal olup örgü parametrelerinin a=3,0856 $\overset{0}{A}$ ve c=3,5199 $\overset{0}{A}$ literatür değerleriyle tutarlı olduğu bulunmuştur. Karbon katkısının etkilerini araştırmak için, x'in 0'dan 1.00'e kadar değiştiği oranlarda karbon içeren $MgB_{2-x}C_x$ örneklerin manyetik ölçümler sonucunda x=0,05 ve x=0,10 katkılı örneklerle saf örneklerin $T_{c\ onset}$ değerlerinin aynı olduğu gözlenmiştir. Ancak karbon miktarının artışıyla koruyucu sinyalin zayıfladığı gözlenmiştir. Bunun sebebi tanecik sınırlarında biriken karbonun taneciği izole ederek süperakımı engellemesi olarak değerlendirilmiştir **[25]**.

2.3.2. Bakır Bölgesine Yapılan Katkılamalar

Bugüne kadar YBCO'ya yapılan katkılamalar temelde 3'e ayrılmaktadır. Bunlar Y (İtriyum) bölgesine yapılan katkılamalar, Ba (Baryum) bölgesine yapılan katkılamalar ve Cu (Bakır) bölgesine yapılan katkılamalardır. Bakır bölgesine yapılan bu katkılamaların bir kısmı süperiletkenlik özelliklerini pozitif yönde geliştirirken bir kısmı da süperiletkenlik özellikleri negatif olarak etkilemiştir. Ayrıca katkılamaların bir kısmında da elementlerin yapıya giremediği gözlenmiştir.

Platin (Pt) katkılı malzemelerde kritik sıcaklık yüksek fakat yapıda safsızlık fazları bulunmuştur **[26]**. Gümüş (Ag) katkılamanın kritik sıcaklığı etkilemediğini ancak düşük Ag konsantrasyonlarının T_c'yi az da olsa artırdığı bildirilmiştir **[27]**. Altın (Au) katkısı kritik sıcaklık üzerinde yaklaşık 1,5K lik artış yapar ve malzemenin seramik esnekliğini (ductility) geliştirir **[28]**. Paladyum (Pd) katkısında ise kritik sıcaklıkta; başlangıç 77 K ve sıfır noktasında 49K olmak üzere bir azalma gözlenir. Daha düşük katkılama oranlarında ise; $[YBa_2(Cu_{0.999}Pd_{0.001})_3O_y]$ kritik sıcaklıkta T_c(ilk)=105K ve T_c(0)=92K olmak üzere, kayda değer bir artış gözlenmiştir **[29]**.

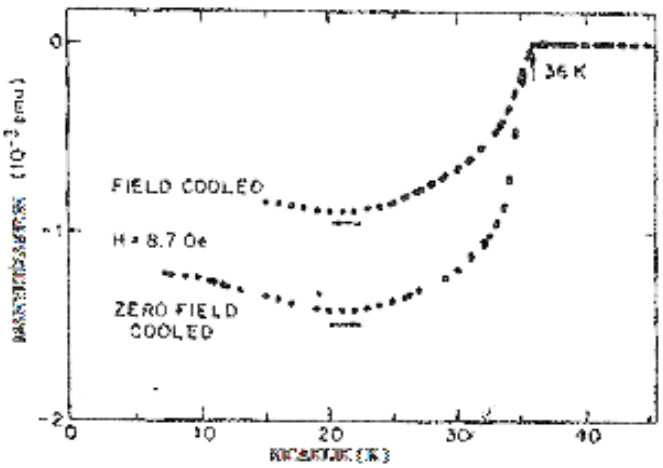
Kobalt (Co) katkısı ile birlikte $YBa_2(Cu_{1-x}Co_x)_3O_d$ kritik sıcaklık tamamen azalır **[26-30]** ve x=0,15 olduğunda süperiletkenlik kaybolur. Küçük x değerlerinde kritik sıcaklıktaki düşüşler çok azdır hatta bazen kritik sıcaklığın sabit kaldığı ya da çok az arttığı, daha büyük x değerlerinde kritik sıcaklığın hızla düştüğü gözlenmiştir. Fe katkısı durumunda ortorombik ve tetragonal yapılar birlikte ortaya çıkmaktadır **[31]**. Demir (Fe) katkısıyla birlikte $YBa_2(Cu_{1-x}Fe_x)_3O_d$ kritik sıcaklıkta Co katkılamasında olduğu gibi ortorombik fazda küçük düşüşlere **[32–33]** neden olurken tetragonal fazda daha belirgin düşüşlere neden olmuştur **[32–33–34]**. $0,23<x<0,10$ olduğunda 5,4K ve $x> 0,10$ olduğunda 9 K lik bir düşüş gözlenmiştir. Nikel (Ni) katkılı malzemeler azalan simetrilerine rağmen ortorombik kalırlar. Oksijen içeriği ise; sabittir ya da küçük bir artış gösterir. Katkı miktarı ile doğru orantılı olarak kritik sıcaklıkta bir azalma gözlenmiştir **[35]**. Çinko (Zn) katkılı bütün bileşikler ortorombiktir ve oksijen içeriği sabit kalır ya da azalır. Kritik sıcaklık Zn katkısıyla oldukça düşer **[36, 37, 38]**.

Aliminyum (Al) katkılı bileşikler Ni, Zn, Fe ve Co'dan daha düşük bir T_c'ye sahip olur. Al katkı miktarı arttıkça ortorombiklik azalır. Kritik sıcaklık ise katkılama miktarı ile ters orantılı olarak azalır **[39]**. Molibden katkısı ile kritik sıcaklık 50K'ya kadar düşmektedir **[40]**. Li **[26]**, Mg **[41]**, Ga **[42]**, Nb,V,Fe,Co,Ni,Pd ve Ru elementleri katkılandıklarında ise; YBCO'da kritik sıcaklıkta bir düşme gözlenmiştir **[43]**.

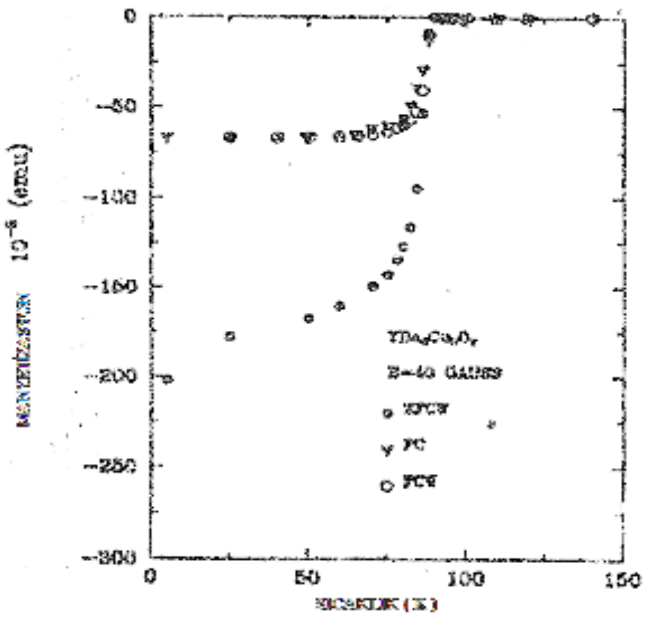
Zr,Ta,Ti,Pt, Rh ve Re geçiş elementleri **[43]**, Nb ve Ta **[44]**, ve Si elementleri örgü içine girememiştir **[45].**

2.4. MAGNETİZASYON VE ALINGANLIK

Ölçülen en önemli manyetik parametre χ alınganlığına bağlı M manyetizasyonudur ve $M = 4\pi\chi H$ şeklinde verilir. Manyetizasyon T_c sıcaklığı altında güçlü bir şekilde negatif hale gelir. Bu durum $(La_{0.9}Sr_{0.1})_2 CuO_4$ için şekil 2.4'te $YBa_2Cu_3O_7$ için şekil 2.5'te gösterilmiştir. Mükemmel bir diyamanyet için $M = -H$ dır. CGS birim sisteminde χ'nin birim hacim başına $-1/4\pi$'ye eşit olması gerekir. Oksit süperiletkenleri mükemmel olmadığı için ölçülen χ değeri deneyin nasıl yapıldığına bağlıdır **[46]**.



Şekil 2.4. $(La_{0.9}Sr_{0.1})_2 CuO_4$ için manyetizasyonunun sıcaklığa bağlılığı



Şekil 2.5. $YBa_2Cu_3O_7$'nin 4 mT daki alanda soğutma (FC) ve sıfır alanda soğutma (ZFC) için alınganlığın sıcaklığa bağlılığı.

M manyetizasyonu veya birim hacim başına manyetik moment kapalı bir şekilde manyetik alınganlığa bağlıdır ve

$$M = 4\pi\chi H \tag{2.3}$$

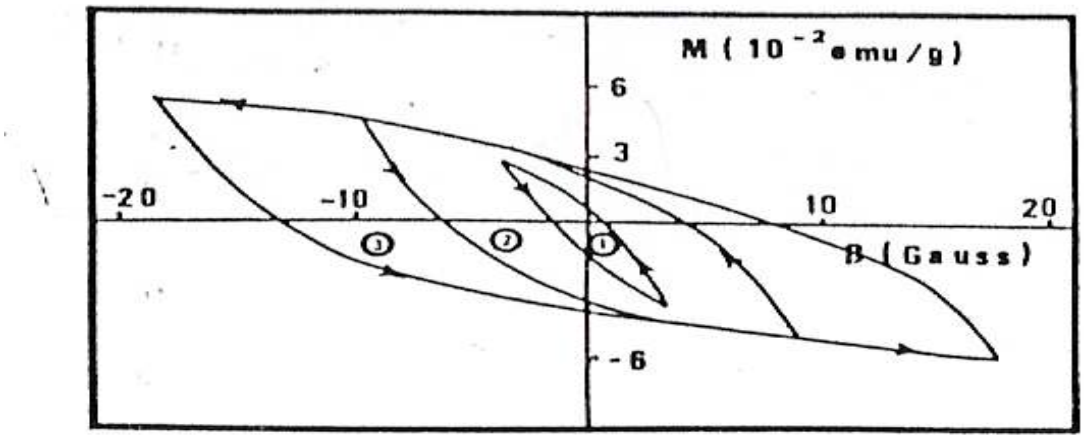
şeklinde ifade edilir.

Birçok materyalde χ, uygulanılan H'dan ve bununla orantılı olan M'den bağımsızdır. Yüksek manyetik alanlarda, manyetizasyon lineerlikten sapar ve artan H ile sabit bir doyma değerine yaklaşır. Ayrıca manyetizasyon histerezis sergileyebilir **[46]**.

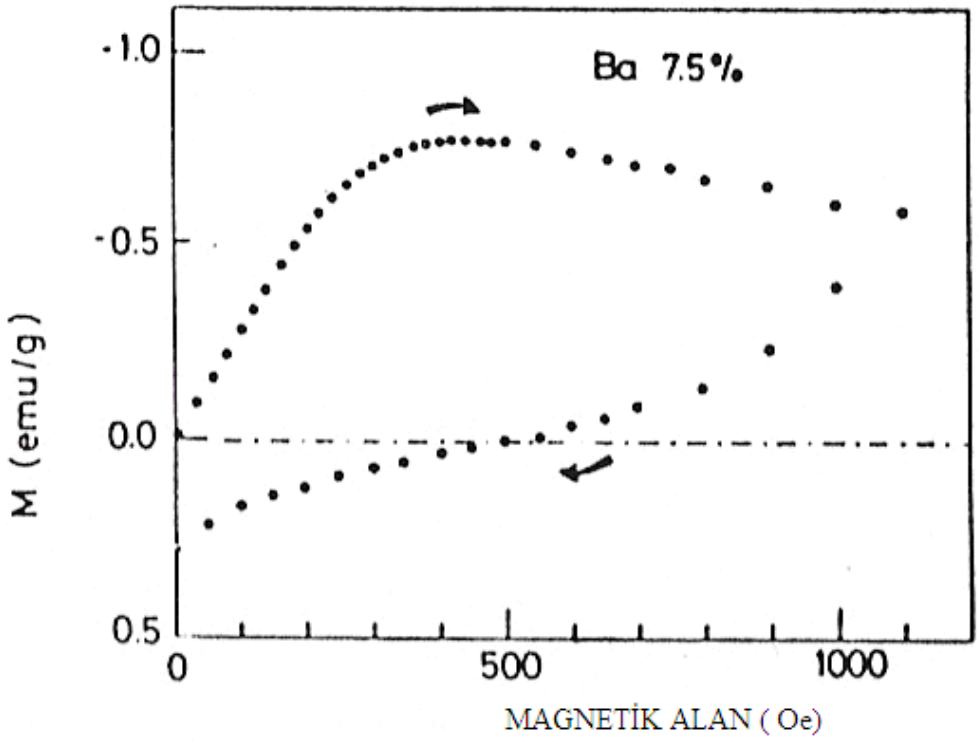
2.4.1. Manyetizasyon Histerezis

Birçok araştırmacı tarafından süperiletkenlerin manyetizasyonunda histerezis gözlemlenmiş ve manyetik alanın uygulama şekline bağlı olduğu ifade edilmiştir.

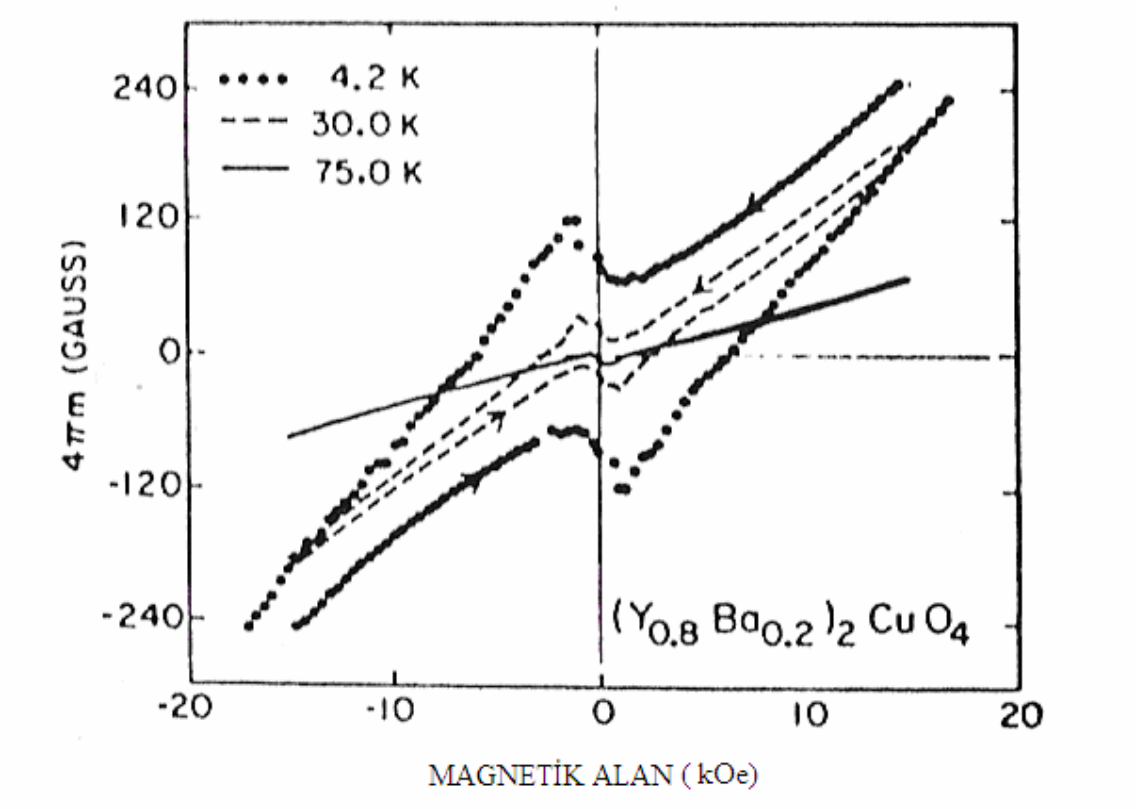
Şekil 2.6 militesla mertebesinde düşük alanda 4.5 K'de birkaç histerezis döngüsünü göstermektedir. Manyetik alan ne kadar artarsa döngü de yatay olarak o kadar uzar.



Şekil 2.6. $(La_{0.9}Sr_{0.1})_2CuO_4$ numunesi için 4.5 K'de çok düşük alan histerezis kapalı döngüleri.



Şekil 2.7. $(La_{0.925}Ba_{0.075})_2CuO_4$ numunesi için 4.8 K'de orta-alan manyetizasyon histerezis eğrileri



Şekil 2.8. $(La_{0.8}Ba_{0.2})_2CuO_4$ numunesi için yüksek alan histerezis eğrileri

Şekil 2.7, 4.8 K'de 110 mT ya kadar manyetizasyon ile manyetik alan değişimini göstermektedir. Sıfır alanda soğutulmuş $(La_{0.925}Ba_{0.075})_2CuO_4$ numunesine kademeli olarak artan bir manyetik alanın uygulanması, manyetizasyonu H_{c1}(~40mT) kritik alanın altına ulaşıncaya kadar artırır. Bu noktadan sonra akının nüfuz etmesi ve manyetizasyon değerlerinde kademeli olarak azalma başlar. $\approx 3H_{C1}$'den başlayan alan soğuma eğrisi, çoğunlukla ilk sıfır alanda soğutma eğrisinin altında uzanır. Bu geniş histerezis, akı çivilenmelerine işaret eder.

Şekil 2.8 yüksek alanda birkaç histerezis döngüsünü göstermektedir. Yüksek alan döngüsü yüksek sıcaklıklarda lineer olma eğilimindedir ve sıcaklık azaldıkça alan içinde artarak M-H düzleminde dönmeye başlar. *LaSrCuO* 'nun manyetizasyon histerezis döngülerinin numunenin Josephson bağlantıları ile zayıfça çiftlenmiş süperiletkenlik taneciklerinden oluştuğu ifade edilmektedir **[46]**.

III. BÖLÜM: MATERYAL VE METOD

3.1. YBCO SÜPERİLETKEN HAZIRLAMA METODLARI

Oksit süperiletkenler, seramiklerin hazırlanmasında kullanılan yöntemlerin tümüyle üretilebilir. Bunun için en basit yöntem, uygun oranlarda saf oksitleri karıştırarak bir pota içinde sinterlemektir. $YBa_2Cu_3O_7$ süperiletkeninin sinterlenmesi için 900^oC'den daha fazla sıcaklık gerekir. Fakat numunenin 900^oC'nin üstünde bir sıcaklıkta sinterlenmesi esnasında oksijen kaybı meydana gelir. Bu yüzden numunenin tercihen, yaklaşık olarak 600^oC'de hava veya oksijen ortamında belirli bir süre bekletip yavaşça soğutulmak suretiyle oksijen yerleri doldurulur ve numuneye süperiletkenlik özelliği kazandırılır. Daha muntazam bir numune sol-gel çökelmesiyle veya püskürterek kurutulmakla elde edilmiş toz karışımlardan elde üretilebilir. Daha yoğun bir numune elde etmek için, sinterleme boyunca sıcak izostatik presleme veya sinterlemeden önce soğuk izostatik presleme yapılır. Tozların karıştırılmasından sonra numunelerin kurutma, sinterleme ve yeniden oksitleme işlemleri her halde yapılmalıdır **[47]**. Seramik $YBa_2Cu_3O_7$ süperiletkeni genellikle tozların sinterlenmesiyle hazırlanmaktadır. Farklı sinterleme yöntemleriyle farklı yoğunlukta ve farklı gözenekte seramik numuneler üretilebilir. Kritik akım yoğunluğu ve oksijen stokitometrisi, seramiğin hacimce yoğunluğu ile ilişkilidir. Düşük yoğunluklu seramiklerde taneler arası temas zayıf olduğu için kritik akım yoğunluğu düşüktür. Diğer taraftan, teorik yoğunluğa yakın yoğunluklu numunelerde, taneler içine oksijen difüzyonu engellendiği için kritik akım yoğunluğu yine düşüktür. Optimum akım yoğunluğu, teorik yoğunluğun %85'i ile %95'i arasında olduğu belirtilmektedir **[48]**.

Seramik süperiletken malzemelerin üretilmesinde kullanılan tekniklerin bazıları liste halinde aşağıda verilmiştir.

Katıhal Tepkime Metodu
Eritme yöntemi
Eritme Büyütme Yöntemi
Hızlı Eritme-Büyütme Yöntemi
Eritme-Toz-Erime-Büyütme yöntemi

Hareketli-Bölge Yöntemi

Eritme-Döküm yöntemi

Flame-Quenched-Melt-Growth

3.2. $YBa_2Cu_3O_7$ SÜPERİLETKEN NUMUNELERİN HAZIRLANMASI

İtriyuma dayalı süperiletken oksit bileşikler üç farklı kompozisyonda bulunmaktadır. Bu üç kompozisyondan elektriksel ve yapısal özellikleri bakımından en iyi olanı $YBa_2Cu_3O_7$ bileşiğidir. $YBa_2Cu_3O_7$ bileşiğini hazırlamak için aşağıdaki kimyasal bağıntıya göre Y_2O_3, $BaCO_3$, CuO ve C tozlarından katıhal tepkime yöntemiyle başlangıç karışımı hazırlanmıştır.

$$0.5(Y_2O_3) + 2(BaCO_3) + 3(CuO) \Rightarrow YBa_2Cu_3O_{6,5} + 2CO_2 \qquad (3.1)$$

Başlangıç aşamasındaki bileşiklerin saflık dereceleri ve molekül ağırlıkları Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1. Başlangıç aşamasındaki bileşiklerin saflık dereceleri ve molekül ağırlıklar

Bileşik	Saflık (%)	Molekül Ağırlığı (g)
Y_2O_3	99.99	225.81
$BaCO_3$	98	197.35
CuO	98	79.54
C	99	12.0107

$YBa2(Cu_{1-x}C_x)_3O_{7-\delta}$ kimyasal denkleme uygun olarak tartılan Y_2O_3, $BaCO_3$, CuO ve C tozlarından x=0.1, x=0.2, x=0.3, x=0.4 oranlarında ilave edilerek homojen karışımlar hazırlanmış ve bir öğütücüde 6 saat süreyle karıştırılmıştır. Gri bir renk aldığı gözlenen toz karışımları, birinci kalsinasyon işlemi için bir alümina (Al_2O_3) pota içinde, oda sıcaklığındaki C5 kontrol üniteli N 11\R Nabertherm marka fırına (Şekil 3.1) konulmuştur. Fırın, oda sıcaklığından itibaren 925 ^oC'ye 3.75 ^oC/dakika hızla ısıtılmıştır. Fırın, bu sıcaklıkta 24 saat süreyle bekletilmiştir.

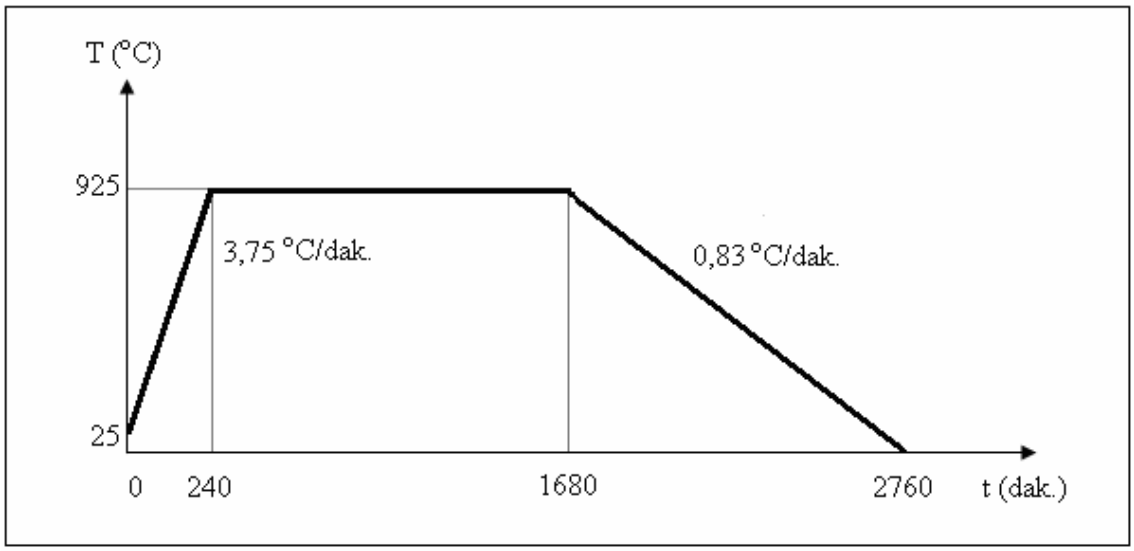
Daha sonra oda sıcaklığına kadar 0,83 ^{o}C/dakika hızla soğutulmuştur (Şekil 3.2). Oda sıcaklığına kadar soğutulup fırından çıkarılan karışımın siyah renkli olduğu ve külçeleştiği gözlenmiştir. Fırından çıkartılan karışım agat havanda iyice ezilerek, iki saat süreyle (pulversing) ezerek öğütme işlemine tabi tutulmuştur. Aynı şartlar altında beş kez kalsine edilen karışım, fırından çıkartıldıktan sonra iki saat süreyle tekrar öğütülmüştür. Son kez öğütülerek elde edilen toz karışım, 7500–8000 Psi basınç altında yaklaşık 2 mm kalınlığında ve 9 mm çapında tabletler halinde preslenmiştir.

Tablet haline getirilen numuneler sinterlenmek üzere alümina potaya yerleştirilerek oda sıcaklığındaki fırına konulmuştur. Fırının sıcaklığı 10 ^{o}C/dakika hızla 925 ^{o}C'ye kadar çıkartılmıştır. Tabletler, bu sıcaklıkta 6 saat bekletildikten sonra iki farklı şekilde oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur.

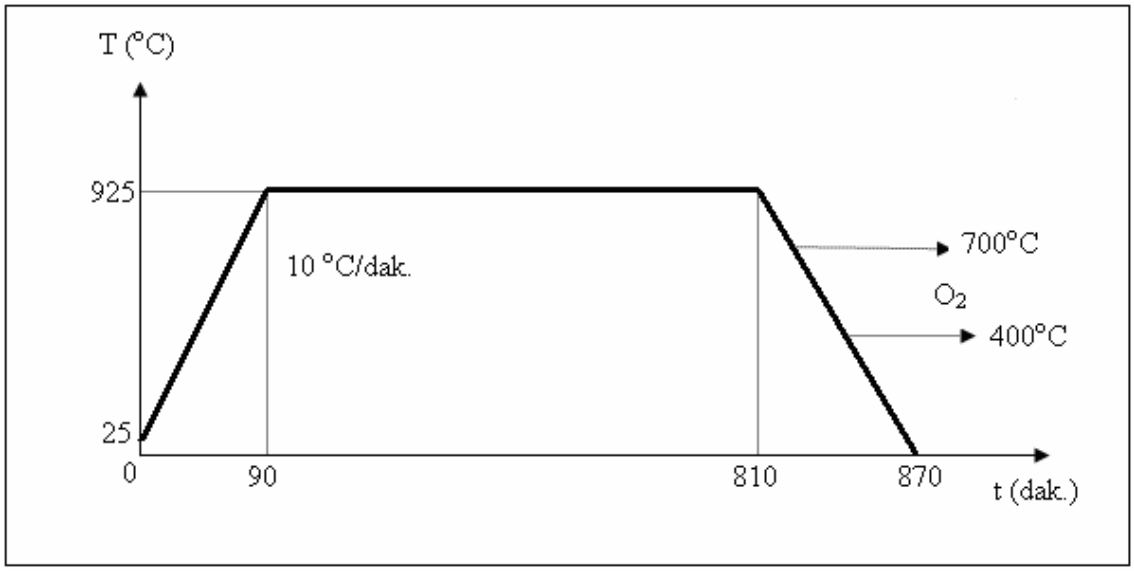


Şekil 3.1. C5 kontrol üniteli N 11\R Nabertherm marka fırın

Soğutma işlemi esnasında tabletlere 700 ^{o}C ile 400 ^{o}C arasında oksijen verilmiştir (Şekil 3.3). Bu sinterleme işlemi sonunda tabletlerin siyah renklerini korudukları gözlenmiştir.



Şekil 3.2. Kalsinasyon işleminde sıcaklık zaman grafiği



Şekil 3.3. Sinterleme işleminde sıcaklık zaman grafiği

3.3. X-IŞINI KIRINIM ÖLÇÜMLERİ

X-ışınları kırınım desenlerinden yararlanarak bir malzemenin kristal yapısı hakkında bilgi edinilebilir ve örgü parametreleri tayin edilebilir.

Üretilen $YBa_2Cu_3O_7$ numunelerinin x-ışını kırınım desenleri Rigaku D/Max-IIIC difraktometresinde (Şekil 3.4) ölçülmüştür. Ölçümler esnasında difraktometredeki bakır hedefe 40 kV'luk gerilim ve 30 mA'lik akım uygulanarak elde edilen Cu K_α x-ışınları kullanılmıştır. $3^o \leq 2\theta \leq 70^o$ aralığı için 3^o/dakika tarama hızı ve 0.02^o örnekleme aralığı, YBaCuO süperiletken kristallerin yapısını karakterize eden (006), (020) ve (200) piklerinin bulunduğu bölge olan $46^o \leq 2\theta \leq 48^o$ aralığı içinde 0.2 ^{o}/dakika tarama hızı ve 0.004^o örnekleme aralığı seçilmiştir. *a, b, c* örgü parametrelerini hesaplamak için,

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \tag{3.2}$$

bağıntısından faydalanılmıştır. Burada *d*, düzlemler arası mesafeyi, *h, k, l* ise örgü düzlemlerini göstermektedir. Bu deneylerde *a, b, c* örgü parametreleri ±0.004 Å hassasiyetle ölçülmüştür.



Şekil 3.4. Rigaku D/Max-IIIC marka x-ışını difraktometresi

3.4. MANYETİZASYON ÖLÇÜMLERİ VE ÖLÇÜM SİSTEMLERİ

Manyetizasyon ölçümleri 25, 50 ve 77 K sıcaklıklarda 5 mT/dak. hızla 1, 2, 3, 4 ve 5 T'ya kadar, manyetik alan değiştirilerek yapıldı. Manyetizasyon ölçümlerinde örnek boyutu yaklaşık 2,5x2,5x3 mm^3'tür. Deney sisteminin genel görüntüsü şekil 3.5'te gösterilmektedir.



Şekil 3.5. Quantum Design PPMS sistemi

Manyetizasyon ölçümleri için kullanılan deney sisteminde ilgili modül değiştirilerek çeşitli ölçüm sistemlerine dönüştürülebilmektedir. Fiziksel ölçüm sistemi, manyetik alan akım kaynağı, sıvı azot ceketli helyum tankı ve tüm bu bileşenleri hassas bir şekilde kontrol edebilen Quantum Design Model 6000 ana kontrolcüsünden meydana gelmektedir. Ana kontrolcü ise sıcaklık kontrolcüsü (1,9 K – 400 K), manyetik alan kontrolcüsü [(-7T) – (7T)] içermektedir. Ana kontrolcü bilgisayar tarafından CAN data iletişim kartı yardımıyla tamamen kontrol edilebilmektedir. Manyetik alan, sıvı helyum tankı içindeki Nd süperiletken telden oluşan bobine akım uygulanmasıyla elde edilmektedir. Manyetik alanın hassasiyeti ise 0,01 mT'dır. Ölçümlerin alındığı KTÜ Fen Fakültesi Fizik Laboratuarında mevcut olan modüller ise, direnç ölçüm modülü ve titreşim örneklemeli manyetometre (VSM) modülüdür **[49]**.

3.4.1. Titreşim Örneklemeli Manyetometre (VSM) Modülü

PPMS sistemine monte edilen Model P525 VSM ölçüm sistemi, hızlı, hassas ve tamamen DC manyetometre kontrollüdür.

Örneğin lineer titreşimi, VSM lineer motor hareketi tarafından sağlanmaktadır. Titreşim frekansı 40 Hz olup, titreşim hareketi yapılmadan önce örneğin başlangıç konumu (touch centering) sistem tarafından otomatik olarak veya kullanıcı tarafından belirlenir. VSM algılama bobininin hassasiyeti manyetik alanın büyüklüğünden etkilenmemektedir. PPMS VSM maksimum manyetik alana kadar ölçüm yapabilmektedir. VSM algılama bobini, standart PPMS örnek yerleştirme çubuğu kullanılarak PPMS örnek odasına yerleştirilir. Bu işlem VSM sistemini oluşturduktan sonra programda da aktif hale getirilmesi çok kolaydır.

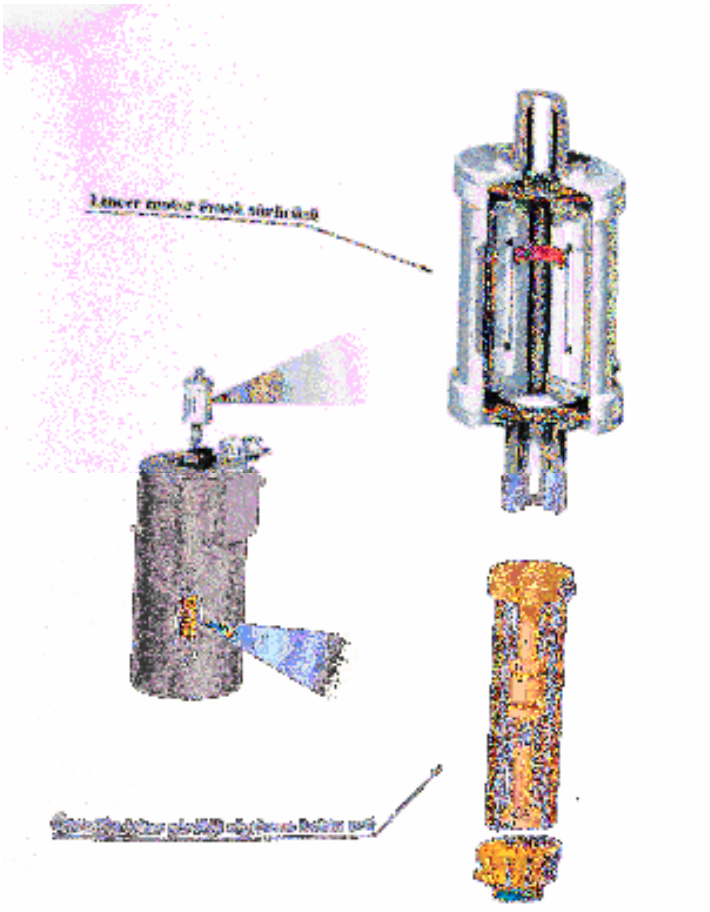
PPMS ve VSM sistemleri, Quantum Desing'ın tak-çıkar özelliğe sahip gelecek nesil elektronik CAN (açık network protokolü) mimariyi kullanarak tasarladığı ilk ölçüm sistemidir. VSM, yeni mimarinin kalbi olan Model 1000 modüler kontrol sistemini içerir. Model CM-A VSM motor modülü ve Model CM-B VSM algılama modülü, isteğe bağlı özel ölçümlere olanak sağlar. Böylece gelecekte de yeni sistemlerin bu sisteme takılabilmesine de olanak sağlar **[49]**.

3.4.2. VSM Sisteminde Manyetizasyon Ölçümü

Titreşim örneklemeli manyetometre sistemindeki manyetizasyon ölçümünde temel prensip, örneğin algılama bobini yakınında bobinin eksenel yönünde titreştirilmesi sırasında eş zamanlı olarak algılama bobininde etki ile voltaj oluşturulması ve bu voltajın ölçümüdür. Algılama bobiniyle birleşik bağıl osilasyon genliği 1-3mm ve frekansı 40 Hz olan gradiyometre kullanılarak sistem, 1 Hz veri hızında 10^{-6} emu'dan daha az değişimleri algılayabilmektedir.

Örnek, sinüssel titreşim yapan örnek çubuğunun ucuna takılır. Titreşim merkezi tayini, gradiyometre algılama bobinin dikey ortasında isteğe bağlı olarak otomatik ya da elle

oluşturulabilir. Doğru merkezleme ve titreşim genliği, VSM lineer motor hareketini sağlayıcı tarafından optik lineer kod çözücü kullanan VSM motor modülü ile kontrol edilir. Algılama bobininde indüktif voltaj yükseltildikten sonra frekans ve faz kilitlemeli yükselteç tarafından VSM algılama modülünde ölçülür. VSM algılama bobini, eş zamanlı algılama için frekansa göre konum çözücü sinyali kullanır. Bu çözücü sinyal, VSM lineer motor hareketini sağlayan modülden gelen ham sinyali dönüştüren VSM motor modülünden elde edilir. VSM algılama modülü, çözücüden ve algılama bobininden gelen yükseltilmiş voltajdan faz içi veya belirli fazlardaki sinyali algılar. Bu sinyallerin ortalaması alınır ve CAN ara yüzeyi aracılığıyla bilgisayardaki komut karşılığı olarak gönderilir. VSM sistemindeki algılama bobini ve gradiyometre birimleri Şekil 3.6'de gösterilmektedir.



Şekil 3.6. VSM modülünün sıvı azot ceketli sıvı helyum tankındaki konumları. Üst taraf gradiyometre ve alt taraf ise algılama bobininin büyütülmüş halini göstermektedir.

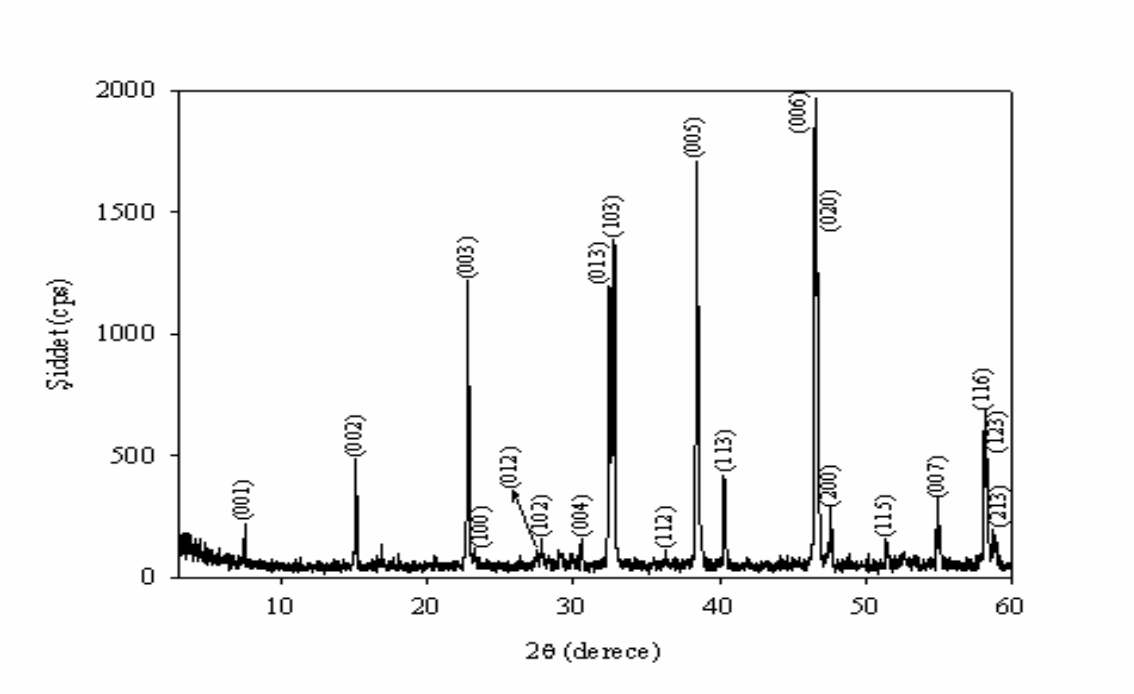
IV. BÖLÜM: DENEYSEL BULGULAR

4.1. GİRİŞ

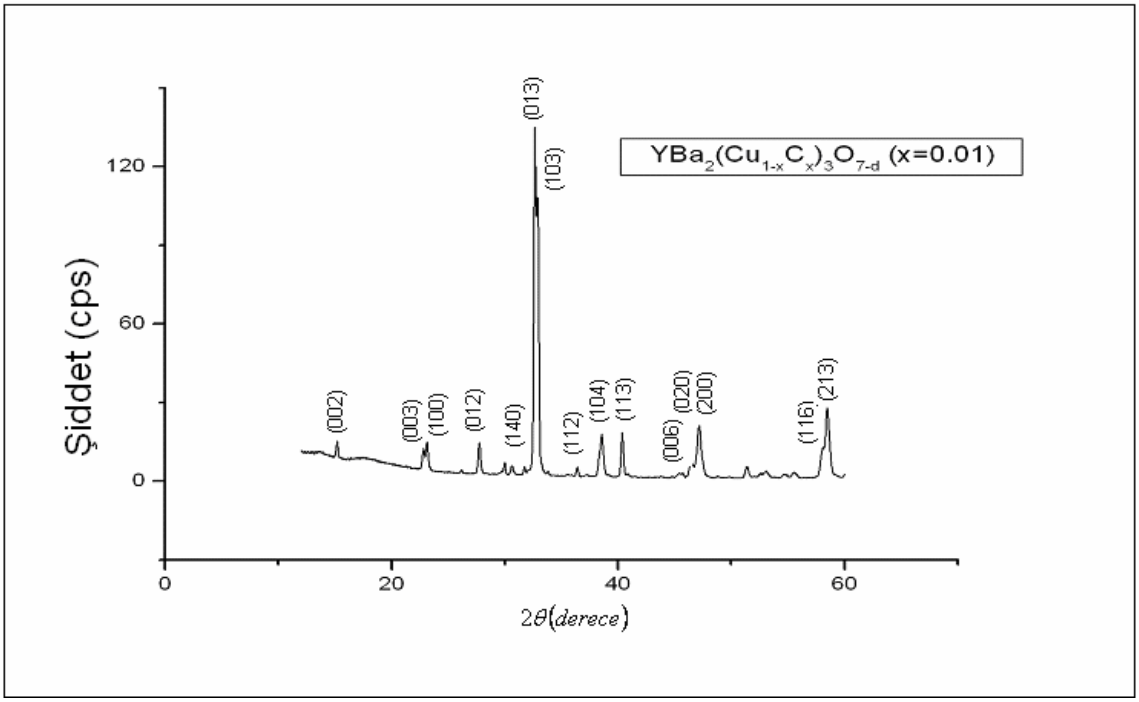
Bu bölümde hazırlanan numunelerin XRD ölçümleri, manyetik ölçümleri, kritik akım yoğunluğu ölçümleri yapılmış, M-T, M-H ve J-H grafikleri incelenerek elde edilen deneysel sonuçlar verilmiştir.

4.2. XRD ANALİZLERİ

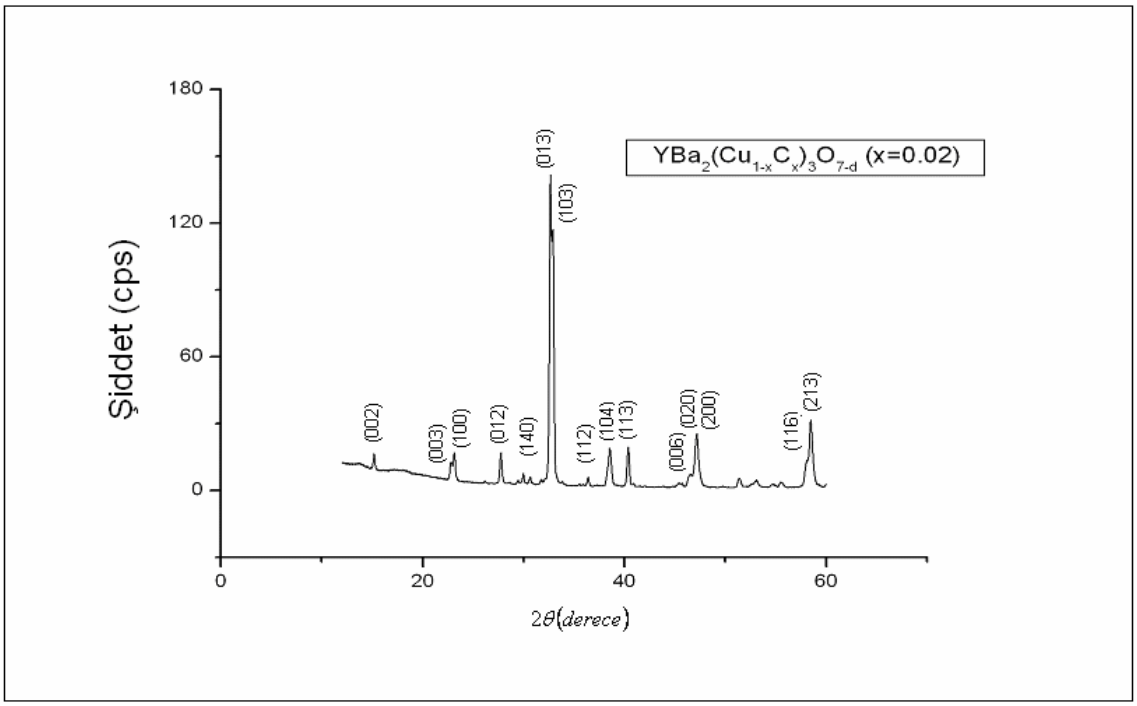
Hazırlanan örneklerin polikristal difraktometresinde elde edilen x-ışını kırınım desenleri, I. seri (Hızlı soğutma) numuneleri için Şekil 4.2–5, II. seri (Yavaş soğutma) numune örnekleri için ise Şekil 4.6-9'da gösterilmektedir. Her iki seri örneklerin spektrumlarında 123 yapısına ait olan (003), (013), (103), (005), (113), (006), (200), (116) ve (213) pikleri görüldü. 211 yarıiletken yapısına ait 31,82^{o}'deki (140) piki de görüldü. Elde edilen kırınım desenlerindeki ilgili düzlemlerin (*hkl*) Miller indisleri belirlendi. İndisler ve düzlemler arası mesafe (d) kullanılarak örgü parametreleri (*a,b,c*) hesaplandı. (*a,b,c*) örgü parametrelerini hesaplamak için denklem (3.2)'den faydalanıldı. Burada d düzlemler arası mesafeyi *h, k, l* ise örgü düzlemlerini göstermektedir. Bu deneylerde *a, b, c* örgü parametreleri $\pm 0{,}004\,\overset{o}{A}$ hassasiyetle ölçülmüştür. Saf katkısız YBCO örneği için örgü parametreleri sırasıyla *a* = 3.868, *b* = 3.919 A ve *c* = 11.787 A olarak bulunmuştur. I. seriye ait x=0.01 katkılı örnek için *a* = 3.851 A, *b* = 3.851 A, ve *c* = 11.659 A olarak bulunurken II. seriye ait x=0.01 katkılı örnek için *a* = 3.817 A, *b* = 3.878 A ve *c* = 11.648 A olarak bulunmuştur.



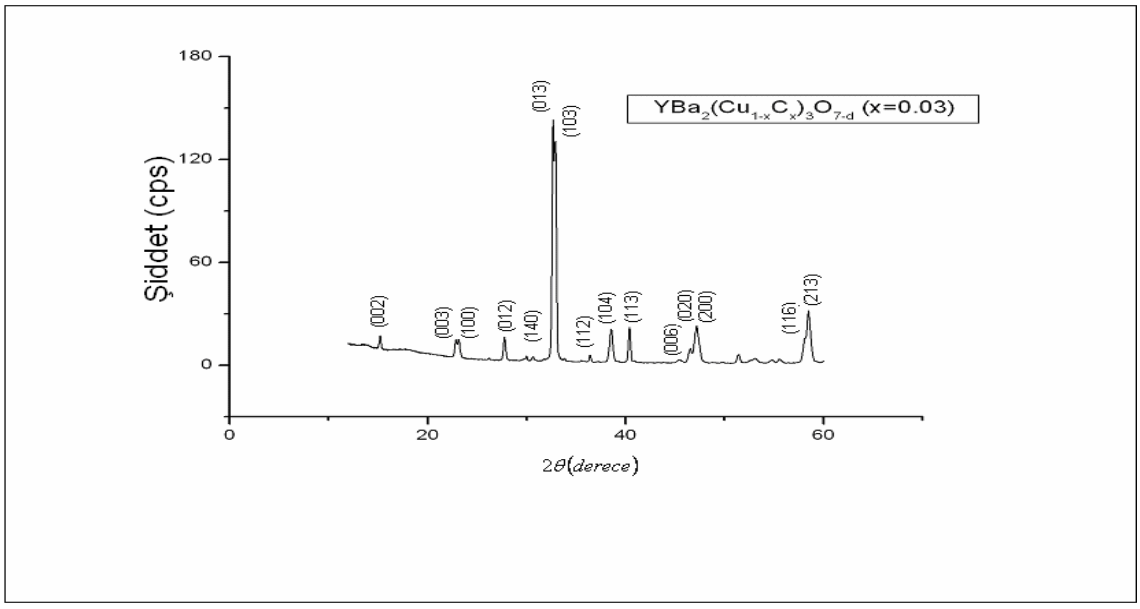
Şekil 4.1. Temiz YBaCuO numunesinin $3^o \leq 2\theta \leq 60^o$ aralığı için x-ışınları kırınım deseni



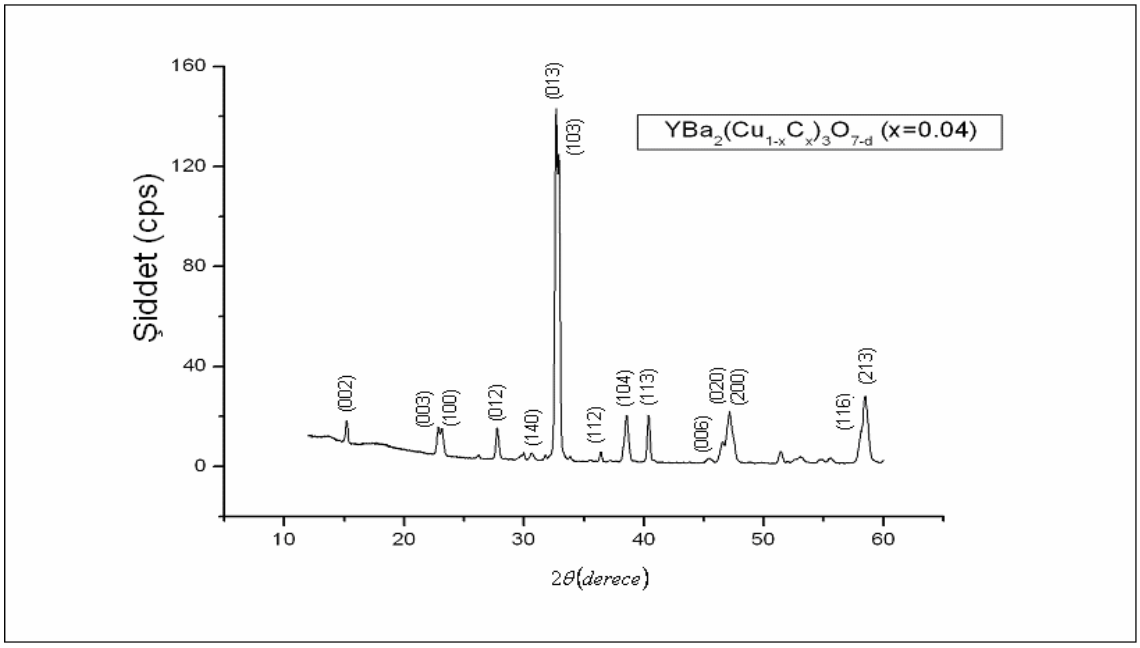
Şekil 4.2. Hızlı soğutulmuş YBCO örneklerin polikristal difraktiyometresiyle elde edilmiş x-ışını kırınım deseni



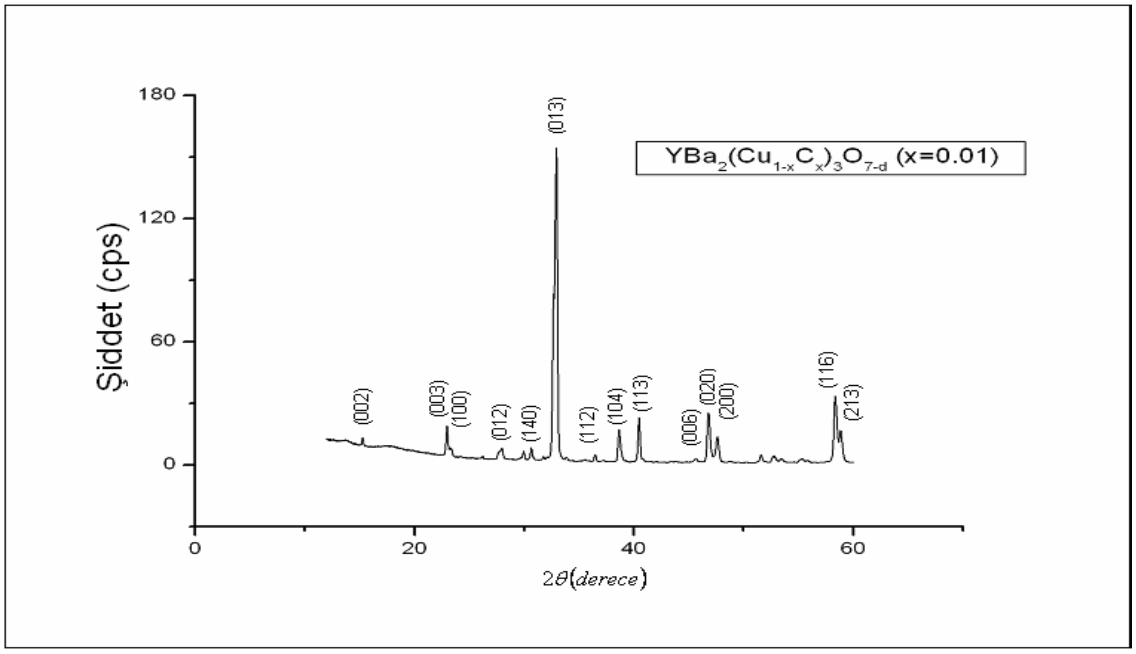
Şekil 4.3. Hızlı soğutulmuş YBCO örneklerin polikristal difraktiyometresiyle elde edilmiş x-ışını kırınım deseni



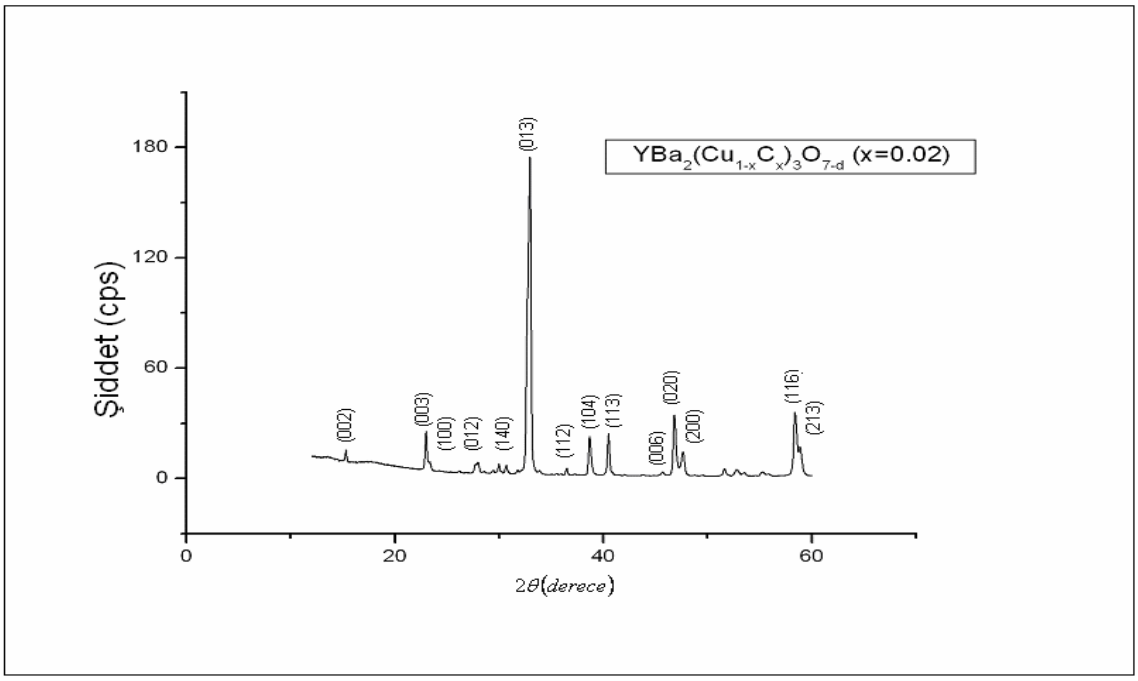
Şekil 4.4. Hızlı soğutulmuş YBCO örneklerin polikristal difraktiyometresiyle elde edilmiş x-ışını kırınım deseni



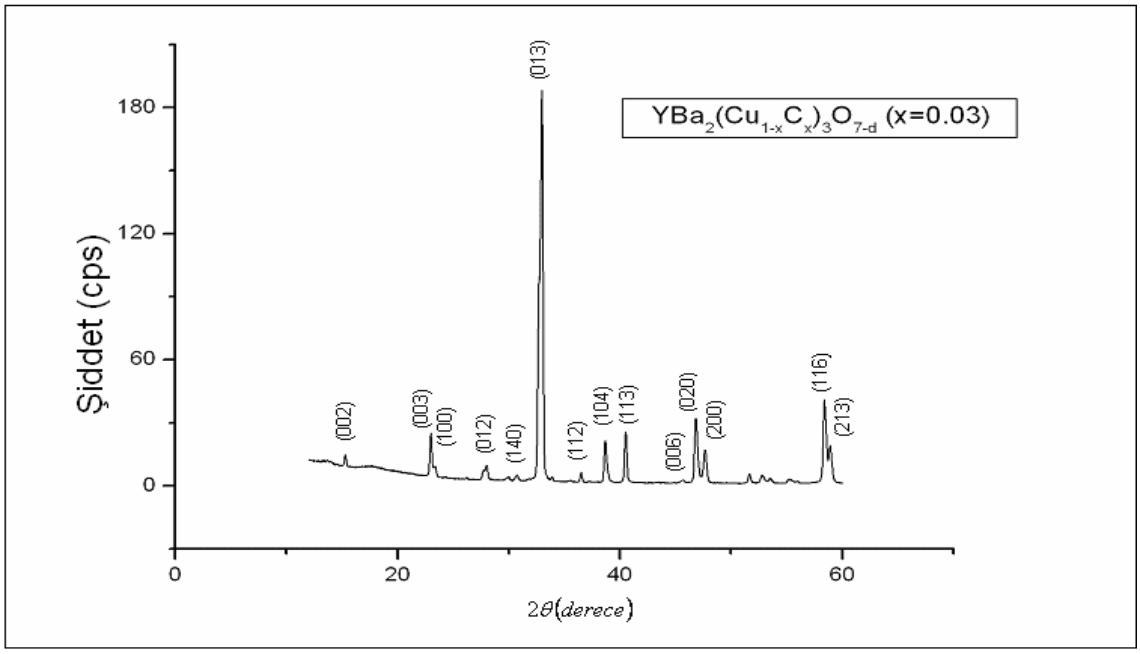
Şekil 4.5. Hızlı soğutulmuş YBCO örneklerin polikristal difraktiyometresiyle elde edilmiş x-ışını kırınım deseni



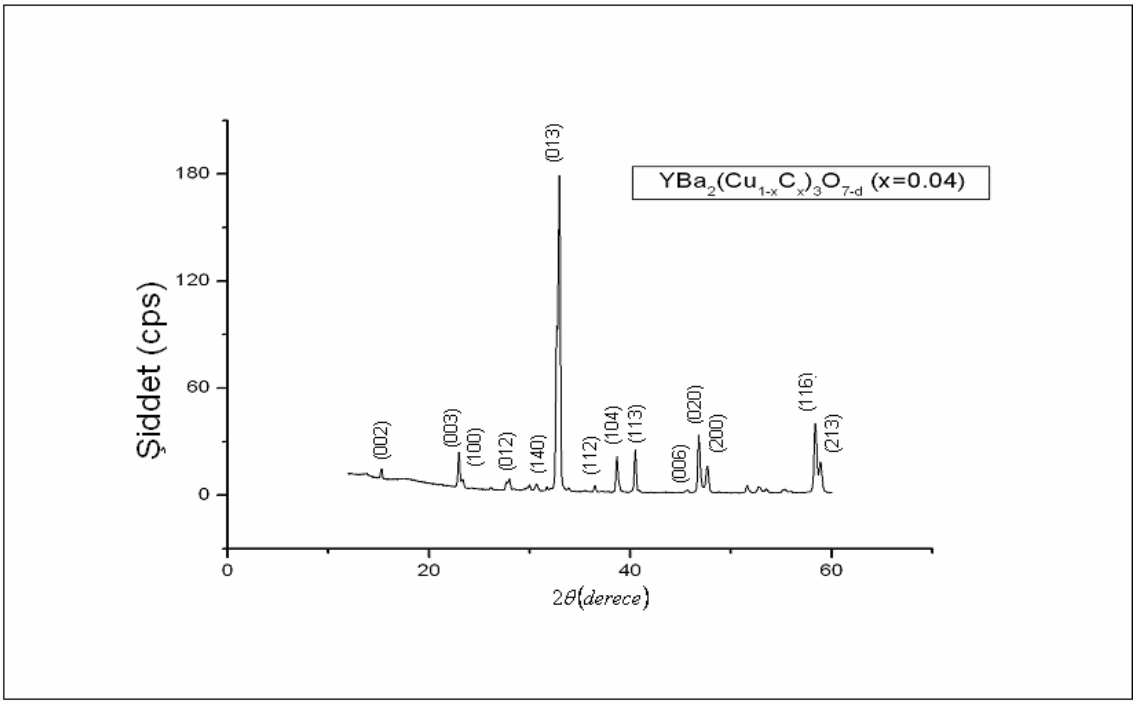
Şekil 4.6. Yavaş soğutulmuş YBCO örneklerin polikristal difraktiyometresiyle elde edilmiş x-ışını kırınım deseni



Şekil 4.7. Yavaş soğutulmuş YBCO örneklerin polikristal difraktiyometresiyle elde edilmiş x-ışını kırınım deseni



Şekil 4.8. Yavaş soğutulmuş YBCO örneklerin polikristal difraktiyometresiyle elde edilmiş x-ışını kırınım deseni



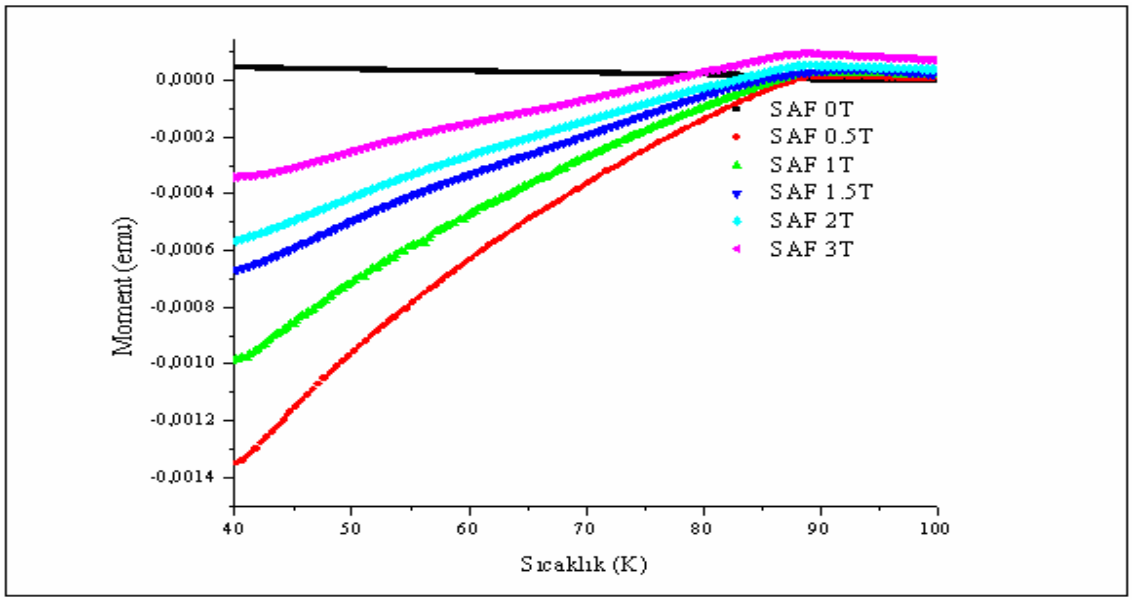
Şekil 4.9. Yavaş soğutulmuş YBCO örneklerin polikristal difraktiyometresiyle elde edilmiş x-ışını kırınım deseni

4.3. MANYETİZASYON ÖLÇÜMLERİ

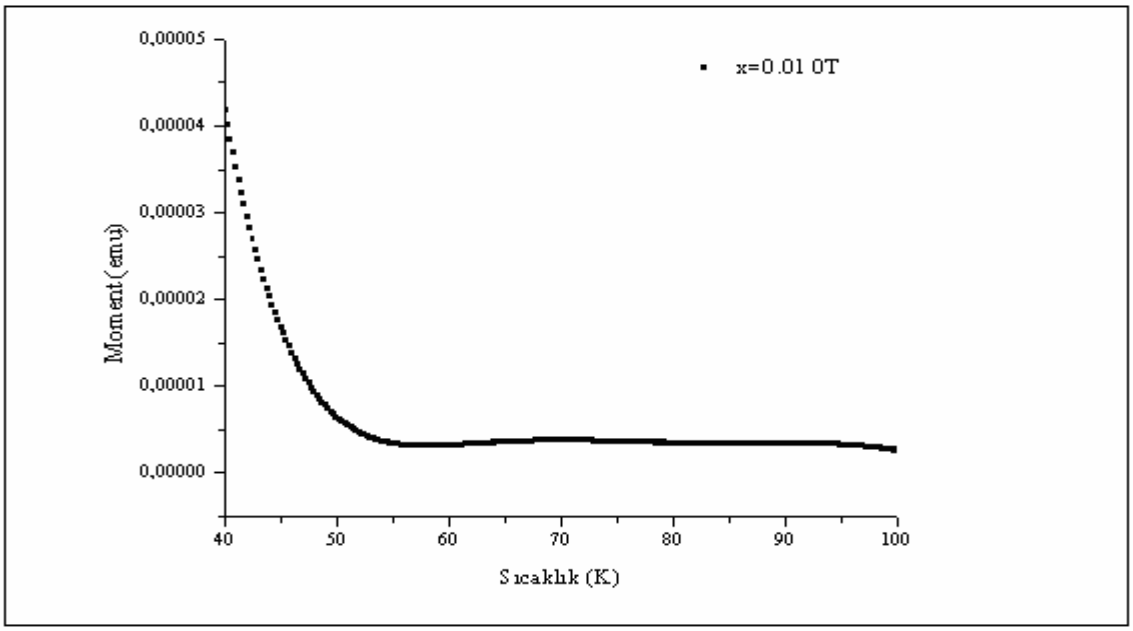
4.3.1. Direnç ölçümleri

Numunelere ait ölçümler toz numuneler üzerinden alınmıştır. Toz numunelerin tablet yapılarak kontak alınması işlemi numune özelliklerini değiştireceği için R-T ölçümleri yapılamamıştır. Bunun yerine T_c ölçümleri için M-T ölçümleri yapılarak numunelerin T_c değerleri hesaplanmıştır. R-T grafiklerinden elde edilen T_c değerleri ile M-T grafiklerinden elde edilen T_c değerleri aynı değerler değildir. M-T grafiklerinden elde edilen T_c değerleri $T_{c\ offset}$ değerleridir. Malzemenin tamamen süperiletken hale geldiği en yüksek Tc değeridir. R-T ölçümünden elde edilen Tc değeri ise malzemenin süperiletken olmaya başladığı ilk sıcaklık değeridir. M-T grafiklerinden örneklerin kritik sıcaklık değerleri katkısız saf YBCO örneği için 90 K olarak bulunmuştur. I. seri örneklerinde kritik sıcaklık değerleri sırasıyla x=0.01 için 59 K, x=0.02 için 59 K, x=0.03 için 53 K ve x=0.04 için 57 K olarak bulunmuştur. II. seri örnekleri için ise

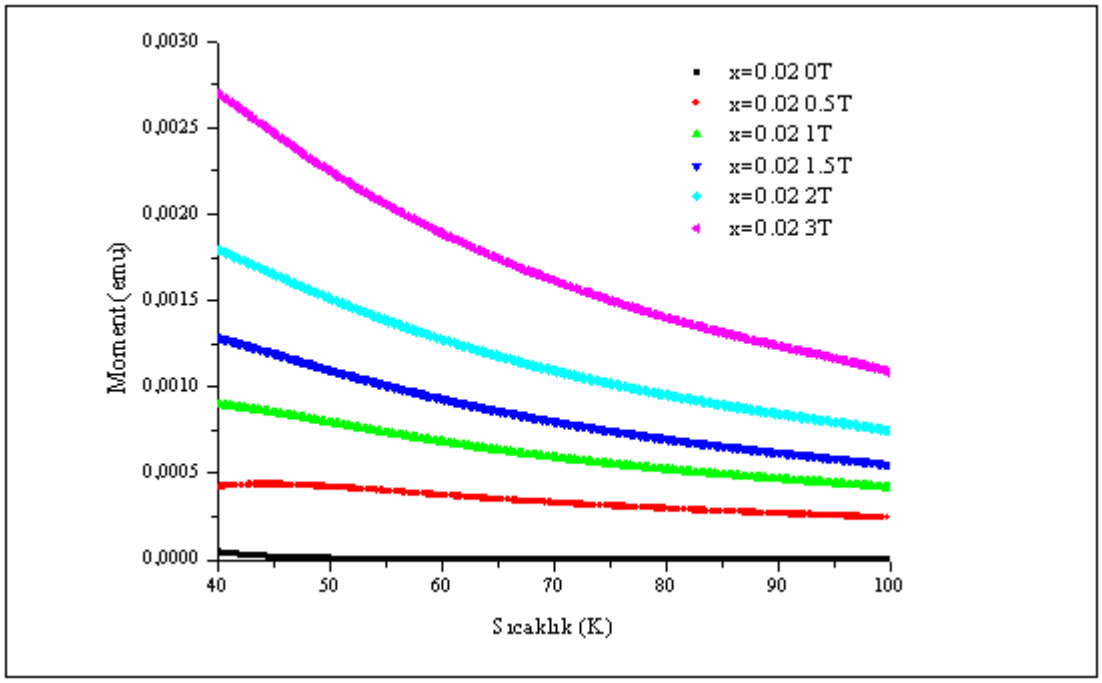
sırasıyla x=0.01 için 89.5 K, x=0.02 için 89 K x=0.03 için 89.5 ve x=0.04 için 89.5 K olarak bulunmuştur. Hızlı soğutulma ile üretilen I. seri örnekleri için katkılama kritik sıcaklığı kötüleştirmiş ve olumsuz yönde etkilemiştir. Elde edilen M-T grafikleri Şekil 4.10 – 18'de verilmiştir.



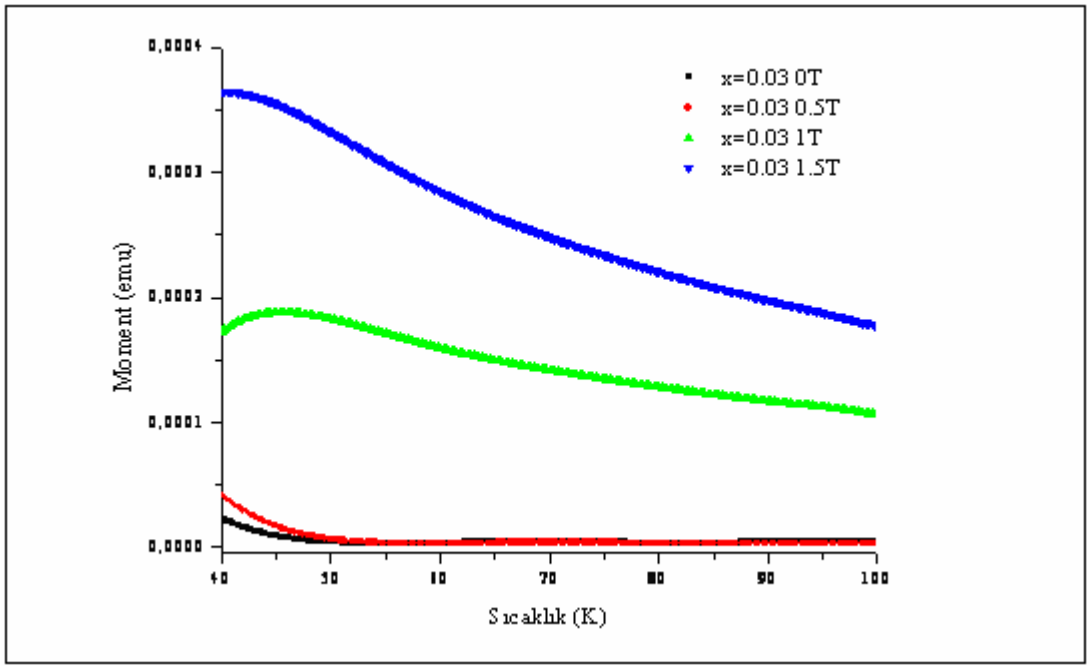
Şekil 4.10. Saf numunelerin H_{maks}=0T'dan H_{maks}=3T alana kadar M-T grafiği



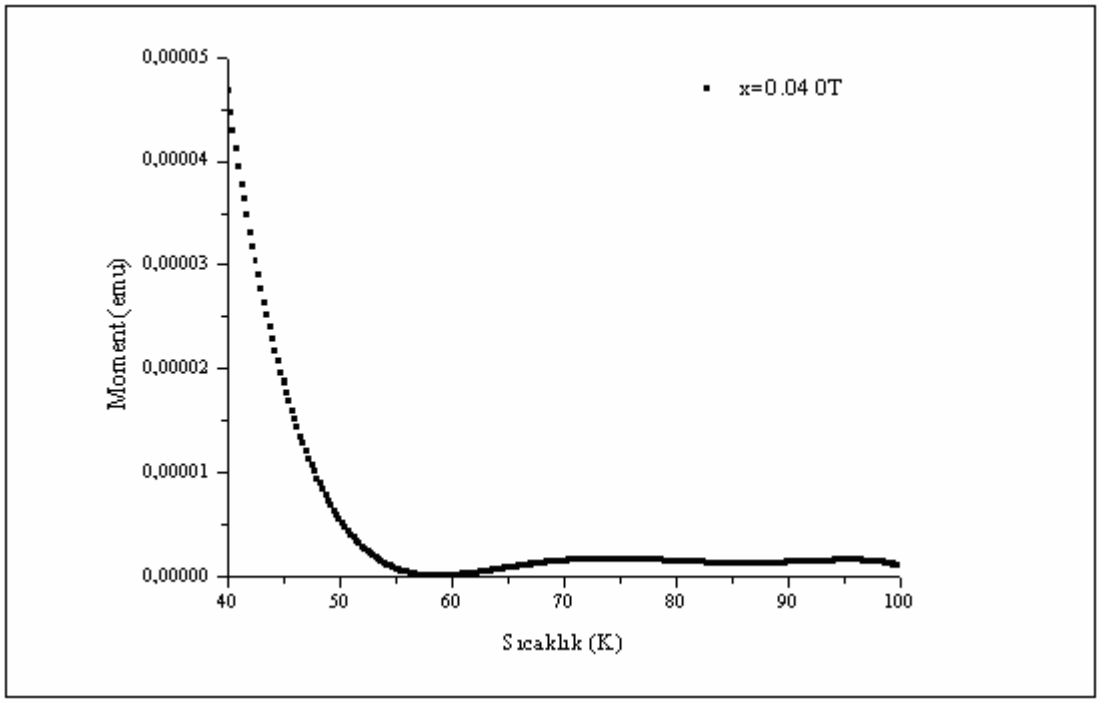
Şekil 4.11. Hızlı soğutulmuş x=0.01 katkılı numunelerin H_{maks}=0T alanda M-T grafiği



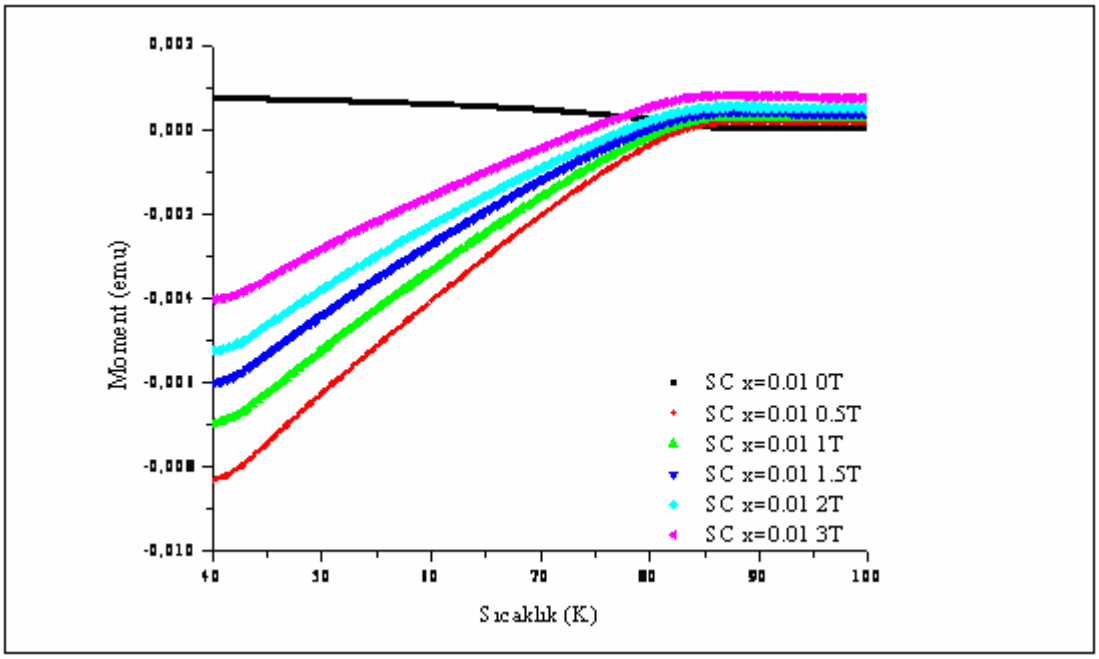
Şekil 4.12. Hızlı soğutulmuş x=0.02 katkılı numunelerin H_{maks}=0T'dan H_{maks}=3T alana kadar M-T grafiği



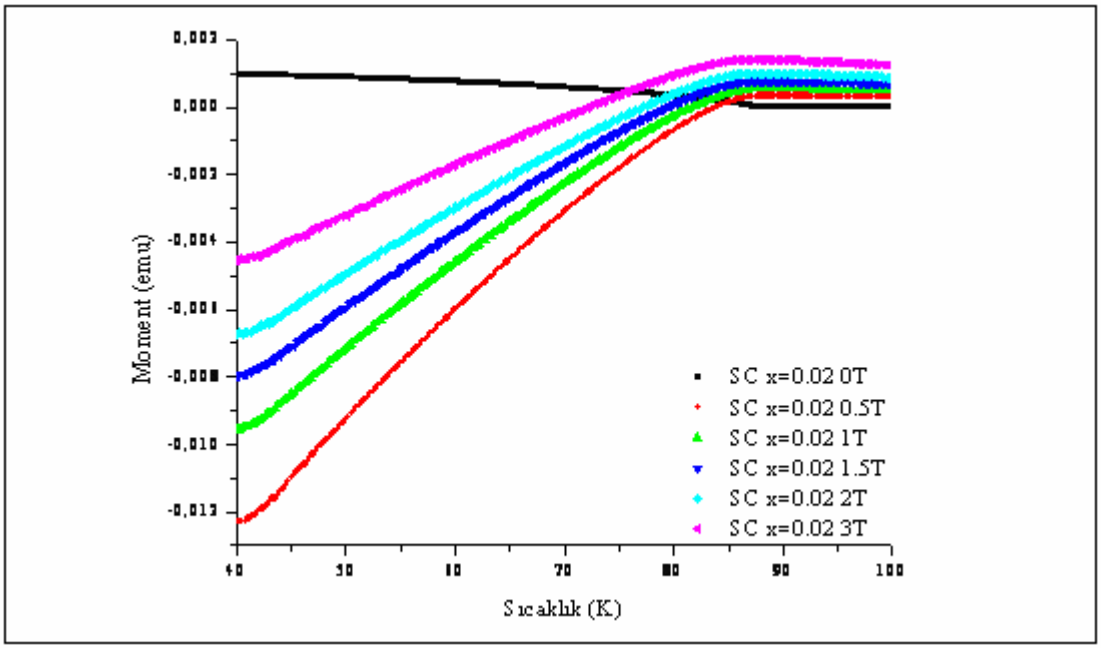
Şekil 4.13. Hızlı soğutulmuş x=0.03 katkılı numunelerin H_{maks}=0T'dan H_{maks}=1.5T alana kadar M-T grafiği



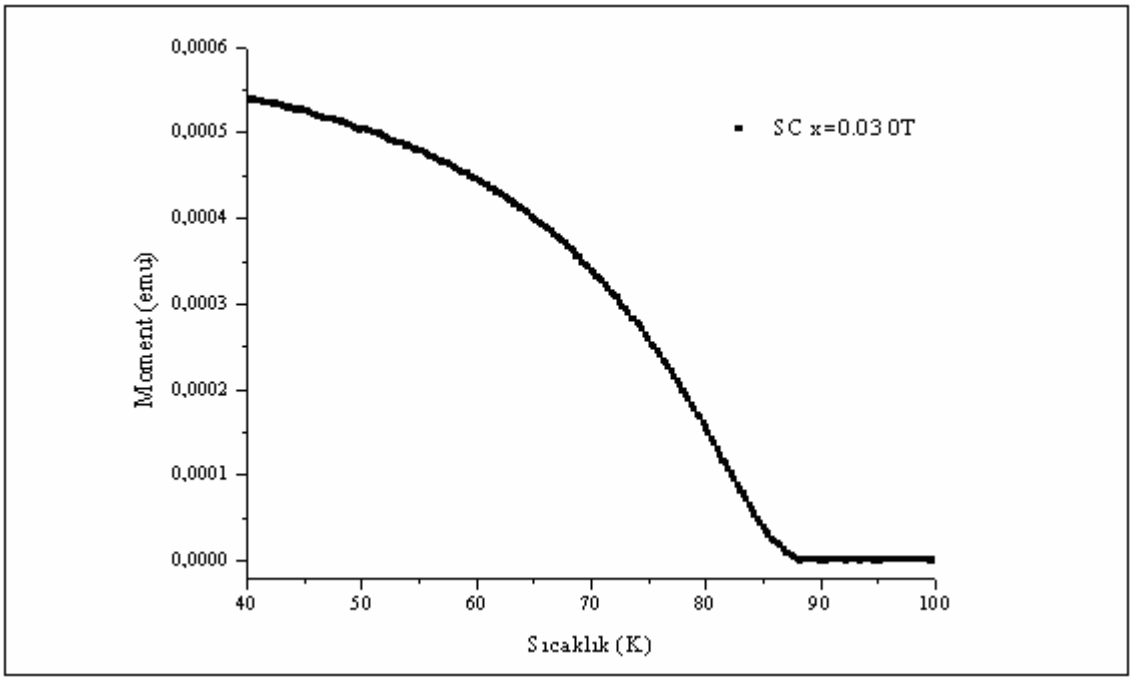
Şekil 4.14. Hızlı soğutulmuş x=0.04 katkılı numunelerin H_{maks}=0T'da M-T grafiği



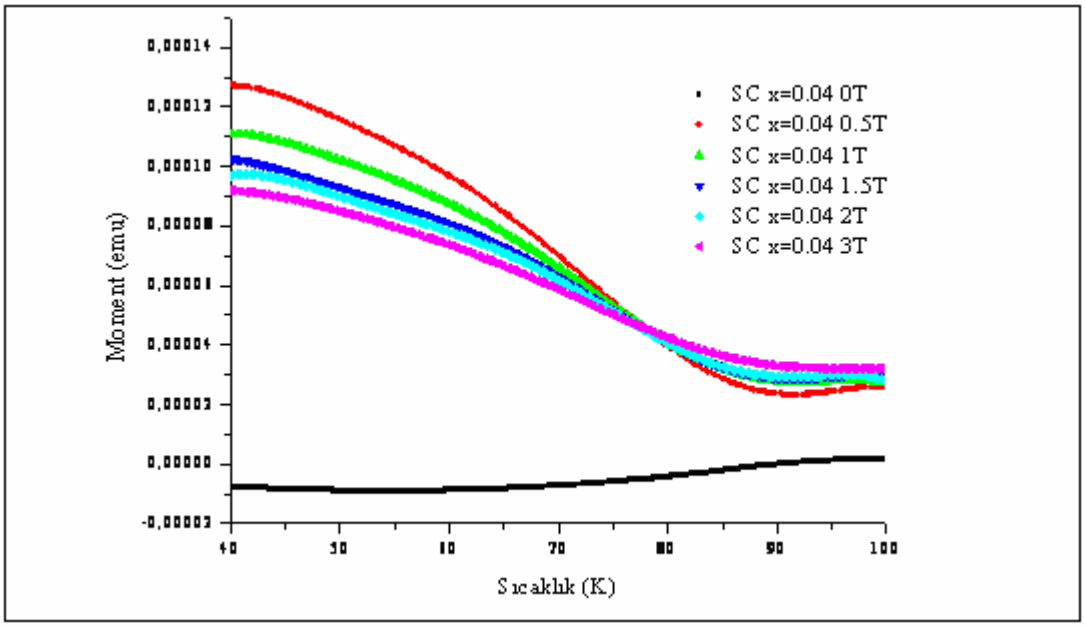
Şekil 4.15. Yavaş soğutulmuş x=0.01 katkılı numunelerin H_{maks}=0T'dan H_{maks}=3T alana kadar M-T grafiği



Şekil 4.16. Yavaş soğutulmuş x=0.02 katkılı numunelerin H_{maks}=0T'dan H_{maks}=3T alana kadar M-T grafiği



Şekil 4.17. Yavaş soğutulmuş x=0.03 katkılı numunelerin H_{maks}=0T'dan H_{maks}=3T alana kadar M-T grafiği



Şekil 4.18. Yavaş soğutulmuş x=0.04 katkılı numunelerin H_{maks}=0T'dan H_{maks}=3T alana kadar M-T grafiği

4.3.2. Manyetizasyon Ölçümleri

Manyetizasyon (M-H) ölçümleri 25, 50 ve 77 K sıcaklıklarında yapıldı. Her ölçüm öncesinde örnekler, süperiletken olmadığı sıcaklığa (100K) ısıtıldıktan sonra alan uygulamaksızın (ZFC), ilgili sıcaklık değerlerine soğutuldular. Bu sıcaklıklarda, örnekler 0,05 K hassasiyetinde dengeye getirildikten sonra manyetizasyon ölçümleri yapıldı. Ölçümlerin her aşamasında manyetik alan 5 mT/sn hızla değiştirildi. Manyetizasyon ölçümlerinde, manyetik alan değişimleri üç aşamada gerçekleştirildi. Bunlar; 1. aşama 0 → H_{maks} 2.aşama H_{maks} → ($-H_{maks}$)'a 3. aşama ise ($-H_{maks}$) → H_{maks}'a şeklindedir. Burada H_{maks} manyetizasyon ölçümlerinde uygulanan maksimum manyetik alanı ifade etmektedir. Her iki aşama arasında beklenmeden bir sonraki aşamaya geçildi. Ölçümlerde, bazı manyetik alanlarda sistemden kaynaklanan farklı veriler çıkartıldı ve birinci dereceden ara değer bulma yöntemiyle her 10 mT adımla manyetik alanlardaki manyetizasyon değerleri hesaplandı.

4.3.3. I. ve II. Seri Örneklerin Manyetizasyon Ölçümleri

Manyetizasyon ölçümlerinde, deney sistemi olarak Quantum Design VSM titreşim örneklemeli manyetometre kullanılmıştır. Manyetometre 'emu' cinsinden moment ölçmektedir. Ölçülen veriler ilk başta örneğin hacmine bölünerek manyetizasyon birimi olan A/cm birimine dönüştürülmüştür. Yapılan ölçümler aynı seri içinde diğer örneklerle sıcaklık sabit tutularak katkılar karşılaştırılmıştır (Şekil 4.19 – 24). Şekil 4.19 – 24 üç farklı aşamada değerlendirilmiştir.

a) Sıcaklık sabit tutularak, katkılar karşılaştırılmıştır.

b) Katkı sabit tutularak, sıcaklıklar karşılaştırılmıştır.

c) Katkı ve sıcaklık sabit tutularak, H_{maks}'ın değişimi incelenmiştir.

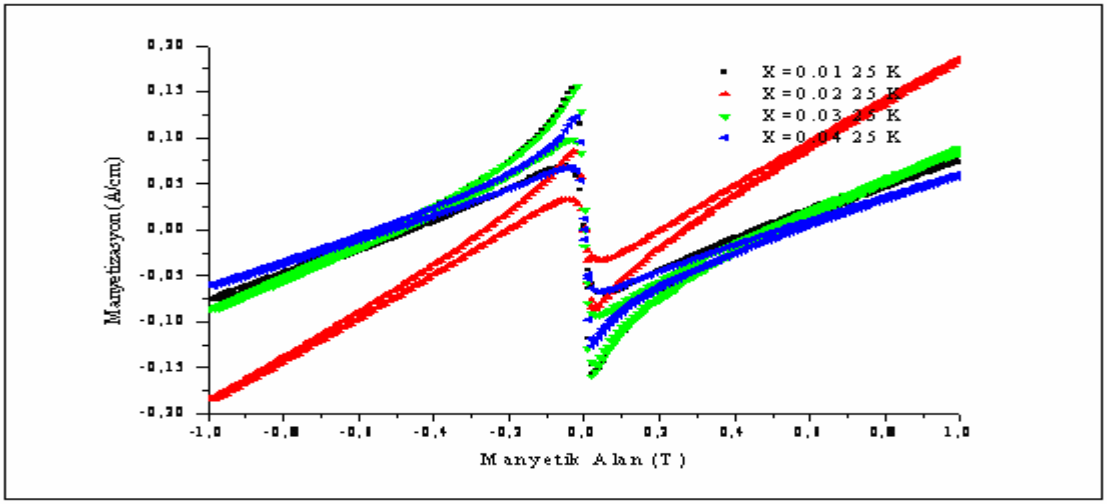
Ayrıca karşılaştırmalarda H_{maks} her katkı veya sıcaklıklar için ayrı alındı. M-H ölçümleri I.seri ve II seri örnekleri için yapılmıştır.

I. seri örnekler için;

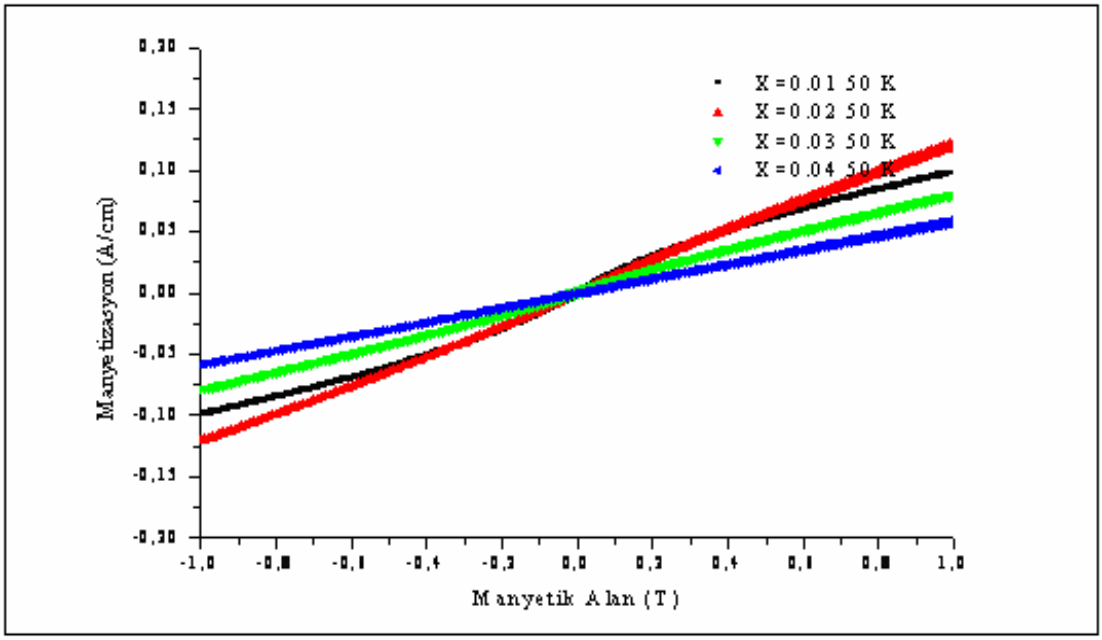
Aynı maksimum alanda, farklı sıcaklıklarda yapılan manyetizaston ölçümleri, I. Seri örnekleri için şekil 4.19 – 22'de gösterilmiştir.

I.seri örnekleri için 25, 50 ve 77 K' de farklı H_{maks}'larda yapılan ölçümler sekil 4.19–21 kullanılarak değerlendirilmiştir.

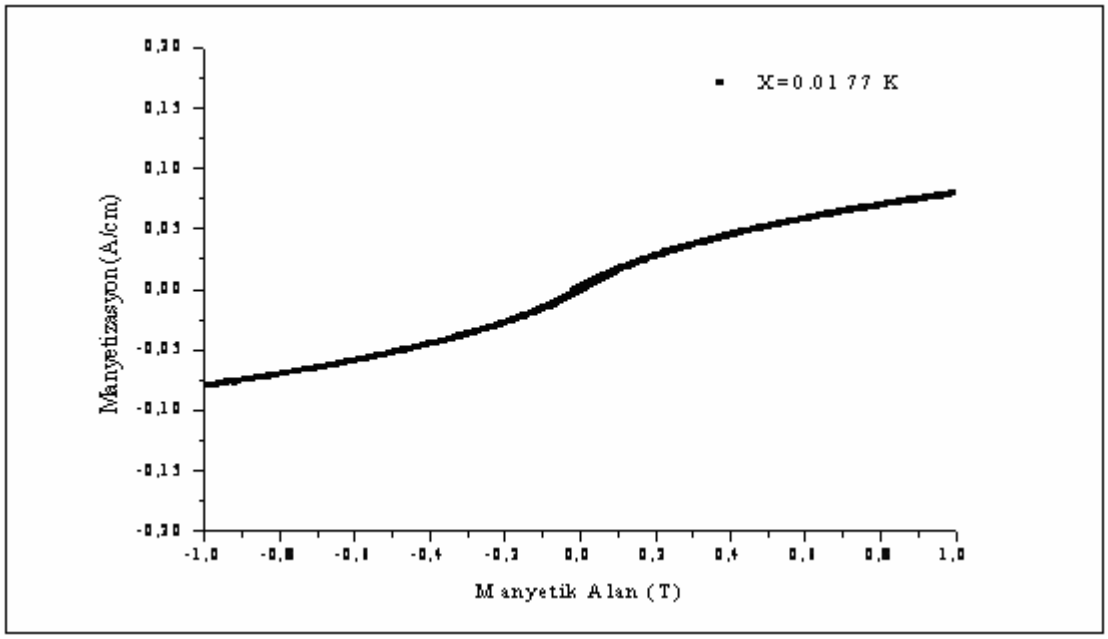
Tüm örneklerin aynı sıcaklık ve H_{maks}'da birbirlerine göre karşılaştırılması ise, 25 K için şekil 4.19, 50 K için şekil 4.20, 77 K ve H_{maks}=1T için şekil 4.21'de verilmiştir.



Şekil 4.19. Hızlı soğutulmuş numunelerin 25 K'de H_{maks}=1T alana kadar M-H ilmekleri



Şekil 4.20. Hızlı soğutulmuş numunelerin 50 K'de H_{maks}=1T alana kadar M-H ilmekleri



Şekil 4.21. Hızlı soğutulmuş numunelerin 77 K'de H_{maks}=1T alana kadar M-H ilmekleri

Ölçümler ve karşılaştırmalar yapılarak aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

a) Katkı miktarı arttıkça, örnek diyamanyetik özellikten paramanyetik özelliğe kısmi de olsa bir kayma eğilimindedir.

b) Aynı manyetik alanda, aynı örneğin sıcaklığı arttıkça manyetizasyon ilmeğindeki ΔM değeri azalmaktadır.

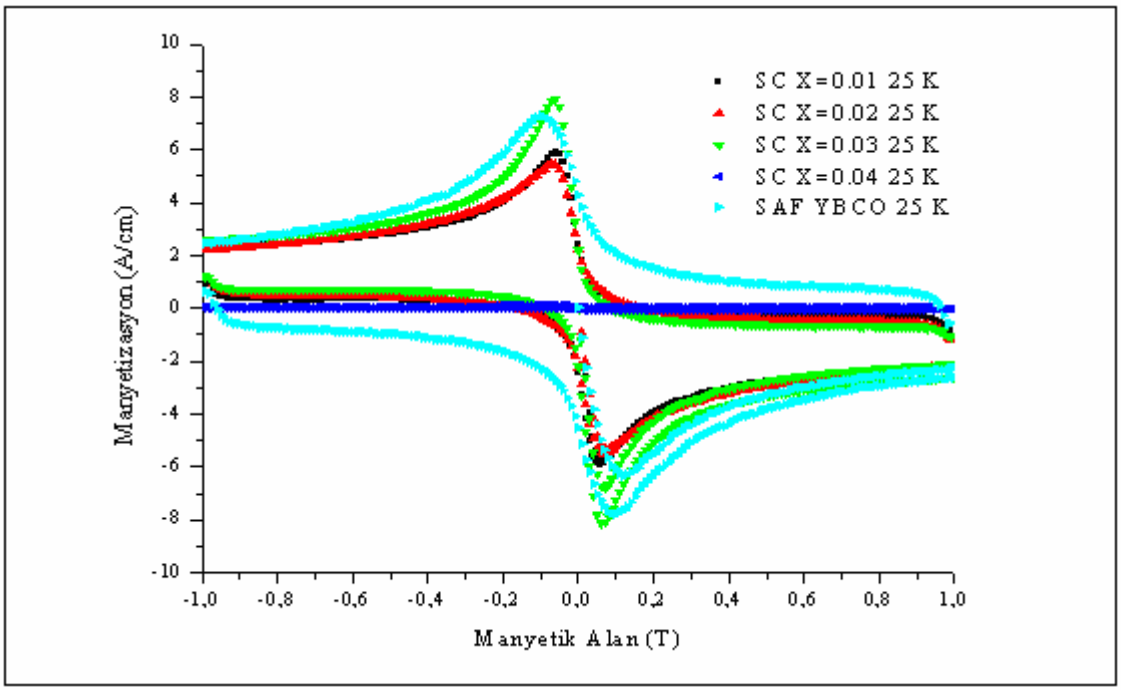
c) Sıcaklık azaldıkça aynı örneğin manyetizasyon ölçümlerinden paramanyetik özelliğinin ortaya çıktığı görülmektedir.

II. seri örnekler için:

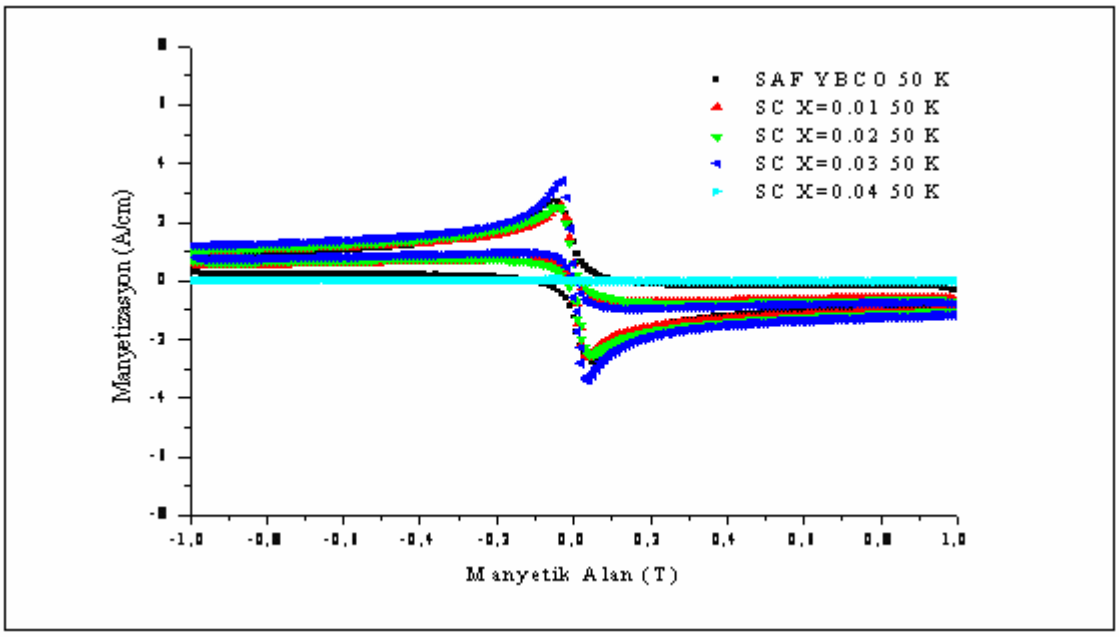
Tüm örneklerin sabit H_{maks} ve 25, 50 ve 77 K sıcaklıklarda alınan ölçümler sırasıyla şekil 4.22- 24'te görülmektedir.

Tüm örneklerin, 77 K'de tüm H_{maks}'larda alınan ölçümler sırasıyla şekil 4.24'te gösterilmektedir.

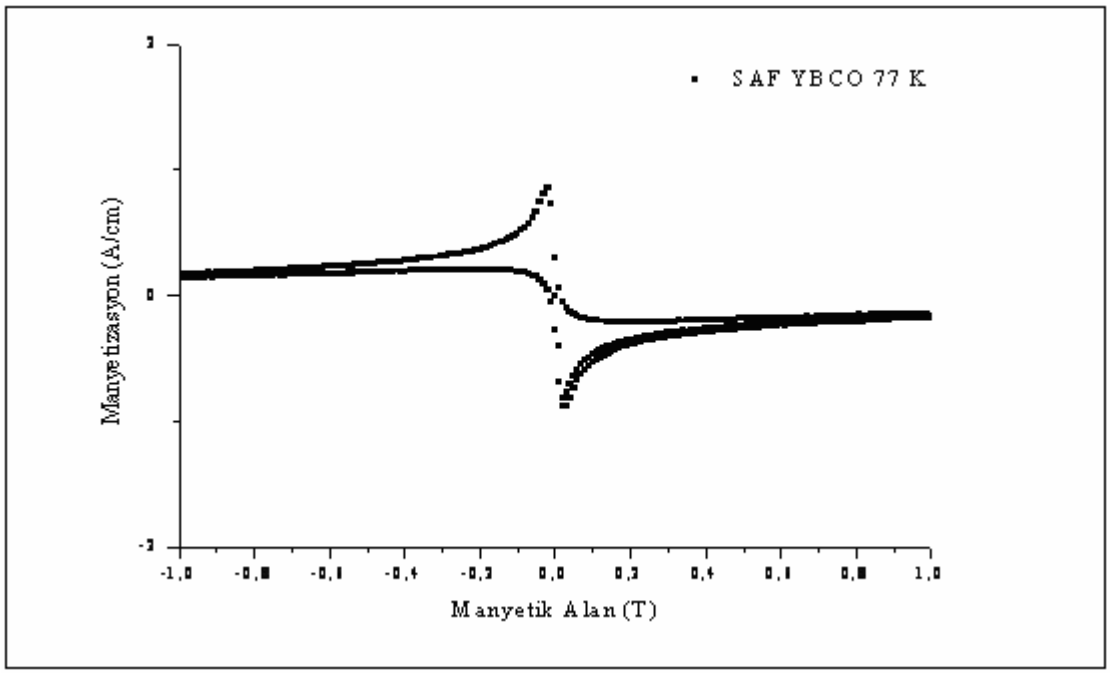
Aynı sıcaklık ve H_{maks}'da tüm örneklerin ölçümlerinin karşılaştırılması 25 K için şekil 4.22'de, 50 K için şekil 4.23'te, 77 K ve H_{maks}=3 T için şekil 4.34'te gösterilmektedir.



Şekil 4.22.Yavaş soğutulmuş numunelerin 25 K'de H_{maks}=1T alana kadar M-H ilmekleri



Şekil 4.23. Yavaş soğutulmuş numunelerin 50K'de H_{maks}=1T alana kadar M-H ilmekleri



Şekil 4.24. Yavaş soğutulmuş 77 K'de H_{maks}=1T alana kadar M-H ilmekleri

II. seri örneklerin tümünün manyetizasyon ölçümleri alındı. Bu ölçümler ışığında aşağıdaki sonuçlara varıldı.

a) Katkı miktarı arttıkça yapıda paramanyetik özellik yine kısmen kendini göstermektedir.

b) Aynı örneğin aynı manyetik alandaki ΔM değeri, sıcaklık arttıkça azalmaktadır.

c) M-H ilmeklerinde belirli bir manyetik alan değerine kadar ΔM değeri artmakta ve bir tepe değerinden sonra manyetik alan arttıkça ΔM değeri düşmektedir. Bunun nedeni olarak yapı içindeki taneler arası süperiletkenlik etkileşiminin zayıf olduğu ve düşük manyetik alanın ise bu etkileşimi artırdığı düşünülmektedir. Manyetik alan değeri daha yüksek olduğu durumlarda ise, alan taneler arası süperiletkenlik etkileşimi ortadan kaldırmaktadır. Bu durum I. Seri örneklerde de mevcut olup, kritik akım yoğunluğunda daha net görülmektedir.

4.4. KRİTİK AKIM YOĞUNLUĞU ÖLÇÜMLERİ

4.4.1. Kritik Akım Yoğunluğu Hesabı

Örneklerin kritik akım yoğunlukları, farklı sıcaklıklarda ve farklı manyetik alanlardaki manyetizasyon ölçümlerinden hesaplandı. M-H ilmeğinde pozitif ve negatif manyetik alanlardaki manyetizasyon değerleri ele alındı.

4.4.2. I. ve II. Seri Örneklerin Kritik Akım Yoğunlukları Hesabı

Örneklerin hepsi dikdörtgenler prizması şeklinde olduğu için, manyetizasyon verilerinden kritik akım yoğunluğu aşağıdaki bağıntı kullanılarak hesaplandı **[53]:**

$$\mathrm{Jc(H,T)}=20\frac{\Delta M}{L_1\left(1-\frac{L_1}{3L_2}\right)} \qquad (4.1)$$

İfadede, örneğin manyetik alan doğrultusundaki kesit alanı L_1L_2 olup,$L_2>L_1$'dir. ΔM ise, M-H ilmeğindeki H_{maks} manyetik alanından düşerken belli manyetik alandaki

manyetizasyon ile $-H_{maks}$'tan H_{maks}'a artarken aynı manyetik alandaki manyetizasyon değerleri arasındaki farktır. Böylece kritik akım yoğunluğu yukarıdaki formül kullanılarak, oluşturulan bilgisayar programı tarafından hesaplandı. Hesaplama sonuçları grafiklerde gösterildi:

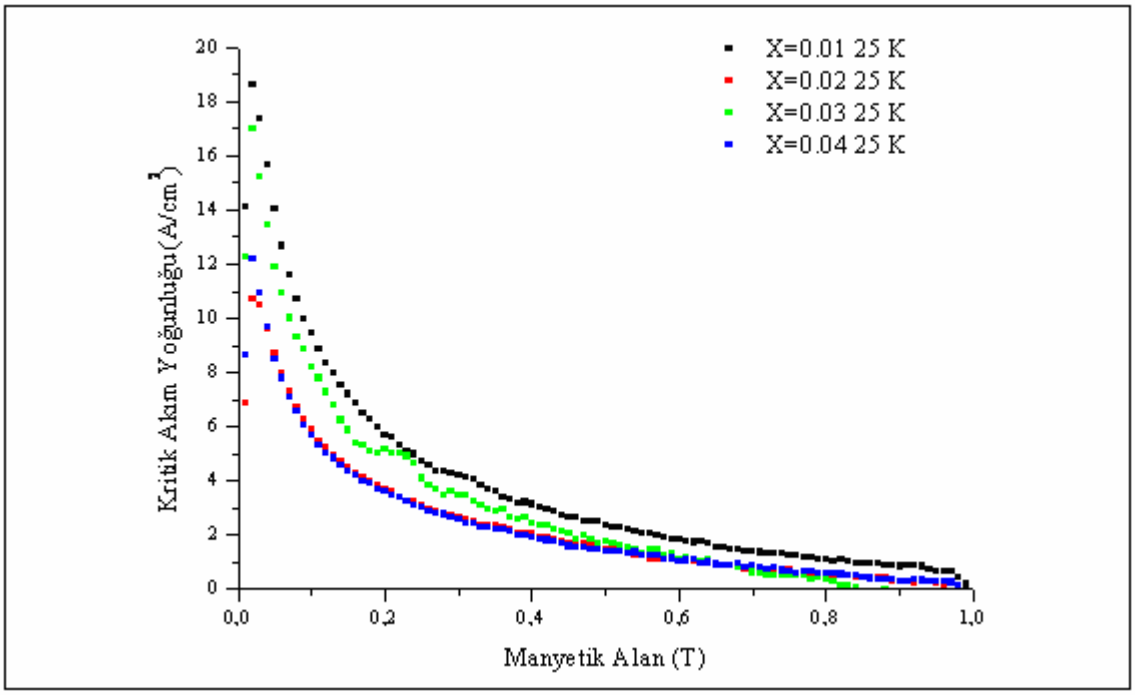
I. seri örnekler için H_{maks} sabit ve 25, 50, 77 K sıcaklıklarda alınan ölçümleri sırasıyla şekil 4.25–27'de gösterilmiştir.

Aynı seri için x=0.1, 0.2, 0.3 ve 0.4 katkı miktarları için 25, 50 ve 77 K sıcaklıklardaki ölçümleri şekil 4.28–31'de gösterilmiştir.

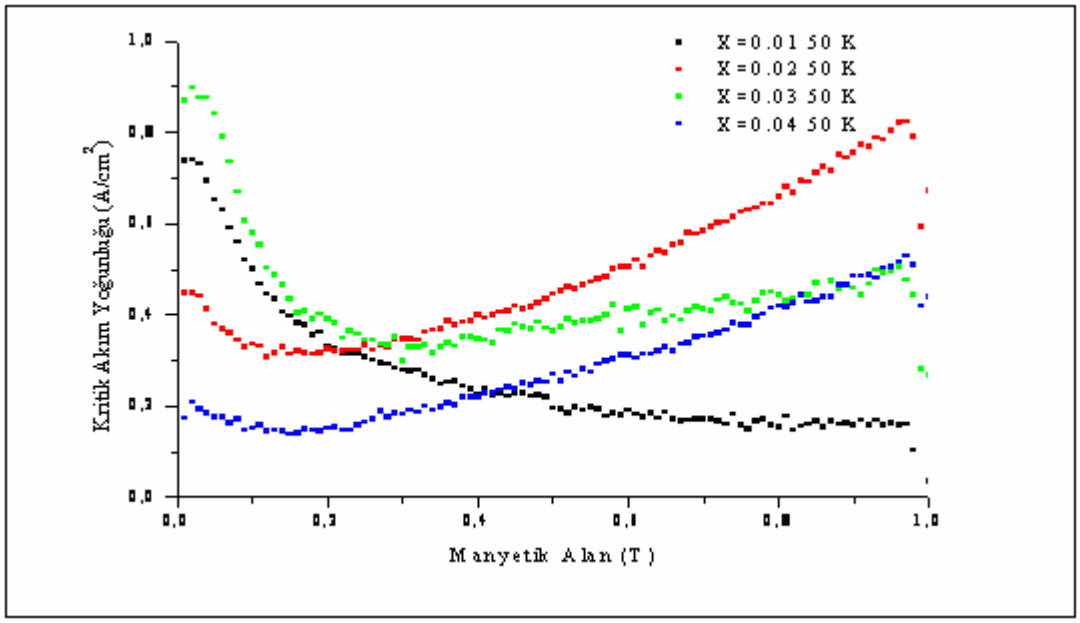
II. seri örnekler için yukarıdaki ölçümlerin aynısı gerçekleştirilmiştir.

Bu seriye ait, H_{maks} sabit ve 25, 50, 77 K sıcaklıklarda alınan ölçümleri sırasıyla şekil 4.32–34'te gösterilmiştir.

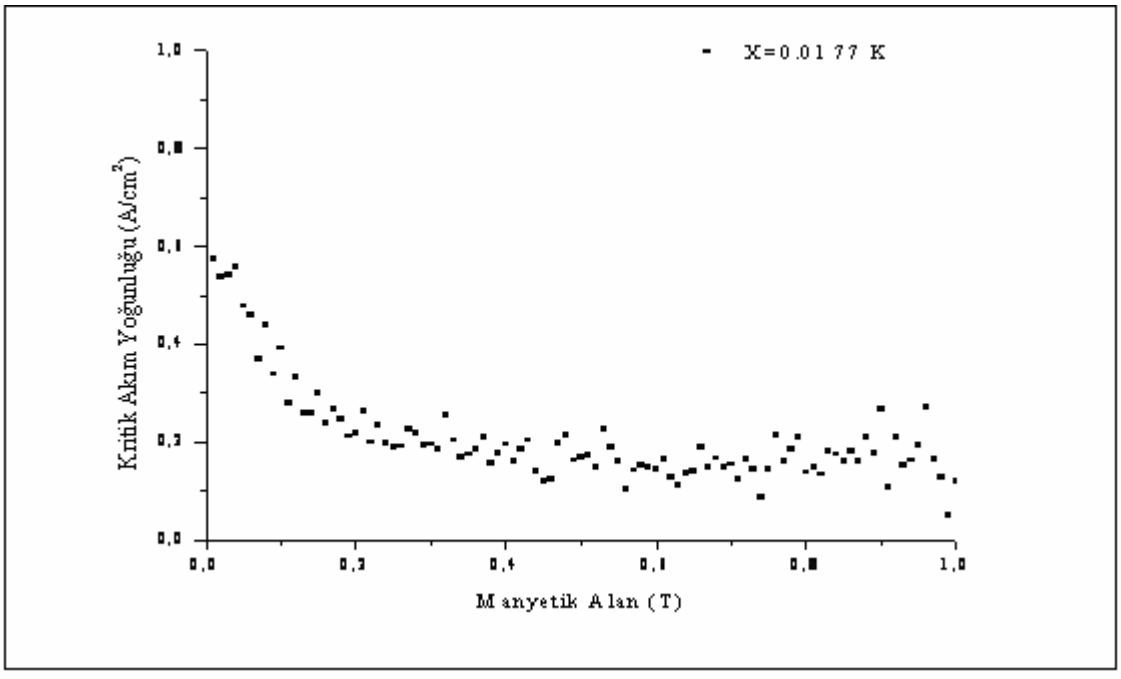
Aynı seri için x=0.1, 0.2, 0.3 ve 0.4 katkı miktarları için 25, 50 ve 77 K sıcaklıklardaki ölçümleri şekil 4.35–38'de gösterilmiştir.



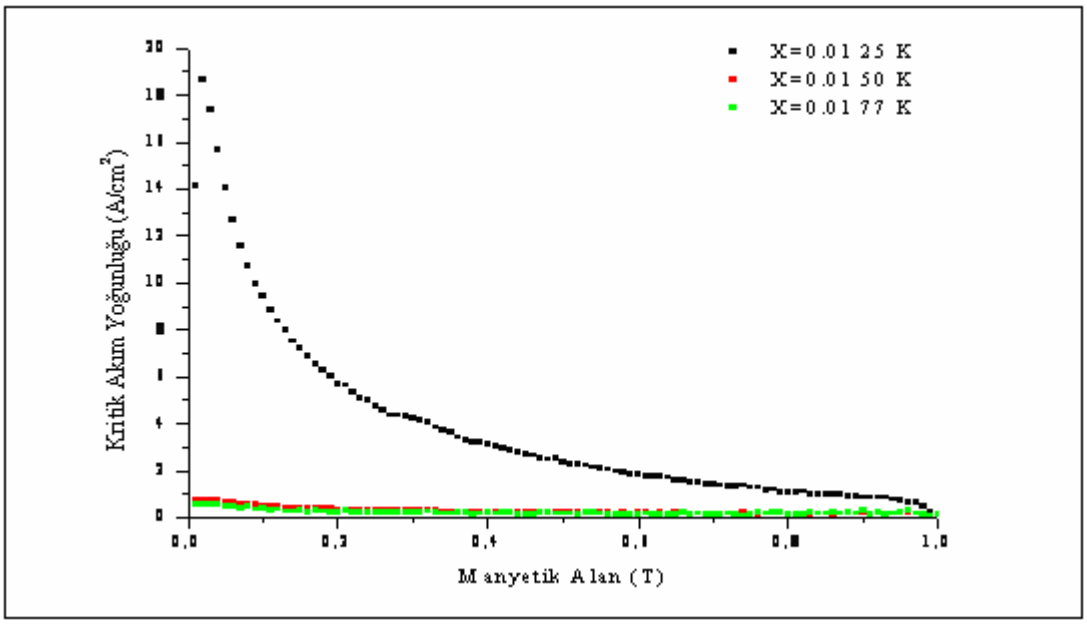
Şekil 4.25. Hızlı soğutulmuş numunelerin 25 K'de H_{maks}=1T alana kadar J-H grafikleri



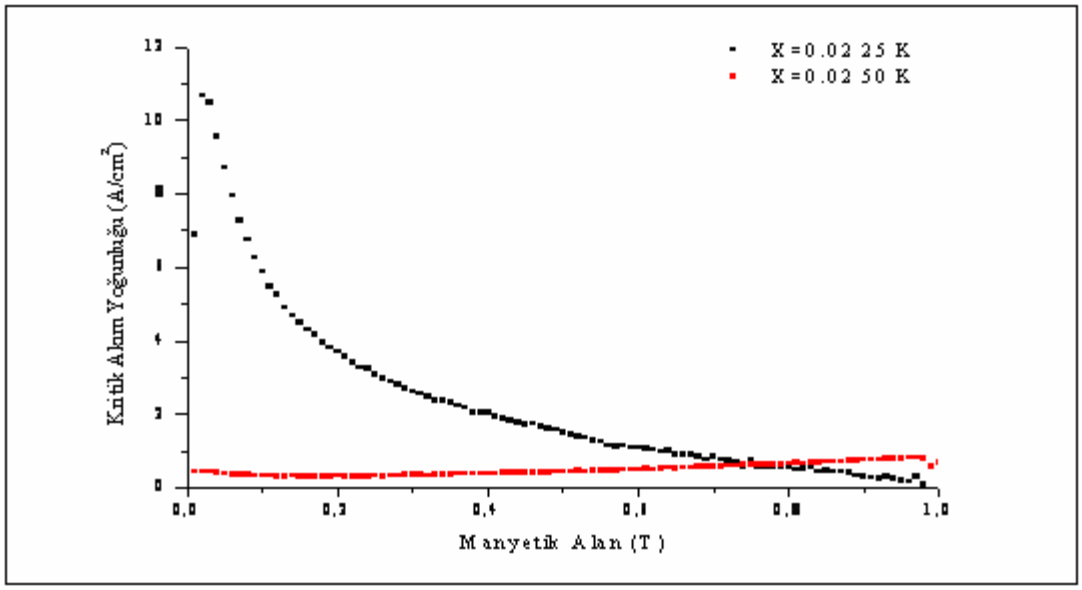
Şekil 4.26. Hızlı soğutulmuş numunelerin 50K'de H_{maks}=1T alana kadar J-H grafikleri



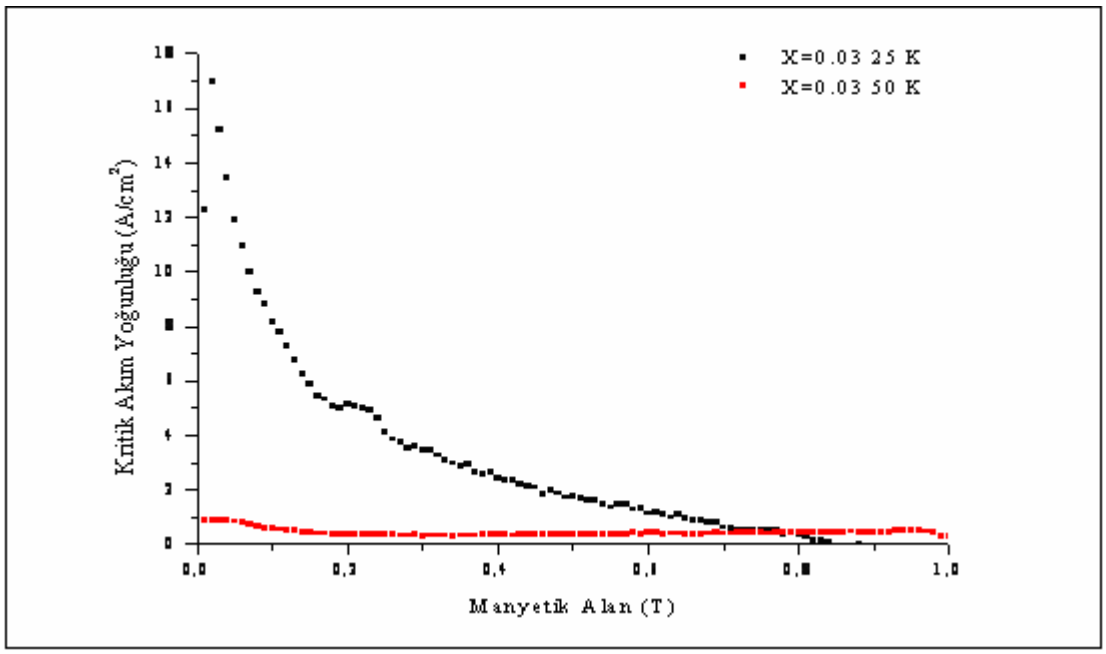
Şekil 4.27. Hızlı soğutulmuş numunelerin 77K'de H_{maks}=1T alana kadar J-H grafikleri



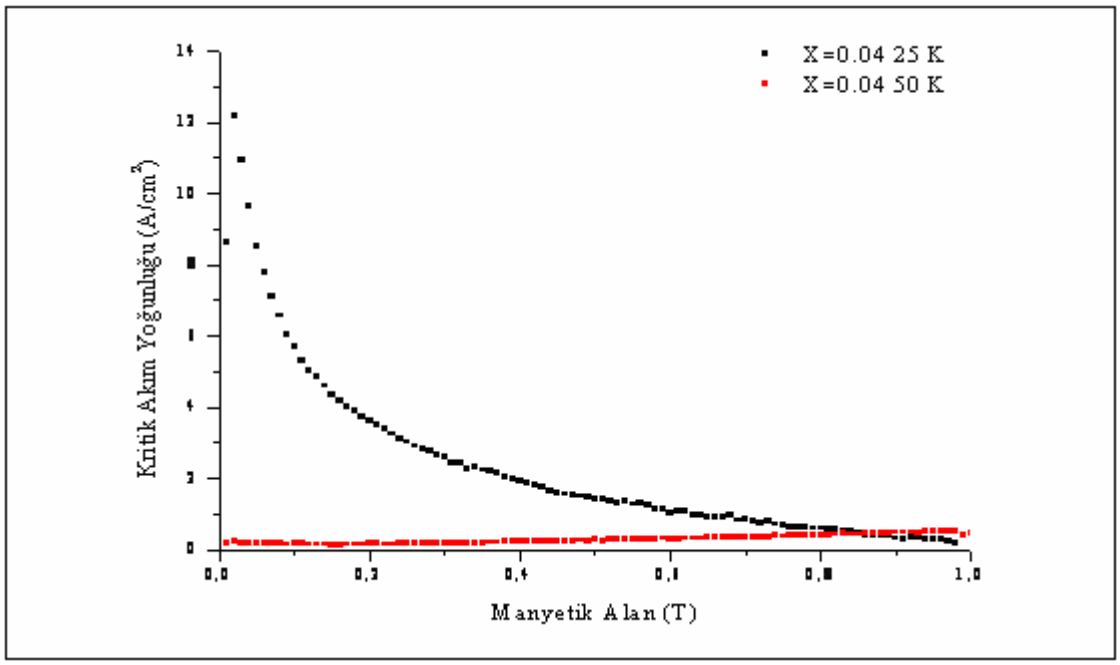
Şekil 4.28 Hızlı soğutulmuş numunelerin 25, 50 ve 77K'de H_{maks}=1T alana kadar J-H grafikleri



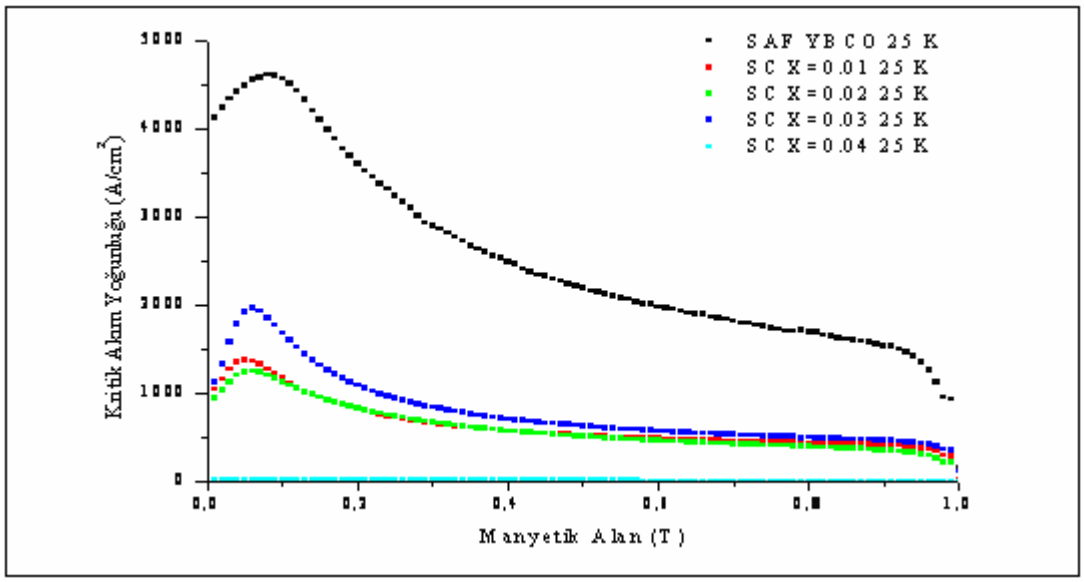
Şekil 4.29. Hızlı soğutulmuş numunelerin 25, 50 ve 77K'de H_{maks}=1T alana kadar J-H grafikleri



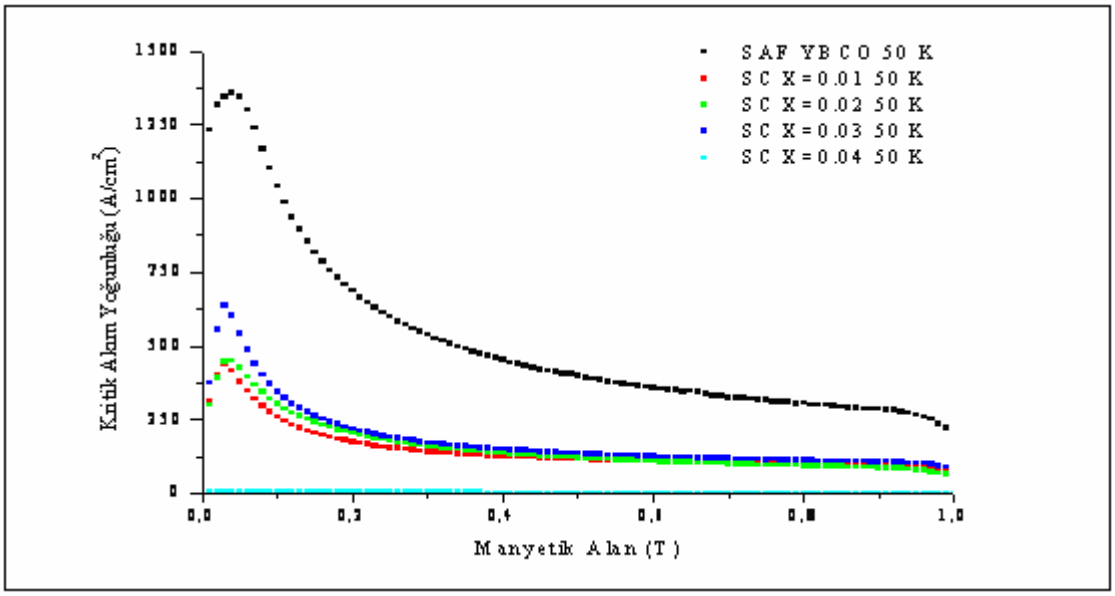
Şekil 4.30. Hızlı soğutulmuş numunelerin 25, 50 ve 77K'de H_{maks}=1T alana kadar J-H grafikleri



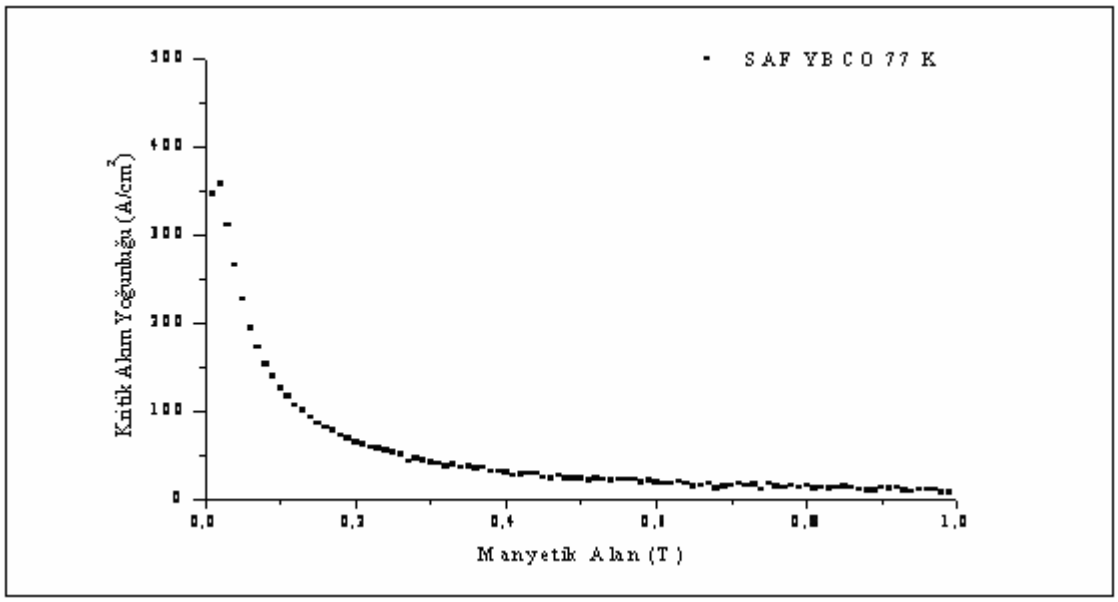
Şekil 4.31. Hızlı soğutulmuş numunelerin 25, 50 ve 77K'de H_{maks}=1T alana kadar J-H grafikleri



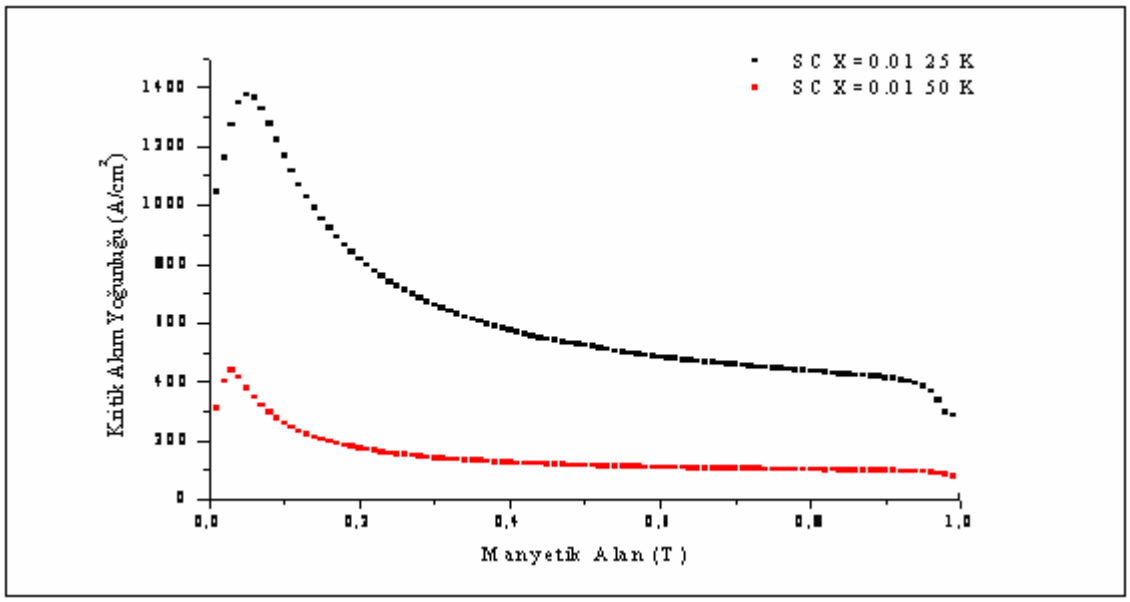
Şekil 4.32. Yavaş soğutulmuş numunelerin 25 K'de H_{maks}=1T alana kadar J-H grafikleri



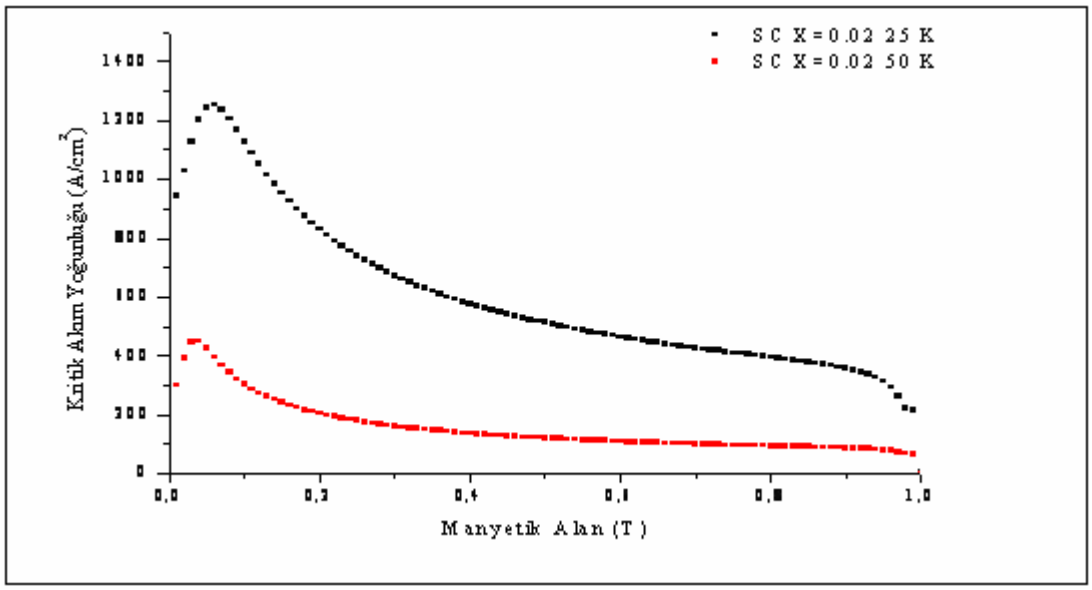
Şekil 4.33. Yavaş soğutulmuş numunelerin 50 K'de H_{maks}=1T alana kadar J-H grafikleri



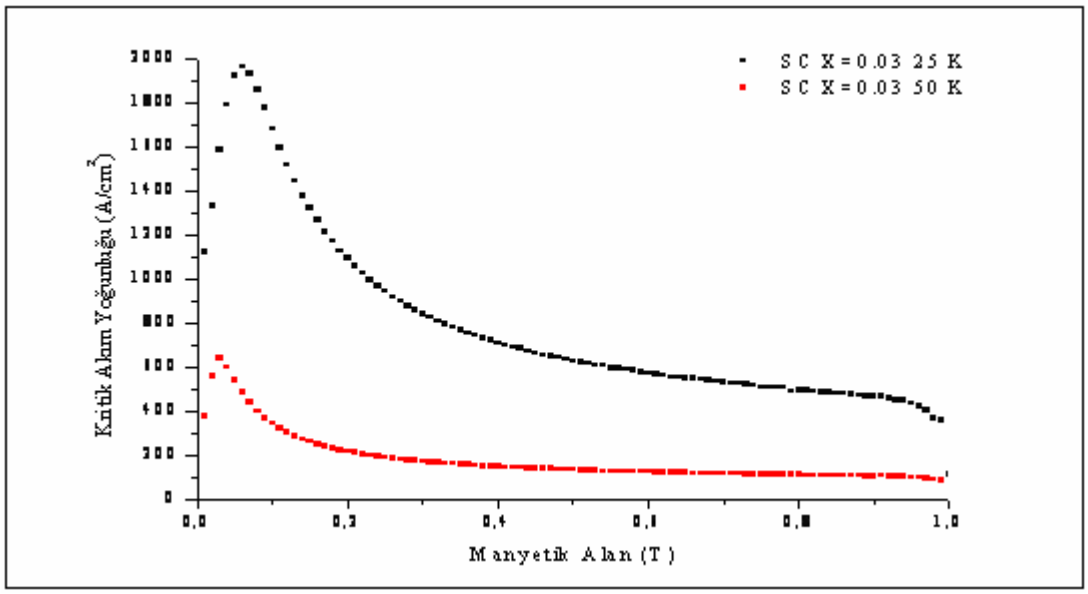
Şekil 4.34. Yavaş soğutulmuş numunelerin 77 K'de H_{maks}=1T alana kadar J-H grafikleri



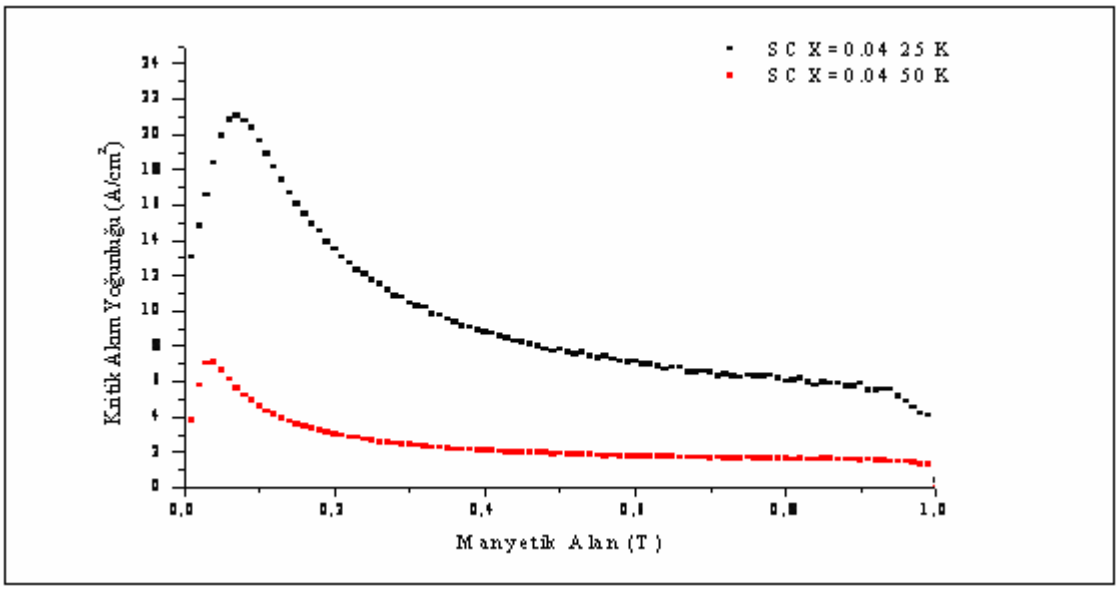
Şekil 4.35. Yavaş soğutulmuş numunelerin 25, 50 ve 77K'de H_{maks}=1T alana kadar J-H grafikleri



Şekil 4.36. Yavaş soğutulmuş numunelerin 25, 50 ve 77K'de H_{maks}=1T alana kadar J-H grafikleri



Şekil 4.37. Yavaş soğutulmuş numunelerin 25, 50 ve 77K'de H_{maks}=1T alana kadar J-H grafikleri



Şekil 4.38. Yavaş soğutulmuş numunelerin 25, 50 ve 77K'de H_{maks}=1T alana kadar J-H grafikleri

V. BÖLÜM: SONUÇ VE TARTIŞMA

Yüksek Lisans tezi olarak yapılan bu çalışmada $YBa_2Cu_3O_7$ (Y123) süperiletken malzeme yapısına karbon katkısı yapılmıştır. Katkılama yapılan örnekler yavaş soğutma ve hızlı soğutma olmak üzere iki farklı seride hazırlanmıştır. Her bir seride dört farklı katkılama yapılmıştır. Katkılamanın yapıya, kritik manyetik alana, kritik sıcaklık ve kritik akım yoğunluklarına etkileri incelenmiştir. Yapılan ölçümler sonucunda elde edilen bulgulardan şu sonuçlara ulaşılmıştır:

1) I. ve II. seri örneklere ait XRD analizlerinden a, b, c örgü parametreleri hesaplanmıştır. Özellikle c örgü parametresinin katkılama miktarı arttıkça değiştiği gözlenmiştir. Karbon atomlarının bir kısmının yapıya yerleşmesi sonucu örgü parametrelerinde değişimin olduğu düşünülmektedir **[51]**. Ayrıca I. seri örneklerinde (hızlı soğutma) örneklerin katkı miktarı arttıkça ortorombik fazdan tetragonal faza geçiş gözlenmektedir. XRD grafiklerinde yabancı fazların kısmen katkı miktarına bağlı olarak görülmesi safsızlıkların varlığını işaret etmektedir.

2) Örneklerin manyetizasyon ölçümlerinden elde edilen bulgulara göre şu sonuçlara ulaşılmıştır:
M-T grafiklerinden örneklerin kritik sıcaklık değerleri sırasıyla katkısız YBCO örneği için 90 K olarak bulunurken; I. seri örneklerinde x=0.01 için 59 K, x=0.02 için 59 K, x=0.03 için 53 K ve x=0.04 için 57 K olarak bulunmuştur. II. seri örnekleri için ise sırasıyla x=0.01 için 89.5 K, x=0.02 için 89 K x=0.03 için 89.5 ve x=0.04 için 89.5 K olarak bulunmuştur. Hızlı soğutulma ile üretilen I. seri örnekleri için katkılama kritik sıcaklığı düşürerek olumsuz yönde etkilemiştir. Yavaş soğutma ile üretilen II. seri örneklerinde ise katkılamanın kritik sıcaklık üzerinde bir etkisi görülmemiştir.
Ayrıca, manyetizasyon ölçümlerinden, katkılama miktarı arttıkça kısmen diyamanyetik özellikten paramanyetik özelliğe kaymanın olduğu grafiklerin eğimlerinden görülmektedir. Aynı şekilde belirli bir manyetik alan değerine kadar mıknatıslanma değeri (ΔM) artmakta ve bir tepe değerinden sonra manyetik alan arttıkça mıknatıslanma (ΔM) düşmektedir. Yapı içerisindeki taneler arası süperiletkenlik

etkileşimin zayıf olduğu ve düşük manyetik alanın ise bu etkileşimi artırdığı düşülmektedir. Manyetik alanın yüksek olduğu noktalarda ise taneler arası süperiletkenlik etkileşimi tamamen ortadan kalkmaktadır. Bu durum özellikle II. seri örneklerinde kendini daha çok göstermektedir.

3) I.seri örneklerin kritik akım yoğunlukları düşük manyetik alan etkisinde belli değere kadar yükselmekte ve yüksek manyetik alanla birlikte azalmaktadır. Bu durum serideki tüm örneklerde düşük manyetik alanlarda 25, 50 ve 77 K sıcaklıklarında gözlenir iken, 50 K sıcaklığında farklı bir durum gözlenmiştir (Şekil 4.26). Bu sıcaklıkta yüksek manyetik alan etkisinde x=0.02, x=0.03 ve x=0.04 katkılamaları için bir artış gözlenmektedir. Bu durum diğer J-H grafiklerinde de kısmen görülmektedir. Genel olarak kritik akım yoğunluğu I. seriye ait örneklerde katkı miktarının artması ile azalma göstermektedir. I.seriye ait tüm örneklerde manyetik alan artarken kritik akım yoğunluğu belli bir değere kadar artmakta ve manyetik alanın yüksek değerlerinde ise azalmaktadır. Bu örneklerde farklı bir durum gözlenmemişitir. Aynı şekilde katkı miktarı arttıkça kritik akım yoğunluğu II. seriye ait tüm örneklerde azalmaktadır. Teoride sabit sıcaklıkta manyetik alan arttıkça kritik akım yoğunluğu azalmaktadır. Örneğin polikristallerde taneler arası etkileşimin zayıf olduğu durum göz önüne alınırsa, manyetik alanın belirli bir değere kadar artması taneler arası etkileşimi arttırmaktadır. Bu durum ise kritik akım yoğunluğun artışına sebep olmaktadır. Bu teorik durumdan dolayı, I. ve II. seriye ait tüm örneklerde düşük manyetik alanlarda belli bir değere kadar akım yoğunluğunda bir artış mevcuttur. Daha yüksek sıcaklıklarda ise yükselişin olduğu manyetik alan aralığı azalmaktadır ve taneler arası etkileşim azalmaktadır. Bu durum ise kritik akım yoğunluğunun azalmasına sebep olmaktadır. Ayrıca, katkılanan iyon geçmesi gereken yere değil de (örneğin Y yerine değil de Ba yerine geçerse) farklı bir yere geçmesi durumunda süperiletken olmayan bir birim hücre oluşur. Murakami ve arkadaşları Y123 yapısına Sm ve Nd katkısının Y atomu yerine değilde Ba atomu yerine geçtiğini gözlemlemişlerdir **[52]**. Ba atomunun yerine geçerek oluşan hücre ise süperiletken olmayıp manyetik alan tutucu "pinning" merkezi oluşturmaktadır. Bu durum kritik akım yoğunluğunun yükselmesine sebep olabilmektedir. Belirli bir manyetik alan değerine kadar "pinning" merkezi olarak davranan bu hücre kritik akım yoğunluğuna fazladan bir katkı sağlar. Daha yüksek manyetik alanlarda ise bu

“pinning” etkisi (çivileme etkisi), alan tarafından oluşturulan akı sürüklenme kuvvetinden küçük olacağından dolayı “pinning” merkezi (çivileme merkezi) yok olacaktır. Bu durum ise kritik akım yoğunluğunu azaltıcı bir etki göstermektedir.

VI. BÖLÜM: KAYNAKLAR

[1]. Müller, P., Ustinov, A.V., 1997, "*The Physics of Superconductors*" Springer-Verlag Berlin Heidelberg Newyork.

[2]. Poole, C. P., 2000, "*Handbok of Superconduvtivity*" Academic Press, USA.

[3]. Alfeev, V.N., Gorbik, P.P., Dyakin, V.V., Zaitov, F.A., Openko, V.M. and Shalyapina, G.M., 1991, Solid State Com., 77, 49-51.

[4]. Zhou, S-A., 1999 ,"*Electrodynamics of Solids and Microwave Superconductivity*" John Wiley&Sons, Inc.

[5]. Galperin, Y. M., 2001, "*Introduction to Modern Solid State Physics*"

[6]. Barden, j., Cooper, L.N., Schrieffer, J.R., 1986, Physical Review B, 108,5,1175-1204.

[7]. Vanderah, T.A., 1992, "*Chemistry of Superconductor Materials*" Noyes Publication.

[8]. Isacsson, A., Gorelik, L.Y., Shekhter, R.I., Galperin, Y.M., Jonson1, M., 2002, "*Mechanical Cooper Pair Transportation as a Source of Long-Distance Superconducting Phase Coherence*" Physical Review Letters, Vol:89-27.

[9]. Roberts, B.W., 1976, "*Survey of Superconductive Materials and Critical Evolution of Selected Properties*" Physical and Chemical Reference Data, 5:581-821.

[10]. Sullivian, M.C., 2004, "*The Normal Superconducting Phase Transition of YBCO in Zero Magnetic Field*" Maryland University.

[11]. Strachan, D.R., 2002, "*The Superconducting Transition of YBCO*" Maryland University.

[12]. Altshuler, E., Johansen, T.H., 2004, "Colloquium*: Experiments in Vortex Avalanches*" Reviews of Modern Physics, Vol:76.

[13]. Dzhafarov, T.D., 1996, "*Diffusion in High-Temperature Superconductors*" Review Article, Phys. Stat. Sol. (a) 158, 335.

[14]. Murakami, M., 1992, "*Processing of Bulk YBCO*" Supercond. Sci. Technol. 185-203.

[15]. Poole, C.P., Farach H. & Creswick R. J., 1995, "Superconductıvıty" Academic Pres, USA.

[16]. Bilgeç, G., 2004, Sb_2O_3 Katkılı YBCO Süperiletken Seramiklerin Karakterizasyonu, Dokuz Eylül Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi.

[17]. Doğan, O., 2000, Gümüş Difüzyonunun $YBa_2Cu_3O_7$ Süperiletkeninin Yapısal ve Süperiletkenlik Özellikleri Üzerine Etkisi ve Süperiletkenlik Durumuna Göre X-Işını Üretim Tesir Kesitinin ve Flüoresans Veriminin Değişimi, Atatürk Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü yayınlanmamış Doktora Tezi

[18]. Grevin, B., Berthier, Y., Monot, I., Wang, J., Weiss, F.,1997, Chemical phase separation in carbon doped $YBa_2Cu_3O_{6+x}$: a $^{63,65}Cu$ NQR study,Physica C 289, 77-84

[19]. Yamada, Y., Miura, T., Koika, Y., Hirabayashi, I., Ikuta, H., Mizutani, U., Carbon incorporated $YBa_2Cu_3O_{7-d}$ crystal; growth, phase separation and enhancement of irriversibility field, 2000, Physica C 341-348, 603-604

[20]. Yamamato, A., Hirose, K., Itoh, Y., Kakeshita, T., Tajima, S., Effects of carbon incorporation on doping state of YBa2Cu3Oy, 2005, Physica C 4211-9

[21]. Kennedy, V.J., markwitz, A., Bubondorfer, A., Long, N., Dytlewski, N., Carbon depth profiling YBCO thin films on nanometer scale, 2004, Current Applied Physics 4, 292-295

[22]. Ban, E., Sakaguchi, R., Matsuoka, Y., Goto, T., Watanabe, K., Nishijima, G., Carbon nanohorn dopinig in MgB_2 wire prepared by suspension spinning, 2005, Physica C 426-431, 1249-1253

[23]. Hol'anová, Z., Kačmarjíč, J., Szabó, P., Samuely, P., Sheikin, I., Ribeiro, R.A., Bud'ko, S.L., Canfield, P.c., Critical fluctuations in the carbon-doped magnesium diborade, 2004, Physica C 404, 195-199

[24]. Soltanian, S., Horvat, J., Wang, X.L., Munroe, P., Dou, S.X., Effect of nano-carbon particle doping on the flux pinning properties of MgB_2 superconductor, 2003, Physica C 390, 185 - 190

[25]. Paranthaman, M., Thompson, J.R., Christen, D.K., 2001, Effect of carbon doping in bulk superconducting MgB_2 samples, Physica C 355, 1-5

[26]. Strobel, P., Paulsen, C.,Tholonce, J. L., 1988, Solid State Commun. 65 585.

[27]. Nishi, Y., Moriya, S., Tokunaga, S., J. Mater, 1988, Sci. Lett. 7 596.

[28]. Streitz, F. H., Cieplak, M., Xiao, G., Gavrin, A., Bakhshai, A., Chien, C. L., 1988, Appl. Phys. Lett. 52 927.

[29]. Nishi, Y., Moriya, S., Tokunaga, S., 1987, Phys. Lett. A 126 55.

[30]. Tholonce, J. L., 1987, Physica B 148 353.

[31]. Eibschütz, M., Lines, M. E., Tarascon, J. M., Barboux, P., 1988, Phys Rev. B 38 2896.

[32]. Takayama-Muromachi, E., Uchida, Y., Kato, K., 1987, Jpn. J. Appl. Phys. 26 L2087.

[33]. Andresen, P. H., Fjellvag, H., Karen, P., Kjekshus, A., 1991, Acta Chem. Scand. 45 698

[34]. Ullman, B., Wördenweber, R., Heinemann, K., Krebs, H.U., Freyhardt, H.C., Schwarzmann, E., 1998, Physica C153-155 872

[35]. Liang, R., Nakamura, T., Kawaji, H., Itoh, M., Nakamura, T., 1990, Physica C 170 307.

[36]. Xiao, G., Streitz, F. H., Gavrin, A., Du, Y.W., Chien, C. L., 1987, Phys. Rev. B 35 8782.

[37]. Jayaram, B., Agarwal, S. K., Narashimha Rao, C. V., Narlıkar, A. V., 1988, Phys. Rev. B 38 2903.

[38]. Roth, G., Adelmann, P., Ahrens, R., Blank, B., Bürkle, H., Gompf, F., Heger, G., Hervieu, M., Nindel, M., Obst, B., Pannetier, J., Raveau, B., Renker, B., Rietschel, H., Rudolf, B., Wülh, H., 1989, Physica C 162 - 164 518.

[39]. Siegrist, T., Schneemeyer, L. F., Waszczak, J. V., Singh, N. P., Opila, R. L., Batloggm, B., Rupp, L. W., Murphy, D. W., 1987, Phys. Rev. B 36 8365.

[40]. Takabatake, T., Ishikawa, M., 1988, Solid State Commun. 66 413.

[41]. Saito, Y., Noji, T., Endo, A., Higuchi, N., Fujimoto, K., Oikawa, T., Hattori, A., Furuse, K., 1987, Physica B 148 336.

[42]. Xiao, G., Cieplak, M., Gavrin, A., Streitz, F. H., Bakhshai, A., Chien, C. L., 1988, Phys. Rev. Lett. 60 1446.

[43]. Kammlott, G.W., Tiefel, T.H., Jin, S., 1990, Appl. Phys. Lett. 56 2459.

[44]. Greaves, C., Slater, P. R., 1989, Physica C 161 245.

[45]. Yan, M. F., Rhodos, W. W., Gallagher, P. K., 1988, J. Appl. Phys. 63 821.

[46]. Poole, C.P., Datta, T., Farach, H.A., 1988, " Copper Oxide Superconductors", Wiley-Interscience Publication, 139-149.

[47]. Eab, C. H. and Tang, I. M., 1989, Phys. Rev. B, 40, 4427-4430.

[48]. Cheng, C. W., Rose-Innes, A. G., Alford, N. Mc N., Harmer, M.A. and Birchall, I.P., 1988, Science and Technology, 1, 113-117.

[49]. Çelik, Ş., 2006,$(Y_{1-x}Yb_{x/2}Gd_{x/2})Ba_2Cu_30_{7-\delta}$ ve $(Yb_{1-x}Gd_x)Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ Süperiletkeninin Yapısal ve Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi, K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yayınlanmamış Doktara Tezi.

[50]. (Chen ve Goldfarb, 1989) D.X. Chen,R.B. Goldfarb. Kim model for magnetization of type-II superconductors. J. Appl. Phys. 66,2499.

[51]. Yamamoto, M., Hirose, K., Itoh, Y., Kakeshita, T., Tajima, S., 2005, Effect of carbon incorporation on doping state of $YBa_2Cu_3O_7$, Physica C 421, 1-9

[52]. Murakami, M., 1994, Melt processing of bulk YBaCuO superconductor, Sci. Technol., 5, 185