$YBa_2Cu_3O_{7-d}$ SÜPERİLETKENLERİNDE TABLET BASINCININ SÜPERİLETKENLİK ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI

Mevlüt BAYAM

YÜKSEK LİSANS TEZİ
ORTAÖĞRETİM FEN VE MATEMATİK ALANLAR EĞİTİMİ
FİZİK ÖĞRETMENLİĞİ PROGRAMI

Konya, 2010

T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

$YBa_2Cu_3O_{7-d}$ SÜPERİLETKENLERİNDE TABLET BASINCININ SÜPERİLETKENLİK ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI

Mevlüt BAYAM

YÜKSEK LİSANS TEZİ
ORTAÖĞRETİM FEN VE MATEMATİK ALANLAR EĞİTİMİ
FİZİK ÖĞRETMENLİĞİ PROGRAMI

DANIŞMAN
Prof. Dr. Oğuz DOĞAN

Konya, 2010

T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

$YBa_2Cu_3O_{7-d}$ SÜPERİLETKENLERİNDE TABLET BASINCININ SÜPERİLETKENLİK ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI

Mevlüt BAYAM

YÜKSEK LİSANS TEZİ
ORTAÖĞRETİM FEN VE MATEMATİK ALANLAR EĞİTİMİ
FİZİK ÖĞRETMENLİĞİ PROGRAMI

Bu tez 14.01.2010 tarihinde aşağıdaki jüri tarafında oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Oğuz DOĞAN
(Danışman)

Yrd. Doç. Dr. Ö. Faruk YÜKSEL
(Üye)

Yrd. Doç. Dr. Ömer DERELİ
(Üye)

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

$YBa_2Cu_3O_{7-d}$ SÜPERİLETKENLERİNDE TABLET BASINCININ SÜPERİLETKENLİK ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI

Mevlüt BAYAM

Selçuk Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Ortaöğretim Fen ve Matematik Alanlar Eğitimi

Fizik Öğretmenliği Programı

Danışman: Prof. Dr. Oğuz DOĞAN

2010, 93 Sayfa

Jüri;

Prof. Dr. Oğuz DOĞAN

Yrd. Doç. Dr. Ö. Faruk YÜKSEL

Yrd. Doç. Dr. Ömer DERELİ

Bu tezde; basıncın ve Y bölgesine Dy katkılamasının $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ süperiletken malzemesinin yapısal ve süperiletkenlik özellikler üzerine etkisi araştırılmıştır.

$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ oksit süperiletken malzemesi katıhal tepkime yöntemiyle hazırlanmıştır. Malzemeye 15, 30, 45 *MPa* büyüklüğünde basınçlar uygulanmıştır. $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, A serisi (15 *MPa* için A1, 30 *MPa* için A2, 45 *MPa* için A3)olarak belirlenmiştir. Y bölgesine Dy katkılanarak $Y_{0.9}Dy_{0.1}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ ve $Y_{0.5}Dy_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ bileşiği elde edilmiştir. $Y_{0.9}Dy_{0.1}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ için elde edilen malzemeler B serisi (15 *MPa* için B1, 30 *MPa* için B2, 45 *MPa* için B3) ve $Y_{0.5}Dy_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ için elde edilen C serisi (15 *MPa* için C1, 30 *MPa* için C2, 45 *MPa* için C3) olarak adlandırılmıştır. Elde edilen malzemelerin, XRD analizleri, polarize optik mikroskop fotoğrafları, SEM görüntüleriyle karakterizasyonu yapılmıştır.

Sonuç olarak, YBCO seramiğinde Y bölgesine Dy katkılanmasının malzemenin yapısal ve süperiletkenlik özelliklerini iyileştirdiği, basınç uygulamasının ise YBCO, $Y_{0.9}Dy_{0.1}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ ve $Y_{0.5}Dy_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ bileşiklerinde, genel olarak yapısal ve süperiletkenlik özelliklerinde olumsuz etkiler yaptığı tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ süperiletkenler, Dy katkılaması, tablet basıncı

ABSTRACT

MS Thesis

INVESTIGATION OF EFFECT OF PELLET PRESSURE ON SUPERCONDUCTIVITY PROPERTIES OF $YBa_2Cu_3O_{7-d}$ SUPERCONDUCTORS

Mevlüt BAYAM

Selcuk University

Graduate School of Natural and Applied Science

Department of Pyhsics

Supervisor: Prof. Dr. Oğuz DOĞAN

2010, 93 Pages

Jury;

Prof. Dr. Oğuz DOĞAN

Dr. Ö. Faruk YÜKSEL

Dr. Ömer DERELİ

In this thesis, the effects of pressure and partial substitutions of Dy instead of Y site about structural and superconducting properties of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ compound has been investigated.

$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ oxide superconductor samples have been prepared by solid reaction method. 15, 30, 45 *MPa* pressures have been applied to the samples. As A series that which has $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (for 15, 30, 45 *MPa* respectively A1, A2 and A3) have been called. $Y_{0.9}Dy_{0.1}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ and $Y_{0.5}Dy_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ compounds have been synthesized by partial substitution of Dy instead of Y site. B series that which has $Y_{0.9}Dy_{0.1}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ (for 15, 30, 45 *MPa* respectively B1, B2 and B3), C series that which has $Y_{0.5}Dy_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta\ \delta}$ (for 15, 30, 45 *MPa* respectively C1, C2 and C3) have been called. All the samples have been characterized by XRD analysis, polorized optical microscopy photographs, SEM microphotographs.

Finally, it was determined that although the partial substitutions of Dy instead of Y site in YBCO ceramic improved structural and superconducting properties of samples, applied pressure on YBCO, $Y_{0.9}Dy_{0.1}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ and $Y_{0.5}Dy_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ compounds damaged this properties.

Keywords: $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ceramic superconductors, doping of Dy, pellet pressure

ÖNSÖZ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum bu çalışmada her türlü görüş ve yardımlarını esirgemeyen çok değerli tez hocam sayın Prof. Dr. Oğuz DOĞAN'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuarlarını kullanma imkanı veren Atatürk Üniversitesi Mühendislik – Mimarlık Fakültesi Elektrik – Elektronik Mühendisliği bölümünden Prof. Dr. Mehmet ERTUĞRUL'a ve Atatürk Üniversitesi Kazım Karabekir Eğitim Fakültesinden Yrd. Doç. Dr. Erdal SÖNMEZ'e teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca, araştırmalarımın her safhasında yardımcı olan Arş. Gör. Dr. Mücahit YILMAZ'a ve tüm Fizik Eğitimi Anabilim Dalı üyelerine yardımları için çok teşekkür ederim.

Hayatımın her anında olduğu gibi, tez çalışmalarım sırasında da büyük desteklerini gördüğüm çok değerli aileme de teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iii**

ABSTRACT ..... **iv**

ÖNSÖZ ..... **v**

İÇİNDEKİLER ..... **vi**

ŞEKİLLER DİZİNİ ..... **x**

ÇİZELGELER DİZİNİ ..... **xiv**

KISALTMALAR VE SEMBOLLER DİZİNİ ..... **xv**

1.GİRİŞ **1**

1.1. Süperiletkenliğin Tarihsel Gelişimi **2**

1.2. Süperiletkenlerin Özellikleri **4**

1.2.1 Geçiş Sıcaklığı (Kritik Sıcaklık) **5**

1.2.2. Kritik Magnetik Alan **6**

1.2.3. Kritik Akım Yoğunluğu **7**

1.2.4. Meissner Etkisi **8**

1.2.5. Eşuyum Uzunluğu (Coherence Length) **10**

1.2.6. Nüfuz Derinliği (Penetration Depth) **11**

2. YÜKSEK SICAKLIK SÜPERİLETKENLERİ 12

2.1. Giriş 12

2.1.1. Yüksek Sıcaklık Süperiletkenlerinin Yapısal Özellikleri 13

2.2. YBCO'nun Genel Özellikleri 14

2.2.1. YBCO'nun Kristal Yapısı 15

2.2.2. YBCO'da İyon Katkılama-Yerdeğiştirme Etkileri 17

2.3. Kaynak Araştırması 22

2.3.1. YBCO'da Basınç Altında Yapılan Çalışmalar 22

2.3.2. YBCO'da Yüksek Basınç Uygulanarak Yapılan Çalışmalar 25

2.3.3. YBCO'da Düşük Basınç Uygulanarak Yapılan Çalışmalar 26

3. YÜKSEK SICAKLIK SÜPERİLETKEN MALZEME HAZIRLAMA TEKNİKLERİ 29

3.1. Giriş 29

3.1.1. Katıhal Reaksiyon Tekniği 29

3.1.2. Cam Seramik Tekniği 30

3.2. Süperiletken Tozlar İçin İleri İşlem Teknikleri 31

3.2.1. İnce Filmler 31

3.2.1.1.Sol-Gel Yöntemi 32

3.2.1.2. Buharlaştırma Yöntemleri (Evaporation) 33

a.) Vakum Buharlaştırma Yöntemi 33

b.) Sıcak Duvar Buharlaştırma 34

c.) Reaktif Buharlaştırma 35

3.2.1.3. Sputtering Teknikleri 37

a.) Glow Boşalma Sputtering 37

b.) Magnetron Sputtering 38

c.) İyon Demet Sputtering 38

d.) İyon Kaplama (ion plating) 39

e.) Reaktif Sputtering 39

3.2.1.4. Kimyasal Buhar Çökeltme (Deposition) 39

3.2.2. Kalın Filmler 40

3.2.2.1. Elektroçökeltme Yöntemi 41

3.2.2.2. Elektrophoresis Yöntemi 41

3.2.2.3 Spray Pyrolysis Yöntemi 42

4. MATERYAL VE METOD 43

4.1. $YBa_2Cu_3O_7$ Süperiletken Numunelerin Hazırlanması 43

4.2. X Işını Kırınım Ölçümleri 48

4.3. Optik Fotoğraf Analizleri 49

4.4. SEM Analizleri 50

5. DENEYSEL BULGULAR 53

5.1. Giriş 53

5.2. XRD Analizleri 53

5.3. Optik Fotoğraf Analizleri 69

5.4. SEM Analizleri 76

6. SONUÇ VE TARTIŞMA 83

7. KAYNAKLAR 87

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 Normal metal ve süperiletkenin düşük sıcaklıklarda davranışı 1

Şekil 1.2 Sürekli akım şekil diyagramı 5

Şekil 1.3 Kritik magnetik alan H_{cm}'nin sıcaklığa bağlılığı 6

Şekil 1.4 (a) I. tip bir süperiletkenin magnetizasyon eğrisi. (b) I. tip bir süperiletkenin H_o'a karşı M birim hacim başına düşen magnetik momenti 7

Şekil 1.5 II. tip bir süperiletkenin magnetizasyon eğrisi (a) B magnetik İndüksiyonun H_o dış magnetik alanın bir fonksiyonu olarak gösterilmesi.
(b) II. tip bir süperiletkenin H_o'a karşı M birim hacim başına düşen magnetik momenti 7

Şekil 1.6 Meissner etkisiyle mıknatıs süperiletken üzerinde havada asılı kalması 9

Şekil 2.1 Ortorombik yapıdaki $YBa_2Cu_3O_7$'nin birim hücresi 16

Şekil 2.2 Cu(2) düzleminde yer değiştiren iki değerlikli bir geçiş metal iyonu yakınındaki iyonların yer değiştirmesi 18

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 20

Şekil 3.1 Bir Knudsen hücre kaynağının kullanıldığı vakum buharlaştırma düzeneğinin şematik gösterimi 33

Şekil 3.2 Sıcak – duvar buharlaştırma sistemi 34

Şekil 3.3 Vakum buharlaştırma sisteminde alt tabakada reaksiyon yardımıyla metal oksit oluşturmak için kısmi oksijen basıncını arttırma sistemi.... 35

Şekil 3.4 Vakum odasında numune buharı içinden elektron demeti geçirilmesi.. 36

Şekil 3.5 Spray pyrolysis yöntemi için deneysel bir düzeneğin blok şeması 42

Şekil 4.1 C5 kontrol üniteli N 11/R Nabertherm marka kül fırını ve kontrol paneli 44

Şekil 4.2 Kalsinasyon işleminde sıcaklık-zaman grafiği 45

Şekil 4.3 Crystal Lab marka pres ve 9 *mm* çaplı KBr die seti 46

Şekil 4.4 CARBOLITE marka 201 model tüp fırını ve Eurotherm-2132 modelli kontrol paneli 47

Şekil 4.5 Sinterleme işleminde sıcaklık-zaman grafiği..... 48

Şekil 4.6 Rigaku D/Max-IIIC x-ışını difraktometresi..... 49

Şekil 4.7 Nikon ECLIPSE ME600 polarize optik mikroskop 50

Şekil 4.8 Tarama elektron mikroskobu (SEM)..... 51

Şekil 5.1 15 *MPa* basınç altındaki saf YBCO'ya ait x-ışını kırınım deseni 54

Şekil 5.2 30 *MPa* basınç altındaki saf YBCO'ya ait x-ışını kırınım deseni 55

Şekil 5.3 45 *MPa* basınç altındaki saf YBCO'ya ait x-ışını kırınım deseni 55

Şekil 5.4 15, 30 ve 45 *MPa* basınç altındaki saf YBCO'ya ait x-ışını kırınım desenleri 56

Şekil 5.5 15, 30 ve 45 *MPa* basınç altındaki $Y_{0.9}Dy_{0.1}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$'ya ait x-ışını kırınım desenleri 57

Şekil 5.6 15, 30 ve 45 *MPa* basınç altındaki $Y_{0.5}Dy_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$'ya ait x-ışını kırınım desenleri 58

Şekil 5.7 15 *MPa* basınç altındaki numunelere ait x-ışını kırınım desenleri 59

Şekil 5.8 15 *MPa* basınç altındaki A1, B1 ve C1 numunelerine ait x-ışını kırınım desenlerinin üç boyutlu gösterimi 60

Şekil 5.9 30 *MPa* basınç altındaki numunelere ait x-ışını kırınım desenleri 61

Şekil 5.10 30 *MPa* basınç altındaki A2, B2 ve C2 numunelerine ait x-ışını kırınım desenlerinin üç boyutlu gösterimi 62

Şekil 5.11 45 *MPa* basınç altındaki numunelere ait x-ışını kırınım desenleri 63

Şekil 5.12 45 *MPa* basınç altındaki A3, B3 ve C3 numunelerine ait x-ışını kırınım desenlerinin üç boyutlu gösterimi 64

Şekil 5.13 Saf YBCO'ya ait *a,b,c* ve *V* değerlerinin basınca bağlı değişimi..... 66

Şekil 5.14 $Y_{0.9}Dy_{0.1}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$'ya ait *a,b,c* ve *V* değerlerinin basınca bağlı değişimi 67

Şekil 5.15 $Y_{0.5}Dy_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$'ya ait *a,b,c* ve *V* değerlerinin basınca bağlı değişimi 68

Şekil 5.16 A serisine ait 15 *MPa* basınç altındaki saf YBCO'nun polarize optik mikroskopla çekilmiş fotoğrafı 71

Şekil 5.17 A serisine ait 30 *MPa* basınç altındaki saf YBCO'nun polarize optik mikroskopla çekilmiş fotoğrafı 71

Şekil 5.18 A serisine ait 45 *MPa* basınç altındaki saf YBCO'nun polarize optik mikroskopla çekilmiş fotoğrafı 72

Şekil 5.19 B serisine ait 15 *MPa* basınç altındaki $Y_{0.9}Dy_{0.1}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$'nın polarize optik mikroskopla çekilmiş fotoğrafı 72

Şekil 5.20 B serisine ait 30 *MPa* basınç altındaki $Y_{0.9}Dy_{0.1}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$'nın polarize optik mikroskopla çekilmiş fotoğrafı 73

Şekil 5.21 B serisine ait 45 *MPa* basınç altındaki $Y_{0.9}Dy_{0.1}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$'nın polarize optik mikroskopla çekilmiş fotoğrafı 73

Şekil 5.22 C serisine ait 15 *MPa* basınç altındaki $Y_{0.5}Dy_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ nun polarize optik mikroskopla çekilmiş fotoğrafı 74

Şekil 5.23 C serisine ait 30 *MPa* basınç altındaki $Y_{0.5}Dy_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$'nın polarize optik mikroskopla çekilmiş fotoğrafı 74

Şekil 5.24 C serisine ait 45 *MPa* basınç altındaki $Y_{0.5}Dy_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$'nın polarize optik mikroskopla çekilmiş fotoğrafı 75

Şekil 5.25 15 *MPa* basınç altındaki saf YBCO'nun SEM görüntüsü 78

Şekil 5.26 30 *MPa* basınç altındaki saf YBCO'nun SEM görüntüsü 78

Şekil 5.27 45 *MPa* basınç altındaki saf YBCO'nun SEM görüntüsü 79

Şekil 5.28 15 *MPa* basınç altındaki $Y_{0.9}Dy_{0.1}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$'nın SEM görüntüsü 79

Şekil 5.29 30 *MPa* basınç altındaki $Y_{0.9}Dy_{0.1}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$'nın SEM görüntüsü 80

Şekil 5.30 45 *MPa* basınç altındaki $Y_{0.9}Dy_{0.1}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$'nın SEM görüntüsü 80

Şekil 5.31 15 *MPa* basınç altındaki $Y_{0.5}Dy_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$'nın SEM görüntüsü 81

Şekil 5.32 30 *MPa* basınç altındaki $Y_{0.5}Dy_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$'nın SEM görüntüsü 81

Şekil 5.33 45 *MPa* basınç altındaki $Y_{0.5}Dy_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$'nın SEM görüntüsü 82

ÇİZELGELER DİZİNİ

Tablo 2.1 Yüksek sıcaklık süperiletkenleri ve kritik sıcaklıkları 12

Tablo 4.1 Seri numunelerin basınç ve katkı miktarları 46

Tablo 5.1 Numunelerin *a, b, c* ve *V* değerleri 65

BAZI KISALTMALAR VE SEMBOLLER

a, b, c	**: Örgü parametreleri**
A^0	**: Angstrom (10^{-10} m)**
$\vec{B}$	**: Magnetik indüksiyon**
BCS	**: Bardeen-Cooper-Schrieffer**
d	**: Yoğunluk**
DC	**: Doğru akım**
DTA	**: Diferansiyel termal analiz**
E	**: Elektrik alan**
E_g	**: Aralık enerjisi**
GL	**: Ginzburg-Landau**
GLAG	**: Ginzburg-Landau-Abrikosov- Gorkov**
h, k, l	**: Miller indisleri**
$\vec{H}$	**: Dış magnetik alan**
H_c	**: I. Tip süperiletkenlerde kritik magnetik alan**
H_{c1}	**: II. Tip süperiletkenlerde alt kritik magnetik alan**
H_{c2}	**: II. Tip süperiletkenlerde üst kritik magnetik alan**
HTS	**: Yüksek sıcaklık süperiletkenleri**

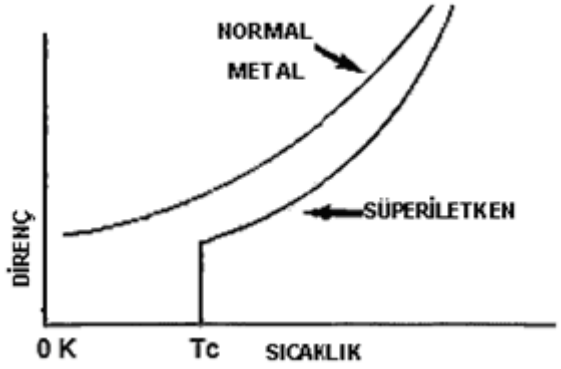
$\hbar$	: Dirac sabiti
IBS	: İyon demeti yoluyla püskürtme
I	: Akım şiddeti
I_c	: Kritik akım şiddeti
J_c	: Kritik akım yoğunluğu
K	: Kelvin
k	: Boltzmann sabiti
LAO	: $LaAlO_3$
M	: Magnetizasyon
MOD	: Metal organik çökeltme
m	: Kütle
PLD	: Atımlı lazer çökeltme
q	: Yük
RE	: Nadir toprak elementleri (lantanit)
S	: Kesit alanı
SEM	: Scanning Electron Microscobe (Tarama elektron mikroskobu)
T	: Sıcaklık
T_c	: Kritik sıcaklık
TGA	: Termal gravimetrik analiz

V_F	**: Fermi yüzeyinde elektronun hızı**
x	**: Katkı miktarı**
XRD	**: X-Ray Diffraction (X-Işınları Kırınımı)**
δ	**: Oksijen eksikliği**
μ	**: Mikro (10^{-6})**
ρ	**: Özdirenç**
χ	**: Magnetik alınganlık**
λ	**: Nüfuz derinliği**
λ_L	**: London nüfuz derinliği**
ψ	**: Dalga fonksiyonu**
ξ_o	**: Özgün eşuyum uzunluğu**
ξ	**: Eşuyum uzunluğu**
Ω	**: Ohm**
TFA	**: Trifloroasetat**
PED	**: Darbeli elektron çökeltme**
TSMG	**: Yüksek kaynaklı eritme büyütme**
MPPM	**:Değiştirilebilir polimerik öncelik metodu**

1. GİRİŞ

Düşük sıcaklık fiziğinin tarihi, 1908 yılında Hollandalı fizikçi Heike Kamerling Onnes'in kaynama sıcaklığı 4.2 K (-268.8 ^{o}C) olan helyumu sıvılaştırması ile başlamıştır.

Süperiletkenlik, 1911'de Civanın elektriksel direncinin sıcaklığa bağlılığı incelenirken H. Kamerlingh Onnes tarafından keşfedildi. 4 K civarındaki bir sıcaklıkta civa örneğinin direncinin aniden sıfıra düştüğünü ve bu sıcaklık değerinin altındaki ulaşılabilir sıcaklıklarda da ölçülemeyen bir direncin olduğunu keşfetti. Yani, sıcaklık azaldığında direnç kademeli olarak azalacağı yerde aniden sıfır değerine düşmüştü. Numune, bu dönüşüm ile daha henüz bilinmeyen, alışılmışın dışında, sıfır elektriksel direnç tarafından karakterize edilen bir durumda idi. Bu durum "*süperiletkenlik*" olarak isimlendirildi. Günümüzde, duyarlılığı artırılmış modern araçlar ile bir süperiletkenin direncinin sıfır kabul edilebilecek kadar küçük olan 10^{-24} Ωcm mertebesinde olduğunu tespit edilmiştir.



Şekil 1.1. Normal metal ve süperiletkenin düşük sıcaklıklarda davranışı

1.1. Süperiletkenliğin Tarihsel Gelişimi

Civadaki süperiletkenliğin keşfinden sonra, benzer özellik Kalay (Sn), Kurşun (Pb) gibi bazı metallerde de gözlendi. Ayrıca pek çok alaşım ve metal karışımı da süperiletken özellikler göstermiştir **[1].**

Niobium 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 Niobium-nitrat'ın 16 K'de süperiletken olduğu bulundu. 1953'te Vanadium-silicon 17.5 K'de süperiletkenlik özellikleri gösterdi ve 1960'da bilim adamları bir Niobium ve Titanyum alaşımı olan ilk ticari süperiletken teli keşfettiler. 1960'da İngiltere'de yüksek enerji parçacık hızlandırıcı mıknatıslarını Bakır kaplı Niobium-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 bilimadamı 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 BCS Teorisi olarak bilinmeye başladı **[1,2,5,6].** 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].**

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

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 magnetik alanları bile dedekte 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 Müller ve George Bednorz, IBM Araştırma Laboratuarında, 35 K'de süperiletken olan Lantan, Baryum, Bakır ve Oksijenden ilk seramik perovskite yapmayı başardılar **[1,2,4,7,10,13].** Araştırmacılar normalde yalıtkan olan bu maddeleri süperiletken olarak düşünmemişlerdi. 1987'de, Lantan yerine İtrium kullanan Müller 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

[1,4,8-14]. 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. 300000 atmosfer gibi aşırı büyük basınçlarda T_c yaklaşık olarak 25 - 30 derece 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 T_c 40 *K*, 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 magnetik olmayan durumu 1 *K* ile lityum 20 *K*, bor 11 *K* gibi hafif elementler bunlardan bazılarıdır ve basınç altında süperiletken özellik göstermektedir.

1.2. Süperiletkenlerin Özellikleri

Süperiletkenlik, metal ve alaşımlar arasında oldukça yaygındır. Genelde;

a) Alkali metallerde (Li, Na, K, Rb)

b) İyi iletkenlerde (Cu, Ag, Au)

c) Antiferromagnetik ve ferromagnetik metallerde (Cr, Mn, Fe, Co, Ni)

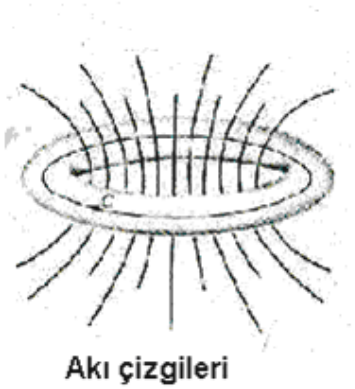
beklenildiğinin aksine gözlenmez.

Bugün 6000'den fazla süperiletken malzeme bilinmektedir ve bu sayı her geçen gün artmaktadır. Genellikle, elementlerden daha çok alaşım ve bileşik süperiletkenler vardır.

1.2.1. Geçiş Sıcaklığı (Kritik Sıcaklık)

Bir iletkende akım, metal içinde serbestçe hareket eden iletim elektronları tarafından taşınır. İletken malzemelerden bir elektrik akımı geçirildiğinde, iletim elektronları kristal örgü ile elastik olmayan çarpışmalar yaparlar. Bu durum enerjilerinin bir kısmını ısı enerjisi olarak harcamalarına yol açar. Bu etkiye malzemenin elektriksel direnci denir. Süperiletkenlik, bazı metallerin oldukça düşük sıcaklıklardaki elektriksel ve magnetik özelliklerinin sıra dışı haline verilen addır. Bir süperiletkenin sıcaklığı belli bir sıcaklık değerinin altına düşürüldüğünde, elektrik yük akışına karşı tüm elektriksel direncini kaybeder. Normal durumdan süperiletken duruma dönüşüm sıcaklığı "*kritik sıcaklık*" olarak isimlendirilir ve T_c ile gösterilir.

Kritik sıcaklık olarak isimlendirilen sıcaklığın (T_c) altında bazı metal ve alaşımların dirençleri tamamen ortadan kaybolur. Bu da sürekli akımlara yol açar. Süperiletken malzemede; bir kere başlatılan akım, herhangi bir voltaj uygulanmasına gerek kalmadan geçmeye devam edecektir. Bu Ohm Kanunun, yani $R=0$ olmasının bir sonucudur. Bazen aşırı akım olarak da adlandırılan bu sürekli akımların, herhangi bir kayba uğramadan birkaç yıl sürdüğü gözlenmiştir (Şekil 1.2). 1956 yılında Büyük Britanya'da S.S Collins tarafından yapılan bir deneyde, bir süperiletken halkadaki akım 2,5 yıl sürdürülebilmiştir.



Şekil 1.2. Sürekli akım şekil diyagramı

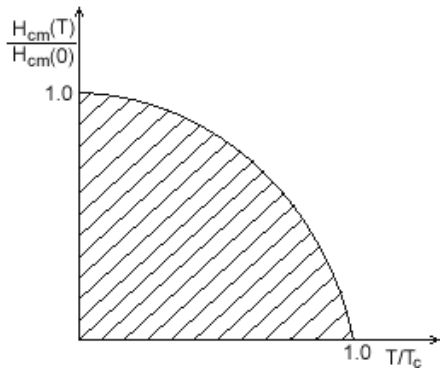
1.2.2. Kritik Magnetik Alan

Sadece sıcaklık değişimi ile süperiletkenliğin yok edilemeyeceği aynı zamanda göreli olarak zayıf bir magnetik alan ile de bu durumun olabileceği keşfedildi. Bu alan, H_{cm} ile gösterilen "*kritik magnetik alan*"dır. H_{cm}'nin sıcaklığa bağlılığı deneysel formülle

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

şeklinde ifade edilmektedir **[1].**

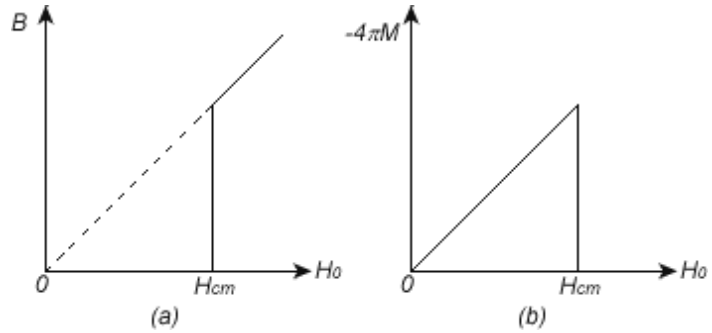
Bu bağımlılık, süperiletkenlik durumunu *H-T* faz diyagramı şeklinde ifade eden şekil 1.3'te gösterilmiştir. Taralı alanın içindeki her nokta süperiletkenlik durumuna tekabül etmektedir **[1].**



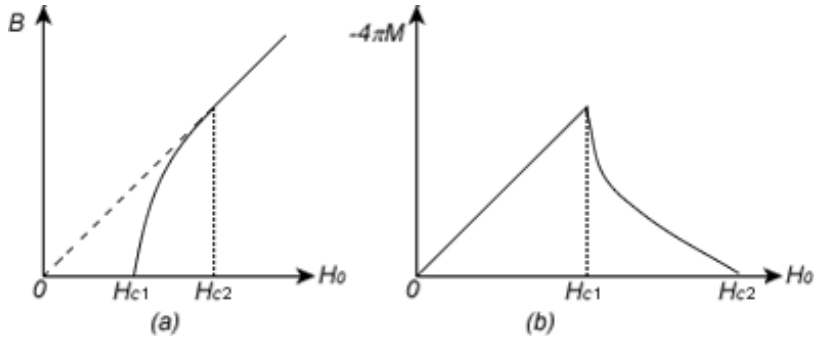
Şekil 1.3. Kritik magnetik alan H_{cm}'nin sıcaklığa bağlılığı.

Süperiletken maddeler uygulanan magnetik alandaki özelliklerine göre I. ve II. tip olmak üzere iki gruba ayrılırlar. I. tip süperiletkenler genellikle saf maddelerden olup magnetik alan bir kritik değere ulaşıncaya kadar (H_{cm}) alanı dışlayan basit metallerdir. II. tip süperiletkenler de ilk kritik alan değerinden (H_{c1}) daha yüksek bir kritik alan değerine daha sahiptirler (H_{c2}). Eğer uygulanan magnetik alan H_{c1} ile H_{c2} arasında ise madde girdaplı hal (vortex) olarak bilinen karmaşık bir halde bulunur. Girdaplı halde sıfır dirence sahip olabilir. Bu haldeyken magnetik alan numune içine kısmen nüfuz edebilir.

Bu durumlar şekil 1.4'te ve şekil 1.5'te gösterilmektedir.



Şekil 1.4. (a) I. tip bir süperiletkenin magnetizasyon eğrisi. (b) I. tip bir süperiletkenin H_o'a karşı M birim hacim başına düşen magnetik momenti.



Şekil 1.5. II. tip bir süperiletkenin magnetizasyon eğrisi (a) B magnetik indüksiyonun H_o dış magnetik alanın bir fonksiyonu olarak gösterilmesi. (b) II. tip bir süperiletkenin H_o'a karşı M birim hacim başına düşen magnetik momenti.

1.2.3. Kritik Akım Yoğunluğu

Kritik akım yoğunluğu (J_c), süperiletkenin direnç göstermeksizin taşıyabildiği maksimum akım yoğunluğu olarak tanımlanır. Bir süperiletkende kritik akım yoğunluğunu belirleyen öğelerden biri, Cooper çiftlerinin bozulmasıdır. Bu durumda, bozulan çiftlerin yoğunluklarına bağlı olarak, numunede kısmen normal iletken

davranış gözlenir. II. tip süperiletkenlerde bu çiftlerin bozulmasının yanında, girdapların hareketi de kritik akım yoğunluğuna etki eder. Süperiletken numune, yapısal olarak taneler (grains) ile taneler arası zayıf bağlar veya taneler arası yalıtkan fazdan oluşabilir. Bu durumda taneler arasında meydana gelebilecek girdapların sınırlı hareketleri de akım yoğunluğunu kısıtlar **[17].**

1.2.4. Meissner Etkisi

Serbest bir atomun magnetik momenti başlıca üç sebepten oluşur.

a) Elektronların sahip oldukları spinden

b) Elektronların çekirdek etrafındaki yörünge açısal momentumundan

c) Bir dış magnetik alanda kazandıkları yörünge momentinden

İlk iki etken mıknatıslanmaya paramagnetik, üçüncüsü ise diamagnetik katkı yapar.

M magnetizasyonu birim hacimdeki magnetik moment olarak tanımlanır. Birim hacimdeki magnetik duygunluk ise

$$\chi = \frac{\mu_0 M}{B} \tag{1.2}$$

olup, *B* magnetik alan şiddetini gösterir. χ boyutsuzdur. *M/B* birim sistemine bakılmaksızın duygunluk olarak adlandırılır. Duygunluğu negatif olan maddeler diamagnetik, pozitif olanlar ise paramagnetik olarak adlandırılır.

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

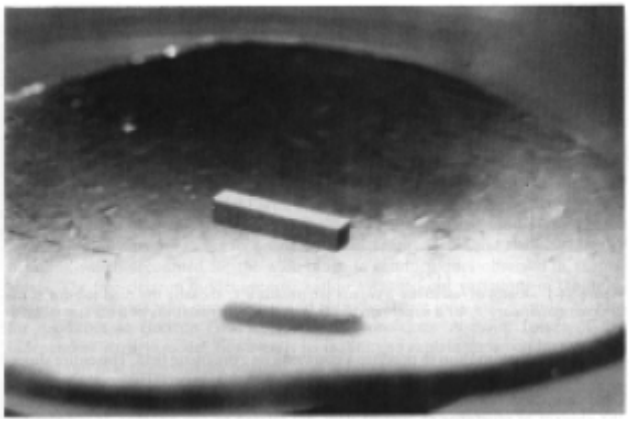
Bir süperiletkende veya bir atomdaki elektron yörüngesinde etkileşmeli akım magnetik alan varoldukça devam eder. Etkileşmeli akımın magnetik alanı uygulanan magnetik alana zıt yönde olur ve bu akımın yol açtığı magnetik moment diamagnetik karakterde olur. Normal metallerde bile iletkenlik elektronlarından kaynaklanan diamagnetik bir katkı olur ve bu diamagnetizma elektron saçılmalarıyla yok

edilemez. Atomlar ve iyonlardaki diamagnetizma incelemesi Larmor teoremine dayanır.

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

Aslında mükemmel bir iletken, dış magnetik alan sıfırken, kritik sıcaklığın altına kadar soğutulup daha sonra bir magnetik alan içine sokulduğunda, magnetik alan çizgilerini dışarlar. Bunun nedeni alanın iletken yüzeyine nüfuz etmesiyle birlikte, Lenz kuralı gereğince alana zıt yönde bir magnetik alanın ortaya çıkmasıdır. Fakat iletkene öncelikle bir alan uygulanıp, daha sonra soğutulduğunda, malzeme içine giren magnetik akı dış magnetik alan kaldırılsa bile değişmez. Mükemmel iletkenlerin magnetik 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'in; bir süperiletkenin dış bir magnetik alanı dışladığını keşfetmeleri ile atıldı. Bu olay, mükemmel diamagnetizma olarak bilinir ve günümüzde, "*Meissner Etkisi*" olarak isimlendirilir. 1945'de V. Arkadiev bu özelliğini, bir süperiletkenin yüzeyinin üzerindeki küçük bir mıknatısı uzaklaştırarak gösterdi ve bu artık Meissner etkisini gösteren klasik bir deney haline gelmiştir.



Şekil 1.6. Meissner etkisiyle mıknatıs süperiletken üzerinde havada asılı kalması

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

$$B_{uy} = B_0 = \mu_0 H \tag{1.3}$$

bir dış alana yerleştirildiğinde demagnetizasyon ya da perdeleme akımının (J_{sh}), silindiri çevreleyen daireler içinde akmasına neden olur. Dış magnetik alana konan silindir M mıknatıslanması kazanır. Silindirin derinliklerine doğru H alanı, magnetizasyonu dengeler ($H_{iç}=-M$). Yani malzeme içindeki indüksiyon alanı sıfırdır. χ_m magnetik duygunluk (süseptibilite) olmak üzere mıknatıslanma;

$$M= \chi_m H \tag{1.4}$$

olarak yazılır. $M=-H$ olduğuna göre; $\chi_m=-1$ olmalıdır. Yani süseptibilitesi –1 olan maddelerin içine magnetik alan nüfuz etmez. Bu sonuç, aslında süperiletkenlerin mükemmel iletken değil, mükemmel diamagnetik malzemeler olduklarını gösterir.

1.2.5. Eşuyum Uzunluğu (Coherence Lenght)

Süperiletkenlikte bağımsız temel uzunluk parametrelerinden biri eşuyum uzunluğundur. Eşuyum uzunluğu uzaysal olarak değişen magnetik alanda önemli miktarda değişmeyen enerji gapı içerisindeki ölçüm uzaklığıdır. Normal ve süperiletken madde arasında, aradaki bir tabakanın minimum genişliği olarak da açıklanabilir. Saf süperiletken durumda (I. tür ya da saf metaller) esas eşuyum uzunluğu burada ve fermi enerjisindeki elektronların hızı, Eg enerji aralığıdır. Ayrıca saf süperiletkenlerin de bir özelliğidir. Bununla birlikte örgü atomları tarafından elektronların saçılmasından dolayı saf olmayan metallerde ve alaşımlarda, eşuyum uzunluğu esas eşuyum uzunluğundan daha kısadır ve ortalama serbest yol t'ye bağımlı hale gelir.

$$\xi_0 = -\frac{hV_F}{\pi^2 E_g} \tag{1.5}$$

V_F : Fermi Hızı

E_g : Süperiletkenlik Bant Aralığı

1.2.6. Nüfuz derinliği (Penetration Depth)

Dış magnetik alan süperiletken madde içerisinde eksponansiyel olarak azalır. Bu azalma, genellikle λ_L ile ifade edilen "*nüfuz derinliği*" parametresi olarak karakterize edilir. Geçiş sıcaklığına yaklaşıldığında, çiftlenmiş elektron sayısı azalır ve böylece λ_L artacaktır. Yeni oksit süperiletkenler için bilinen nüfuz derinlikleri, LaBaCuO için 1200 A^o, YBCO için 1400 A^o civarındadır ki ikisinde de büyüklük derecesi ile ilişkili olan eşuyum uzunluğundan daha büyüktür.

$$\lambda_L = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 mc^2}{ne^2}} \tag{1.6}$$

λ_L : London Nüfuz Derinliği

n : Süperiletken Elektron Yoğunluğu

2.YÜKSEK SICAKLIK SÜPERİLETKENLERİ

2.1. Giriş

1986 yılı, süperiletkenlik dünyasında bir dönüm noktası olmuştur. IBM Araştırma Laboratuvarındaki araştırmacılardan Alex Müller ve George Bednorz, o zamana kadar bilinen en yüksek sıcaklık olan 30 *K*'de kırılgan bir süperiletken seramik oluşturdular. Müller ve Bednorz'un sentezlediği, La-Ba-Cu-O bileşiği; yüksek sıcaklık süperiletkenlik (HTS) dönemini başlattı. 1987'de C.W.Chu, M.K.Wu ve bir grup araştırmacı, Müller ve Bednorz geliştirdiği yapıdaki lantanyum yerine itriyum 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. Helyumla çalışan soğutucular yerine daha ucuz olan azotla çalışan soğutucuları kullanarak süperiletkenliği çalışmak mümkün hale geldi. Bednorz ve Müller'in $La_{2-x}Ba_xCuO$ yüksek sıcaklık oksit süperiletkenini keşfinden sonra bir takım oksit aileleri sentezlendi (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 en büyük 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. 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 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, tetragonel yapıya sahip ($a = b \neq c$) tek tabakalı perovskitlerdir. Buna bir örnek T_c'si yaklaşık olarak 38 *K* olan $La_{1,85}Sr_{0,15}CuO_4$'tür. Burada *a* ile *b* örgü sabitleri, oksijen düzleminde ölçülmektedir ve *c*' de bu düzleme diktir. Üçüncü sınıf ise ortorombik yapıya sahip ($a \neq b \neq c$), $YBa_2Cu_3O_7$ gibi ($T_c \approx$ 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 $10^{21}/cm^3$'lük 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^o, bu düzlem boyunca 10 A^o 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 *Tesla*'lık (dünyanın magnetik alanının bir milyon katı) bir kritik magnetik 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 süperiletekenleri keşfedildi **[13].**

YBCO ilk sentezlenen ve halen en yaygın olarak incelenen malzemelerden biridir. Her bir YBCO birim hücresi; itriyum 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 inşa 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 Özellikleri

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

Normal bölge ile YBCO 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. Bu da yüksek T_c seramik bulk süperiletkenlerde akım yoğunluğunun nispeten daha küçük olmasının açıklaması kabul edilir.

YBCO; diğer seramik süperiletkenlerle kıyaslandığında sayısız avantajlara sahiptir. 77 *K*'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.

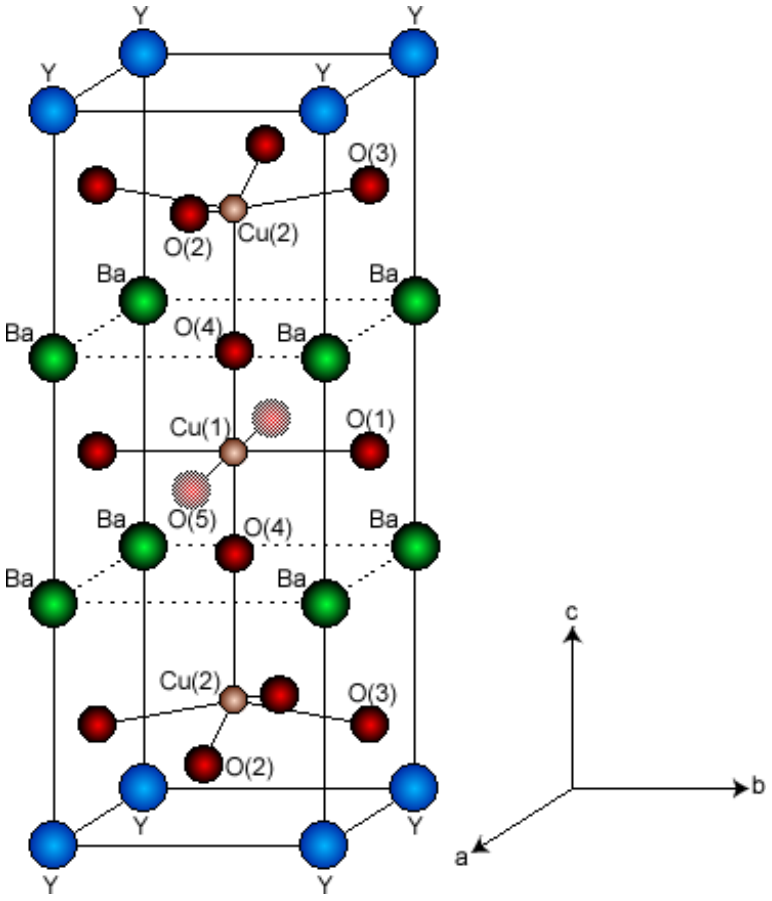
* HTS malzemelere oranla daha düşük anizotropiye sahiptirler ve daha güçlü magnetik alanlarda daha yüksek akım yoğunlukları taşıyabilirler.

Ayrıca bu sistemin geçiş sıcaklığı 80 *K* olan YBCO-124 ve 50 *K* 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 Yapısı

Basit yapıdaki bakır oksit perovskitler, metal değillerdir, yalıtkan özelliktedirler. 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 ısıtma 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. $YBa_2Cu_3O_{7-y}$'nin 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 - 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. $Y_2B_{a4}Cu7O_{15}$ 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.

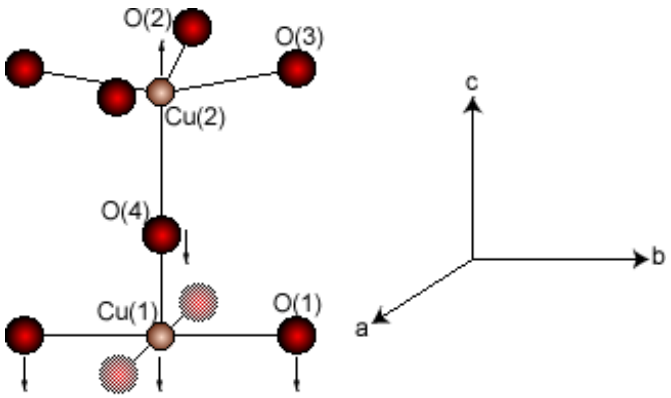
2.2.2. YBCO'da İyon Katkılama-Yerdeğiştirme Etkileri

Katkılama çalışmaları, YBCO'nun kimyası üzerine sağlıklı veriler elde etmede oldukça yardımcı olmuştur. Örgüdeki hole miktarı da, bu yapılan katkılamalarla kontrol altına alınabilir. Örneğin; La^{3+} iyonunun Ba^{2+} yerine katkılanması ile hole miktarı azalır ve kritik sıcaklık (x=0.05) 94 *K*'e çıkar. İyonik yarıçaplar, valans elektronları, katkılama yapılan bölge, elektron konfigürasyonu ve magnetik 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, grain 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 soygazları 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 için yerdeğiştirmesi enerji olarak daha uygundur.

Şu ana kadarki gerçekleştirilen araştırmalar magnetik 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.

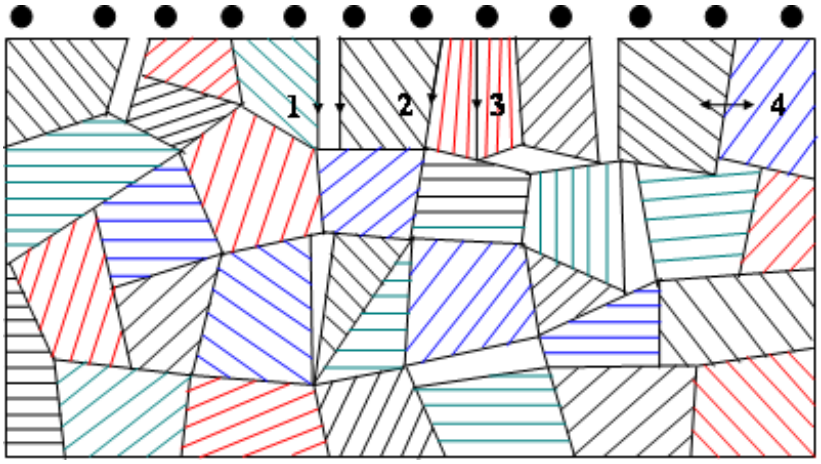
c yönündeki katyonların difüzyon katsayıları, Dc, eğer atom Cu(2) veya Cu(1) yerlerinden yalnızca birini işgal edebiliyorsa, oldukça küçük olmalıdır. Çünkü c ekseni boyunca uzun bir sıçrama gereklidir. Bununla birlikte eğer bir katyon bir zincirde veya düzlem yerinde kısıtlanmışsa, katyonun her iki yer 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 $\Delta a/a$' nın ($\Delta a=b-a$, b ve a; [010] ve [100] yönlerindeki ortorombik fazın örgü parametreleridir) yerel çeşitliliği ile ilişkilidir. Ortorombik bozulmanın büyüklüğü $\Delta a/a$, (oda sıcaklığında) yaklaşık %1,9 değerine varır. Birim hücre,

T>750 ^{o}C'den oda sıcaklığına soğutulması sırasında tetragonaldan ortoromik 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 herbiri 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 süperiletekenlerde difüzyon eş zamanlı iki akış tarafından meydana gelir:

1. Gözeneklerin, farklı yönelimlere sahip yapıların, nüfuz bölgesinin, tanecik kıyılarının yüzeyleri boyunca hızlı difüzyon ve

2. Tanecikler içinde yavaş difüzyon (Şekil 2.3).



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 rastgele dağılımının artmasıyla doyurulmuş bir karışımdan çözünenin uzaklaştırılmasının kinetiği Shewmon tarafından düşünülmüştür. Doygun karışım atomlarının çökmesinin matematiksel tanımı

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

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 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 Araştırması

2.3.1. YBCO' da Basınç Altında Yapılan Çalışmalar

Polikristal örneklerde tabletler üzerine basınç, örnek üzerindeki boşlukların sayısını azaltmak ve taneler arası bağlantı problemlerini en aza indirmek için özdirenç ölçümünden önce yapılmalıdır. Bu şekilde sıkıştırılmış örneklerde kusursuz oksijen doygunluğu sürdürmek için uygun sıcaklık işlemi gereklidir. Tek eksenli basınç uygulama, taneleri *c* eksenine paralel sıraya dizmeye yöneltir. Böylece bu yöne dik ölçülmüş zamandaki ile basınç yönünün karşılaştırılması, basınç uygulanan tabletlerin farklı özdirençlere sahip olması ile benzer sonuçlar vermiştir.

Tabletler hidrolik basınç makinesinin tozları metal kalıba eksen basınç uygulamasıyla çok kolay biçimlendirilir. Basıncın etkileri ise

a) gözenek büyüklüğünü azaltmak

b) özellikle yüzeydeki bağlantılı parçacıkları parçalamak

c) gerginliği ve plastik akışı ortaya çıkarmak

Polikristal örnekler rastgele yönelmiş tanelere sahiptir. Bu nedenle anizotropi göstermezler. Yönlü texturing anizotropiyi meydana getirmek için izlenecek yollardan biridir, taneciklerin kesin yön boyunca yönelimidir. Yönlü texturing katılaşma ile eritme gibi farklı yollardan, oksijen boşluklarının değişim sıralamasında veya tabletlere tek eksenli basınç uygulanmasıyla da meydana getirilebilir **[18].**

YBCO tipi süperiletkende bileşik karışımlarında kobalt veya çinko iyonları ile bakır iyonları yerleştiği zaman daha da çok süperiletken olmayan faz oluştuğu ve amorf faz miktarının arttığı bulunmuştur **[19].**

Bakır tabanlı süperiletkenlerde dış basınç uygulamasının kritik sıcaklıkta artmaya neden olduğu bulunmuştur. Dış basınç yerine kimyasal basınç uygulandığında ise sadece $La_{2-x}(Ba_{1-y}Sr_y)_xCuO_4$ olarak isimlendirilen bakır tabanlı süperiletkenlerde kritik sıcaklığın arttığı gözlenmiştir **[20].**

$YBa_2Cu_3O_x$'e 400 ^oC'de 72 *saat* süren tavlama boyunca *c*-ekseni yönünde 15 *MPa* büyüklüğünde basınç uygulanmıştır. Bu basınç uygulaması sonucunda *a-b*

düzleminde çatlak oluşumundan sorumlu yerel gerilimin etkili bir şekilde telafi edildiği ve böylelikle bu düzlemdeki çatlakların yok edildiği görülmüştür. Optik mikroskop sonuçları, *c* ekseni yönünde basınç uygulanmış ve uygulanmamış numuneler arasında mikro yapıda belirgin bir zıtlık olduğunu göstermiştir. *c* ekseni yönünde basınç uygulandığında tanecik sayısının arttığı ve tanecik büyüklüğünün azaldığı gözlenmiştir **[21].**

Katkılı yüksek sıcaklık süperiletkenlerde özdirencin sıcaklığa bağlılığı doğrusal davranıştan, spin geçiş alan sıcaklığına (spin gap opening temperature) (T^*) saptığını göstermiştir. Bu karakteristik sıcaklık düşüşünün akım taşıma yoğunluğunu düzgün olarak artırdığı bulunmuştur. Basıncın artmasına rağmen $\alpha(P)$ parametresinin düzenli azalması sıcaklık parametresinin basınçtan bağımsız olduğunu göstermiştir **[22].**

Citrat pyrolysis (sitrat ısıl bozunma) metoduna uygun olarak $YBa_2Cu_4O_8$ hazırlanan seramik örneklerde süperiletkenlik durumu T_{C1}'de her tane içinde ve T_{C2}' de taneler arasında meydana gelmektedir. T_{C2} sıcaklık değeri taneler arasındaki Josephson bağlantısının dayanıklılığına bağlı olduğu basıncın artması ile T_{C2} değerinin arttığı bulunmuştur **[23].**

c ekseni boyunca tek eksenli basınç uygulanan tetragonal fazdaki tek alanlı YBCO'nun oksijenleme arasında *ab* düzlemindeki Young modülü ölçülmüştür. *ab* düzlemi (*S*) ve *c* ekseni (*T*) modül değerlerinin bütün oksijenleme periyotları için değişmediğini ve *ab* düzlemi çatlak oluşumunu önlediğini göstermiştir **[24].**

Eritilmiş trifluroasetik asit içindeki YBCO tozlarından üretilen YBCO-TFA çözeltisi, oluşumunun kinetiğinde sabit sıcaklıkta su üzerinde kısmi basınca ve taşıyıcı gazın toplam akış değerine bağlı olan iki farklı rejim gözlenmiştir. Kısmi su basıncının toplam gaz akış değerinin 2.4×10^{-2} $m\ s^{-1}$ den daha düşük değerler için 20 *hPa*'dan büyük olduğu zaman suyun sınır tabakasının (Nernst tabakası) oluşumunun var olduğu bulunmuştur **[25].**

Bakır ve itriyum oksitleri ile florid ve su buharı karışımından meydana gelen metal organik çökeltmede (MOD) yeterli yüksek sıcaklıkta su buharının varlığı hidrojen florür (HF) gazı ve YBCO üretimine neden olmuştur. HF gazının öneminin anlaşılması için YBCO oluşumu yerleşmeden önce meydana gelen reaksiyonlarda açığa çıkan HF'nin kısmi basıncı 525, 575, ve 625 ^oC'de ölçülmüştür. HF'nin 575

^{o}C'de ölçülen kısmi basıncının; YF_3 reaksiyonu için 0.16 ± 0.02 *Pa* ve BaF_2 reaksiyonu için 0.02 ± 0.002 *Pa* olduğu bulunmuştur **[26].**

MgO alt tabakaları üzerine dengesiz magnetron püskürtme sistemi kullanılarak konulan $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (YBCO) ince filmleri için 77 *K*'de $Jc \approx 2.0$ MA/cm^2 değeri elde edildi. Filmlerin üretilmesinde gerekli olan basıncı püskürtme hedefinin katyon oranına bağlı olduğu ve pürüzsüz filmlerde kritik akım yoğunluğunun püskürtme basıncı ile arttığı gözlenmiştir **[27].**

YBCO ince filmlerini çökeltmek için kullanılan silindirik YBCO hedef üzerine bir alev ve plazma, spreylenmiştir. YBCO yüzeyindeki özellikler üzerine çökelme parametrelerinden (püskürtme basıncı, kısmi oksijen basıncı, alt tabaka sıcaklığı vb) çıkan temel sonuç bu parametrelerin hiçbir önemli etkisinin gözlenmemesidir **[28].**

Yüksek kaynaklı eritme büyütme (TSMG) ile tek tane biçimli Ca katkılı ve katkısız üretilen YBCO örneklerinde basıncın, kristalin büyütülmesindeki kaynağın pozisyonundaki konik şekle doğru kristal büyümesindeki artışın yerini alması, farklı büyütme oranlarında ki hafiflemeyi artırdığı bulunmuştur **[29].**

$Ru_{1-x}Rh_xSr_2GdCu_2O_8$ bileşiğinde (x = 0, 0.05, 0.10, 0.15) 2 *GPa* hidrostatik basınç altında elektriksel özdirenç ve sıcaklık gibi ölçümlerde Ru ile Rh'nin kısmi yer değiştirmesinin kritik sıcaklığı artırdığı bulunmuştur **[30].**

Değiştirilebilir polimerik öncelik metodu (MPPM) kullanılarak hazırlanan mezoskopik ve mikron altı boyutta YBCO tozlarının kalsinasyon sıcaklığı ve tablet basıncı ile ilgili magnetik özellikler üzerinde farklılıklar gözlenmiştir **[31].**

Patlayıcı sıkıştırma / giydirme tekniği ile patlayıcı kaynak ve sıkıştırma tekniği birleştirilerek üretilen metal kaplı süperiletken diskler sıkıştırılma sırasında sonlu element teknikleri kullanılarak keşfedilmiştir. Sıkıştırılmanın boyutları, basınç ve sıcaklık yayılmalarında elde edilen sayısal sonuçlar deneysel gözlemlerle tam bir uyum içinde olduğu gözlenmiştir **[32].**

Esnek alt tabaka olarak işe yarayan polyimide zemin üstünde oluşturulan YBCO yarıiletkeninin kendi kendini-destekleyici aygıtlarla karşılaştırılabilirliği ölçülmüştür. Basınç ve ısı sensörleri basit mikroişlemci köprü yapısının kütlesi, boyutları, malzeme özellikleri (ısı iletkenliği, spesifik ısı vb.) basınç sensörlerinin shuttle kütlesi gibi ve düşük ısı iletkenliği ve ısı dedektörleri için kütlenin en uygun

seviyesi için dedektörlerin vakum ortamında oda sıcaklığında yanıtı 7.4 x 10^3 *V/W* ve maksimum meydana gelişi 6.6 x 10^5 *cm* $Hz^{1/2}/W$ olduğu bulunmuştur **[33].**

Darbeli elektron çökeltme (PED) ile hazırlanan malzemede çevre basıncının artması ile ortalama partikül boyutunun azaldığı ve 10.6 *mTorr* üzerindeki basınçlarda çökeltme oranının düştüğü gözlenmiştir **[34].**

Basınç altında hazırlanan YBCO süperiletkeninde basıncın; özdirencin ve eşuyum uzunluğunun azalmasına, kritik sıcaklığın ise artmasına neden olduğu bulunmuştur **[35].**

2.3.2 YBCO'da Yüksek Basınç Uygulanarak Yapılan Çalışmalar

0.6 *GPa*'dan düşük basınçlarda $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$–$Pb(Sc_{0.5}Ta_{0.5})O_3$ karışımında katkı miktarı ile kritik sıcaklık arasındaki ilişki incelenmiştir. Araştırma sonucunda katkı miktarı arttıkça kritik sıcaklığın azaldığı gözlenmiştir **[36].**

Piston-silindir araçlar kullanarak hazırlanan örnekler Ca yerdeğişimi olmayan Au katkılı YBCO'nun yapısal özellikleri arasındaki ilişki incelenmiş ve bileşik sistemin yine de süperiletken özelliği gösterdiği ve değişken bileşim dizisine sahip olduğu gözlenmiştir **[37].**

Eksen üzerine püskürtmeli yoğunlaşma türlerinin meyilli hedef sürekli bombardıman altında olmasına karşın yüksek basınç süresince ısıtılan $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ince filmlerinde plazma karakteristiği, plazmanın farklı çökelme koşullarındaki sistematik çalışması incelenmiştir **[38].**

Tavlama süresince yüksek basınçta oksijen kullanılarak eriyik haldeki malzemenin büyütülmesi ile MgO alt tabakaları üzerinde $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ süperiletkeni elektrophoresis kullanarak üretilmiştir. Kritik akım yoğunluğunun tavlama ile 3.072 x 10^3 A/cm^2 (77 *K*, 0 *Tesla*) değerinden 7.008 x 10^3 A/cm^2 (77 *K*, 0 *Tesla*) değerine arttığı bulunmuştur **[39].**

Yüksek basınçta değişen kalınlıkta $Y(Nd_{0.05}Ba_{1.95})Cu_3O_{7-\delta}$ filmlerinin LAO alt tabakaları üzerinde çökeltildiği çalışmada, kritik sıcaklık ve kritik akım yoğunluğunun film kalınlığının azalmasıyla düştüğü bulunmuştur **[40].**

Yüksek basınçlı DC püskürtmesi için vakum sistem içinde tatbik edilen Y-123 veya Y-124 hedeflerde plazma parametrelerinin sayısal tespiti iki tip ayarlamaya ihtiyaç duyulan optik emisyon ölçümlerine dayanmaktadır. Basınç ve hedef katyon oranı, gaz bileşiğini kapsayan, püskürtme çökeltme koşulları içindeki sapmanın ölçülmesi için, optik emisyon spektroskopi uygulamalarının sonuçlarını vermektedir. Çeşitli koşullar altında çökeltilen filmlerin karakterizasyonu yapılmıştır **[41].**

Bir tek aşırı katkılamalı süperiletkenlik geçişi ile çiftlenmemiş $YBa_2Cu_3O_x$ kristalinde elektriksel ve magnetik özellikleri ölçülmüştür. 0.6 *GPa* hidrostatik basıncı altında iki hacim geçişinin zıt yönlerde değişmesinin aralarındaki uzaklığı artırdığı ve hacim geçişinin 88 *K*'de aldatıcı olduğu, 92 *K* geçişinin kristal yüzeyinde azınlık olarak en uygun katkılama fazının (%1'den az) içinde süperiletkenliğin ortaya çıktığı bulunmuştur **[42].**

Erimiş karakterli YBCO'nun yüksek basınçta ve yüksek sıcaklıkta oksidasyonu, maddenin kritik akım yoğunluğunun artmasına ve makro çatlakların miktarının azalmasına neden olduğu bulunmuştur **[43].**

Yüksek basınçta sentezlenen Mg ve B tozlarına Ta-Ti ve Zr tozlarından belirli miktarda ilave edilmesiyle elde edilen MgB_2 + (Ta-Ti-Zr) numunesinde kritik akım yoğunluğunun magnetik alan ve sıcaklığın artmasıyla azaldığı bulunmuştur **[44].**

Değişen oksijen konsantrasyonlarına sahip $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ kristallerine 11 *Kbar*'a kadar yüksek basınç uygulandığında numunelerdeki oksijen miktarı azaldıkça *a-b* düzlemindeki direncin arttığı, kritik sıcaklığın azaldığı ve *a-b* düzlemine dikey eşuyum uzunluğunun azaldığı gözlenmiştir **[45].**

2.3.3 YBCO'da Düşük Basınç Uygulanarak Yapılan Çalışmalar

Kısmi oksijen basıncında magnetron püskürtme ile hazırlanan YBCO ince filminde *c* eksenli iç süperiletkenlik ve oksijen yetersizliği, δ, magnetik alınganlığı, özdirenç-sıcaklık değişmeleri incelenmiştir. Filmlerin daha yüksek *c* eksenli örgü parametreleri, katyonların içindeki karışıklığın yerleşmemesini desteklediği ve kritik

akım yoğunluğunun sıcaklıkla değişmesinin $Jc^{mag}(43\ K) \approx 4.6 \times 10^6\ A\ cm^{-2}$ olduğu gözlenmiştir **[46].**

YBCO epitaxial filmleri düşük basınçta ($\sim 10^{-3}$ *Torr*) magnetron püskürtme tekniği ile büyütülmüştür. Sırasıyla MgO (100) ve $SrTiO_3$ (100) üzerinde büyütülen filmlerin *c* örgü parametresinin 11.753 A^o ve 11.718 A^o büyüklüğünde olduğu bulunmuştur. Farklı tabakalar üzerinde büyütülen filmlerde katyon oranlarının (Ba:Y ve Cu:Y) yüzeyin yapısına bağlı olduğu gözlenmiştir. Araştırmada gözlenen katyon eksikliğinin Y-Ba yerdeğiştirmesine yol açtığı düşünülmüş ve bu yerdeğiştirmenin *c* örgü parametresinde artmaya, kritik sıcaklık değerlerinde de azalmaya neden olduğu bulunmuştur **[47].**

BaO-CuO-Ag-BaF_2'nin birleşiminde işlem sıcaklığının en düşük sıcaklık olması YBCO'nun çözücüden büyütülmesinde sıcaklık artışını göstermektedir **[48].**

Sol-gel tekniği ile büyütülen YBCO süperiletken kalın filmlerde çeşitli düşük kısmi oksijen basınçlarının etkisi incelenmiştir. Büyütülen kalın filmlerin yoğun olduğu ve çatlakların olmadığı bulunmuştur. Kısmi oksijen basıncının YBCO kalın filmlerinin yapısını etkilediği gözlenmiştir **[49].**

$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ epitaxial ince filmleri düşük bir basınçta (0.95 *mTorr*) reaktif magnetron püskürtme tekniği ile büyütülmüştür. Büyütülen filmlerde soğutma boyunca farklı ortamlar (oksijen, hava ve argon) kullanılarak filmlerin hepsinin normal durumda metalik iletkenlik sergilediği gözlenmiştir. Soğutma boyunca oksijen ve hava kullanılan filmlerin süperiletken olup genel olarak ortorombik yapı sergilediği, argon kullanılan filmlerin ise süperiletken olmayıp tetragonal yapıya sahip olduğu bulunmuştur **[50].**

$SrTiO_3$ alt tabaka üzerinde trifloroasetatları (TFA) kullanarak MOD metodu ile düşük basınçta YBCO filmleri üretilmiştir. YBCO filmlerin büyütme oranının; kısmi su basıncının karekökü ile orantılı ve toplam basınçla ters orantılı olduğu gözlenmiştir **[51].**

200 ^oC'den düşük sıcaklıklarda H_2O gazının girişiyle ileri TFA-MOD işlemiyle üretilen YBCO filmlerinde düşük *Ic* değerleri görülmüştür. Düşük sıcaklık bölgelerinde hidrojen gazının, düşük kısmi basıncının devamlılığının kontrolü ile yüksek performanslı uzun boyda YBCO şeritlerinin üretiminde önemli olduğu gözlenmiştir **[52].**

TFA-MOD üretimde YBCO kaplı süperiletkenlerin fırın üzerinde ve yüksek *Jc* değerindeki malzeme kalınlığındaki azalma ölçülmüştür. YBCO filmlerinin üretimi için $V=(L \cdot R) / d$ bağıntısı kullanılmıştır. Bağıntıda *V*, tape traveling rate (TTR); *L*, fırınlanma süresi; *R*, YBCO büyütme oranı ve *d*, film kalınlığıdır. TTR değerinin 1,2 *m/h* olduğu, koşulların kontrolüyle 200 *A/cm* genişliğinden daha yüksek *Ic* değerlerinin sürdürülmesiyle önceki TTR değerlerinden 5 kat hızlı olduğu bulunmuştur **[53].**

3. YÜKSEK SICAKLIK SÜPERİLETKEN MALZEME HAZIRLAMA TEKNİKLERİ

3.1. Giriş

Yüksek geçiş sıcaklığına sahip ve sıfır dirençli bakır oksit süperiletkenleri (YBCO, BSCCO ve TBCCO) hazırlamak çok zordur. İşlemler yüksek sıcaklıklarda meydana getirilebildiği için ve kullanılan kimyasalların çoğunun zehirli olmasından dolayı kullanımda çok dikkatli olunmalıdır. Bunun yanı sıra süperiletkenlik özellikleri hazırlama metoduna ve tavlama süresine duyarlıdır. Sıcaklığın ve zamanın kontrolü atmosferin oksijen içeriğinin, tanecik büyüklüğünün, diğer elementlerin yerdeğiştirmesinin, katyon oranlarının ve sönümleme şartlarının kontrolü yüksek kaliteli tek faz numune hazırlanışı için çok önemli parametrelerdir. Böylece parametreler tüm hazırlama teknikleri için geneldir.

3.1.1. Katıhal Reaksiyon Tekniği

Katıhal reaksiyon tekniği süperiletkenlik araştırma grupları tarafından geniş çaplı kullanılır. Çünkü basit termal süreçte ham maddelerden direk olarak süperiletkenlerin hazırlanışına izin verir. İlk olarak, katıhal reaksiyon tekniğinde, oksit tozlar uygun atomik stokiyometride karıştırılır ve oda sıcaklığında 24 - 48 *saat* için bir cam kavanozda, ya da yerde bir havanda, ya da ıslak bir değirmende karıştırılarak bütün oksitli bileşenlerin birbirine karışması sağlanır. Sonra iyi karıştırılmış ham tozlar, çeşitli sıcaklıklarda (süperiletkenlik ailesine bağlı olarak, örneğin TBCCO ve BSCCO için 750 - 850 ^{o}C, YBCO maddeleri için 850 - 950 ^{o}C) 10 - 50 *saat* için ateşlenerek reaksiyona sokulur. Numunenin ezilip toz haline getirilmesi ve karıştırılmasıyla tam olarak yakılma ve maddelerin kimyasal

reaksiyonunu sağlamak amacıyla bu işlem bir kaç kez tekrarlanmalıdır. Son işlev, mekanik olarak soğuk pres kullanarak tavlanmış, iyice birbirleriyle kimyasal olarak reaksiyona girmiş tozun tablet haline getirilmesidir. Tablet haline getirmeden önce, HT_c süperiletkenlik fazını üretmek için değişik atmosferler (hava, oksijen gibi) altında birkaç saat ya da geniş çaplı periyotlarda (maddeye bağımlı olarak 1 - 400 *saat*) sinterlenir. Sinterlemeden sonra tanecik sınırlarında (grain boundiary) geniş çaplı hasara ve yapıda çatlamalara sebep olabilecek, bulk maddedeki iç gerilimlerden kaçınmak için yavaş soğutma gerekli olmaktadır. Toz malzemenin içinde ısıtıldığı potanın seçimi numunenin saflığını belirlemede önemli rol oynar, çünkü yüksek sıcaklık işlevi süresince pota maddesinin bir kısmı maddeye difüz edebilir süperiletkenlerin saflığı bozulabilir **[54].**

3.1.2. Cam Seramik Tekniği

Süperiletken madde hazırlanışında kabul edilmiş cam teknolojinin kullanımı yüksek yoğunluklu, güçlü tanecik bağlantılı, gözeneksiz homojen yapı ve kolay şekil alabilirlik gibi önemli avantajlar sağlar. Cam seramik tekniği ile süperiletken maddenin hazırlanışı katıhal reaksiyonunun ki kadar kolaydır. Ham oksit maddeler istenilen oranda karıştırılırlar ve 24 - 48 *saatte* altüst edilir ve sonra 30 *dk* -3 *saat* için pota içinde 1050 - 1250 ^oC'de (bileşime bağlı olarak) eritilir ve son olarak soğuk bir yüzey üzerine dökülür ya da 0.05 - 3 *mm* kalınlıklı cam levhaları sağlayacak tabakalar arasında preslenir. İstenilen sıcaklıkta 10 - 160 *saat* için camların tavlanması, iyi kaliteli süperiletken madde ile sonuçlanır. Bununla birlikte, yüksek sıcaklık eritme (1050 - 1250 ^oC) süresince pota ve süperiletken madde arasında meydana gelebilecek kimyasal reaksiyonlardan ve bunu izleyen safsızlık fazına sebebiyet vermesinden dolayı potanın seçimi cam seramik tekniğinde çok önemli rol oynar. Genel olarak platin ya da Al_2O_3 cam seramik tekniğinde pota olarak kullanılırlar.

3.2. Süperiletken Tozlar İçin İleri İşlem Teknikleri

Süperiletkenleri ticari olarak faydalı yapabilmek için, istenilen şekilde üretmek gerekir. Bu şerit, kablo, preslenmiş ve şekillenmiş bulk, ince ve kalın film şeklinde olabilir. Bununla birlikte tüm bu şekillenimlerin geometrisi ürünün elektriksel ve magnetik özellikleriyle güçlü bir şekilde ilişkilidir. Örneğin nispeten düşük akım taşıma kapasitesi ya da tanecik bağlantılarda zayıf bağlanmalar performansı azaltır. İşlem teknikleri beş gruba ayrılır. Bununla ince-kalın filmler, dökme şerit (tape casting), fiber-şerit-teller, melt texturing ve bulk işlemlerdir.

3.2.1. İnce Filmler

HT_c süperiletkenlerinin ince film formu mikroelektronikte, özellikle elektronik devre paketlerinde, Josephson bağlantılarında, mikrodalga soğurucu ve çok hızlı, duyarlı ve etkili hale gelen sensörler için çok büyük avantaj sağlarlar. Bununla birlikte, bakır oksit süperiletkenlerinin film hazırlanışı oldukça karmaşıktır. Çünkü bunlar (YBCO, BSCCO ve TBCCO) buharlaşabilen ve zehirli elementler içerirler ve ayrıca YBCO oksijen içeriğine oldukça duyarlıdır. Bu oluşum işlevini zorlaştırır. Bu süperiletkenlerin ince film fabrikasyonu, bu yüzden yerine getirilecek birkaç kriter gerektirir, öyle ki doğru stokiyometri, süperiletkenlik fazını oluşturmada yeterli oksijen, taneciklerin iyi yönlenişi ve uygun tutucu madde seçimi gibi. İnce film oluşturmada bilinen birkaç metot vardır. Bunlar katı hedeften (plazma ya da ion beam sputtering) aşınmayı kapsayan sputtering tekniği, laser ablation; yoğun foton ışınları tarafından hedeften maddelerin buharlaşmasını kapsayan laser ablation, bir akıtma kaynağından buhar depozisyonunu içeren moleküler beam epitaxy ve alt tabaka üzerine uygun buharların reaktif depozisyonunu kapsayan buhar depozisyon. Ek temel işlevler depozisyondan sonra süperiletkenlik fazı oluşturmada verilmelidir. Bununla birlikte in-situ (alçak sıcaklık) depozisyon işlevi ek işlevler gerektirmez, çünkü depozisyon süresince tutucu madde sıcaklığı süperiletkenlik fazı üreten ve

daha sonraki tavlama işlemlerini elimine eden 600 - 750 ^oC'ye ulaşılır. Bu tekniklerin üretimde maksimum performansı sağlamak için gerekli olan yüksek kaliteli epitaxial filmleri üretmeye yeterli olduğu görünür. Genel olarak 200 A^o - 3 *mm* kalınlığında istenilen filmler yüksek geçiş sıcaklığına sahip ve yeterli derecede yüksek kritik akımı taşıma kapasiteli üretilebilir.

3.2.1.1. Sol-Gel Yöntemi

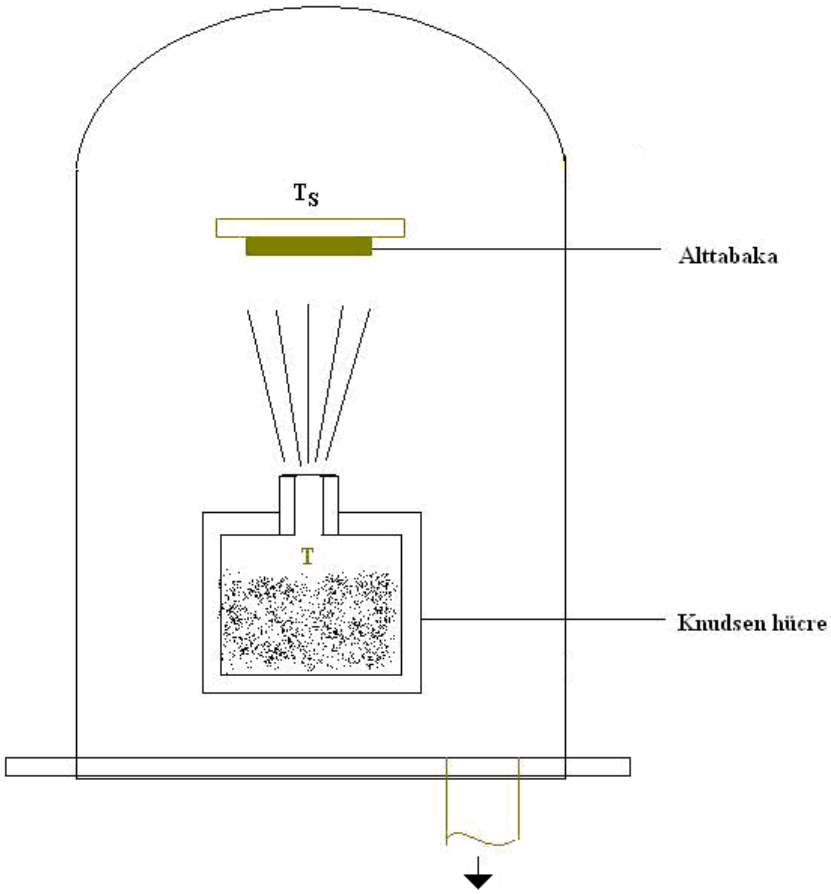
Başlangıç tozlarını elde etmede diğer bir yöntem sol-gel tekniğidir. Sol-gel tekniği, moleküler düzeyde başlangıç maddelerini karıştırmak ve 0.01-1 *mm* parçacık boyutunda ve homojen bir yapıda üretmenin mümkün olmasından dolayı, geleneksel katıhal metoduna göre üstündür. Toz hazırlanışı birkaç safhayı kapsar. Başlangıçta nitratlar veya asetatlar (bizmut nitrat, stronsiyum ve kalsiyum asetat gibi) 2-10 *saat* birlikte karıştırılırlar sonra viskoz sol elde etmek için 60-120 ^oC'de ısıl işleve tabii tutulur ve sonra sol 90-150 ^oC'de ısıtılır ve iyi jel üretmek için oda sıcaklığına yavaşça soğutulur.

Bunun sonucu olarak, iyi reaksiyona girmiş, istenilen boyutta parçacık üretimi elde edilebilir. 10 *dk* - 5 *saat* için 250 - 500 ^oC'de hava ortamında ısıl işlem yapılarak kalan suyu ve üretimden gelen amonyak ve nitrat gruplarını elimine edilir. 15 *saat* için (750 - 840 ^oC'de BSCCO için) düşük sıcaklık işlevine ek olarak 10 - 120 *saat* için 840 - 860 ^oC'de bileşime bağlı olarak ısıl işlev HT_c fazını kolayca üretebilir. Kısa ateşleme, homojenlik ve iyi yapı bu tekniğin avantajlarıdır. Bu teknikle istenilen boyut ve şekilde süperiletken madde üretmek mümkündür **[55].**

3.2.1.2. Buharlaştırma Yöntemleri

a.) Vakum Buharlaştırma Yöntemi

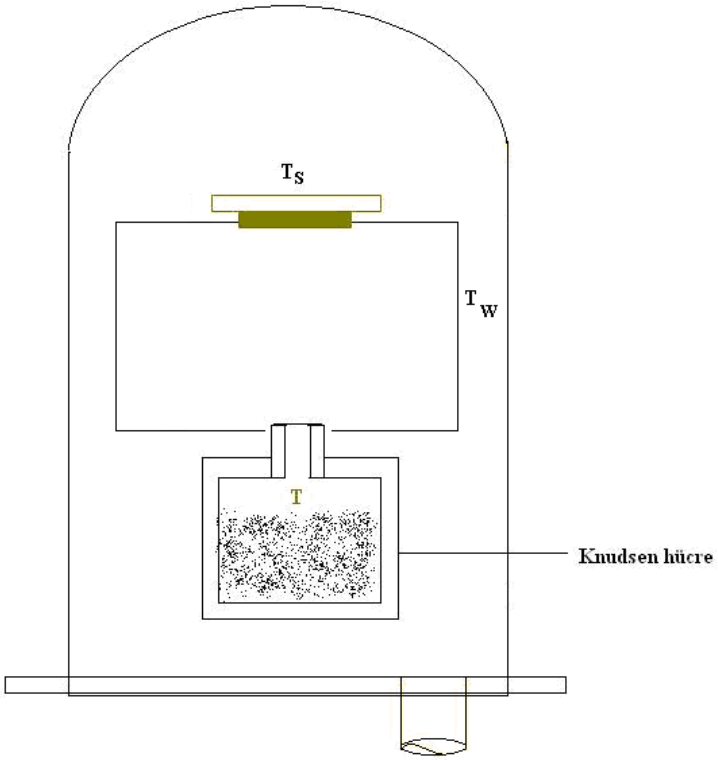
Bir malzemenin buharlaşabilmesi için o malzemenin gerekli buhar basıncını oluşturacak yeterlilikteki yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılması gerekir. Bu yöntemde değişik buharlaştırma kaynakları kullanılır. Çökeltilecek numuneler bu kaynaklarda buharlaştırılarak alt tabaka üzerine gönderilir.



Şekil 3.1. Bir Knudsen hücre kaynağının kullanıldığı vakum buharlaştırma düzeneğinin şematik gösterimi

b.) Sıcak Duvar Buharlaştırma

Alt tabakaya olan atom akışını arttırmak ve çökeltmeyi ısısal bir dengede tutmak amacıyla vakum odası içerisinde, buhar akış bölgesini çevreleyen sıcak duvarlar (450 - 600 ^{o}C) konulabilir.

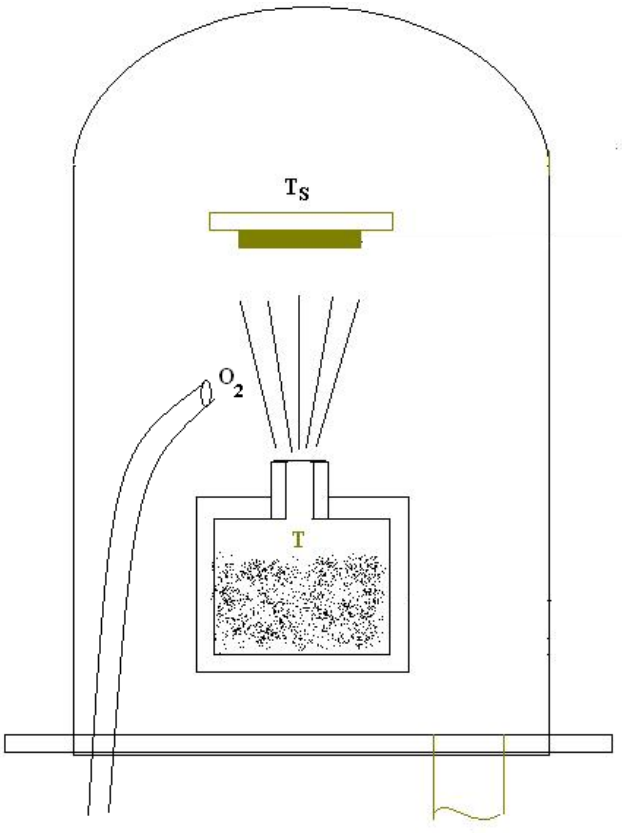


Şekil 3.2. Sıcak – duvar buharlaştırma sistemi. T_W sıcaklığındaki duvarlar buharlaştırma bölgesini çevrelemiştir.

Bu sistemin üstünlüğü malzeme israfının önlenmesi ve tanecik büyüklüğünün arttırılmasıdır.

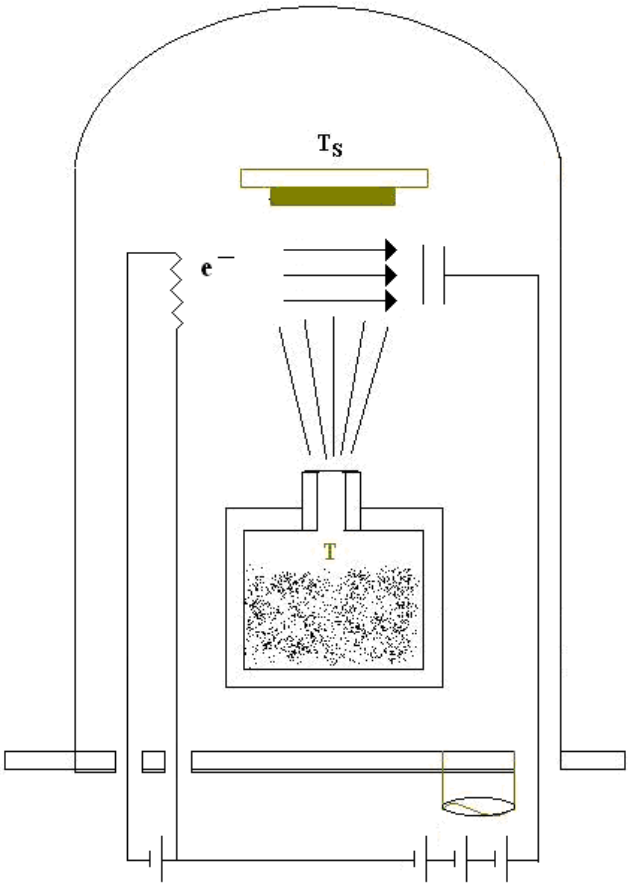
c.) Reaktif Buharlaştırma

Bu yöntemde çökeltilecek bileşiğin elementlerinden birisi gaz ortamının bir parçası olacak şekilde ayarlanır. Yöntemde farklı numunelerin buharları arasından kaynaktan alt tabakaya giderlerken veya alt tabaka üzerinde, kimyasal bir reaksiyon oluşturulur. Bu buhar numunelerinden birisi gaz ortamı olarak seçilir ve bu ortamdan geçirilen diğer elementin buhar numunesi, bu ortam ile kimyasal bir reaksiyona girerek istenilen bileşik veya alaşım oluşturulur ve çökeltilir. Bu yöntemle bileşik ve alaşımın ince film yapıları üretilebilmektedir.



Şekil 3.3. Vakum buharlaştırma sisteminde alt tabakada reaksiyon yardımıyla metal oksit oluşturmak için kısmi oksijen basıncını arttırma sistemi

Bu yöntemi daha etkili hale getirmek amacıyla buhar, numuneleri daha fazla reaktif bir duruma getirilir. Bu düzenlemede alt tabakaya çarpan atomlara daha fazla enerji yüklemek ve kimyasal aktiviteyi arttırmak için bir plazma veya elektron demeti oluşturulur. Oda içerisinde numuneler üzerine gönderilen bu elektron demeti (e – beam) gaz halindeki numuneleri iyonlaştırarak daha aktif hale getirir. Bu yönteme '' *Aktifleştirilmiş reaktif buharlaştırma* ''denir.



Şekil 3.4. Vakum odasında numune buharı içinden elektron demeti geçirilmesi

3.2.1.3. Sputtering Teknikleri

Buhar numuneleri buharlaştırılacak malzeme yüzeyinin yüksek enerjili ve reaktif olmayan iyonlar ile bombardımanı sonucu, atom veya moleküllerin fırlatılmasıyla elde edilir. Sputtering olarak adlandırılan bu fırlatma işlemi yüzeye çarpan iyonlar ile hedef malzeme yüzeyinin atomları arasında momentum aktarımının bir sonucudur. Fırlatılan atomlar, bir alt tabaka üzerinde yoğunlaştırılarak istenilen ince film yapı oluşturulur. Fazla enerji gerektirmesine rağmen sputtering işlemi, herhangi birçok bileşenli malzemeden yapışıcı film çökeltilmesinde en yararlı yöntemdir. Katod geometrisine ve aktarım şekline bağlı olarak değişik tipte sputtering teknikleri geliştirilmiştir.

a.) Glow Boşalma Sputtering

İyon oluşturulmasında kullanılan en basit düzenekte yaklaşık 10^{-2} *Torr*'luk bir gaz (genellikle Ar gazı) basıncı içerisinde, birbirinden 5 *cm* uzaklıktaki bir anot ile bir katod arasına 1–3 *KV*'luk bir gerilim uygulanarak normal bir boşalma oluşturulur. Uygulanan gerilimin önemli ölçüde düştüğü karanlık katod uzaklığı *d*, gaz basıncı ile ters orantılıdır. En yaygın şekilde kullanılan aşındırma gazı Ar'dur. Film çökeltme için en uygun basınçlar 25-75 *mTorr* arasındadır. Gaz atomları ile olan çarpışmalardan dolayı, fırlatılan atomlar, alt tabakaya gelişigüzel yön ve enerjilerde ulaşırlar. Fırlatılan atomların bu aktarımının difüzyon karakterde oluşu, tamamen katod çizgisinde yer almayabilecek bir çökelme olayına yol açar. Basit bir analizle, en uygun çökeltme koşulları altında, katod - anot uzaklığı, karanlık katod uzaklığının iki katı olması durumunda, çökeltinin düzgünlüğün hedef malzeme alanının yarısına kadar ulaşılabileceği anlaşılmaktadır.

En yaygın şekilde kullanılan paralel düzlem diod şekilleniminden başka, özel uygulamalar için, tel, silindirik ve konkav katod tipleri de geliştirilmiştir. Bunun yanında, çok bileşenli veya çok tabakalı yapılar için, bir dizi şeklindeki püskürtme

işlemlerinde, birden fazla katod kullanılabilir. Çökeltilen filmin nötr veya negatif yüklü Ar atomları ile, ortamdaki diğer reaktif gaz atomları ve elektronlar ile bombardımanı, film üzerinde önemli ölçüde safsızlık ve gaz toplanmasına yol açar.

Boşalma düzeneği içerisinde basıncın düşürülmesi film üzerinde yakalanan gaz içeriğinin azaltılmasında yararlıdır. Ar atomlarının elektronlar tarafından iyonlaştırılma olasılığı, bir magnetik alan kullanılarak arttırılır. Bu yöntemde, 10^{-4} *Torr'* luk basınlarda, 1-10 A^o/s'lik çökeltme hızları elde edilmiştir.

b.) Magnetron Sputtering

Birbirine dik elektrik ve magnetik alanların uygulanması durumunda düzenek, magnetron sputtering sistemi olarak adlandırılır. Düzlemsel bir katod sisteminde paralel olarak bir magnetik alan uygulanır ve elektron hareketi katod yakınlarında sınırlı tutulur. Dolayısıyla filmin elektronlar tarafından bombardımanı önlenerek iyonlaşma verimi arttırılır.

c.) İyon Demet Sputtering

Bir iyon demet kaynağı kullanılarak, kontrollü yüksek vakum koşulları altında, aşındırma ve çökeltme işlemi gerçekleştirilebilir. Birincil iyon demet çökeltme işleminde gerekli malzemenin iyonları oluşturularak, bir yüzey üzerine toplanır ve ince film tabakası üretilir. İkincil iyon demet çökeltme işleminde vakum içerisindeki bir hedef malzemeden numuneleri fırlatmak ve fırlatılan numuneleri bir alt tabaka üzerinde biriktirmek için, bir demet kaynağından yayılan Ar iyonları kullanılır.

d.) İyon kaplama (ion plating)

Katod olarak seçilen bir alt tabaka üzerine malzemenin ısısal buharlaştırılması ve aynı zamanda, bir boşalmadan veya iyon kaynağından pozitif iyonlarla (örneğin Ar^{+}) bombardıman edilmesi ''*iyon kaplama*'' olarak adlandırılır. Bombardıman işlemi, filmin dayanıklı olmasını sağlar.

e.) Reaktif Sputtering

İyonik numunelerin yüksek kimyasal reaktifliği ve kararlı moleküllerin atomik formda oluşu ince film karbit, nitrit, oksit, hidrit, sülfit, arsenit ve fosfat tabakaların elde edilmesinde etkin şekilde kullanılan bir özelliktir.

3.2.1.4. Kimyasal Buhar Çökeltme (Deposition)

Kimyasal buhar çökeltme yöntemi temelde alt tabakanın bir veya birkaç buharlaştırılmış bileşik veya reaktif gaza maruz bırakılması yöntemidir. Bu gaz veya bileşiklerden bazısı veya tümü çökeltilmesi istenen malzemenin elemanlarını içerir. Alt tabaka yüzeyinde veya yakınında kimyasal bir reaksiyon oluşturularak istenen malzeme, katı fazda bir reaksiyon ürünü olarak elde edilir. Daha sonra bu malzeme alt tabaka üzerine yoğunlaştırılır. Oluşturulan kimyasal reaksiyonu hızlandırmak mümkündür. Bunun için ısı uygulaması, bir elektrik alanı veya bir elektrik arkının oluşturulması, alt tabaka yüzeyinin elektronlarla veya x-ışınları ile bombardımanı gibi değişik yöntemler söz konusudur. Fakat çökeltilen malzeme tabakasının morfolojisi, oluşturulan kimyasal reaksiyonun doğasına ve reaksiyonu hızlandırma yöntemlerine kuvvetlice bağlıdır. Kimyasal buhar çökeltme yönteminin en önemli üstünlükleri şu şekilde özetlenebilir:

a) Genel olarak, hiçbir vakum veya pompalama işlemi gerekli olmadığından, film hazırlama düzeneği oldukça basittir. Aynı düzenek birçok kez kullanılabilir.
b) Yöntemle, yüksek çökeltme hızları elde edilebilmektedir.
c) Bileşikleri çökeltmek ve bunların stokiyometrilerini kolayca kontrol etmek mümkündür.
d) Çökeltilecek malzemeyi, istenilen oranlarda safsızlıklarla katkılamak daha basittir.
e) Çok bileşenli alaşımların çökeltilmesi mümkündür.
f) Vakum buharlaştırmaya kıyasla daha düşük sıcaklıklarda, yansıtıcı malzemeler çökeltilebilmektedir.
g) Oldukça saf ve düşük safsızlık içerikli epitaxial tabakalar büyütülebilmektedir.
h) Karmaşık şekil ve geometrilere sahip cisimlerin kaplamaları yapılabilmektedir.

Bu tekniklerin üretimde maksimum performansı sağlamak için gerekli olan yüksek kaliteli epitaxial filmleri üretmeye yeterli olduğu görünür. Genel olarak 200 A^o – 3 *mm* kalınlığında istenilen filmler yüksek geçiş sıcaklığına sahip ve yeterli derecede yüksek kritik akımı taşıma kapasiteli üretilebilir.

3.2.2. Kalın Filmler

Kısa, sıkıca aralıklı çizgiler, alet bağlantıları, akım taşıyıcıları ve bazı diğer elektronik aletlerin yapımı nispeten kalın film gerektirirler. İnce filme karşılık olarak kalın film teknolojisi daha geniş çaplı avantajlar önerir. Düşük fiyatlı üretim, kısa zaman ve basit gelişme, düşük eğitim ve aletler bunların arasındadır. Süperiletken kalın filmlerini üreten birçok grup vardır. Kalın film HT_c süperiletkenleri screen printing, elektrophoresis deposition, dip-coating, spin-on yöntemi, spray pyrolysis,

painting ve tape-casting gibi birçok sayıda depozisyon tekniği ile başarılı bir biçimde hazırlanabilir.

3.2.2.1. Elektroçökeltme Yöntemi

Bir elektrolit içerisinden elektrik akımının geçmesi ile kimyasal değişikliklerin ortaya çıkmasına elektroliz olayı adı verilmektedir. Herhangi bir malzemenin bir elektrot üzerine elektroliz yardımıyla çökeltilmesi işlemi ise elektroçökeltme olarak adlandırılır. Bu yöntem düşük maliyetli olup endüstriyel üretimde yaygın olarak kullanılabilmektedir.

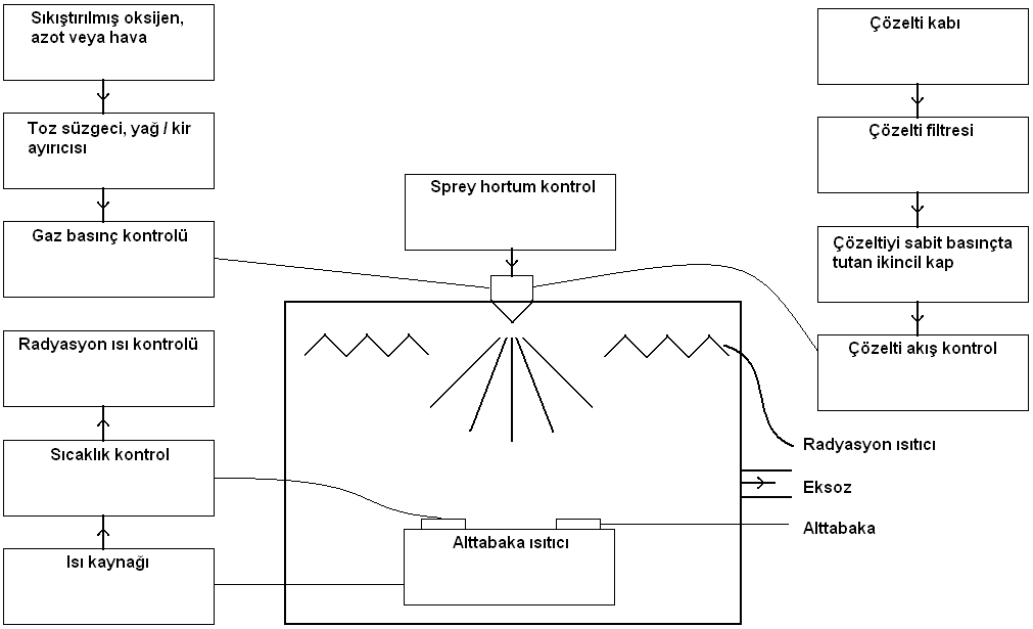
3.2.2.2. Elektrophoresis Yöntemi

Bu yöntemde, bir sıvı ortam içerisinde asılı duran elektriksel olarak yüklü parçacıklar, bir elektrot üzerine çökeltilir. Bu şekilde çökeltilen filmler, genellikle yapışık olmadığından sıkı, sağlam ve mekanik olarak daha güçlü yüzey kaplamaları oluşturmak için ikinci bir çökeltme işlemi gerekir. Bu ikincil işlem genellikle basınçla sıkıştırma, film içindeki parçacıkları sinterleme ve ısısal işlemlerden oluşur. Sıvı ortam içerisinde asılı duran koloidal parçacıklar ya daha büyük parçacıkların koloidal büyüklükler halinde (10 – 5000 A^o) parçalanması ile veya daha küçük parçacıkların (genellikle iyon veya moleküllerin) birleştirilerek daha büyük parçacıklar oluşturulması ile elde edilir. Sıvı ortam olarak (sulu çözeltiler) aseton veya metil- , etil- ve propilalkol gibi organik çözücüler kullanılır. Organik çözücü ortamlardan çökeltme için gerekli gerilim birkaç yüz volt mertebesinde, sulu ortamlarda çökeltme için gerekli gerilim ise 15 V civarındadır.

3.2.2.3. Spray Pyrolysis Yöntemi

Bu yöntem basit olarak, ince şekilde atomize edilmiş sulu çözeltinin, uygun bir sıcak alt tabakaya sprey edilmesi işlemidir. Şekil 3.5'te spray pyrolysis yöntemi için deneysel bir düzeneğin blok şeması görülmektedir. Sprey edilecek çözeltide bulunan kimyasal maddeler aşağıdaki koşulları sağlamalıdır.

a) Isısal çözülmede, çözelti içerisindeki kimyasal maddeler, aktif kimyasal reaksiyonlara girebilecek ve böylece istenen ince film malzemesini oluşturabilecek numunelere ve komplekslere sahip olmalıdır.
b) Taşıyıcı sıvıyı içeren çözeltideki diğer bileşenler, alt tabaka sıcaklığında kolayca buharlaşabilmelidir.



Şekil 3.5. Spray pyrolysis yöntemi için deneysel bir düzeneğin blok şeması

4. MATERYAL VE METOD

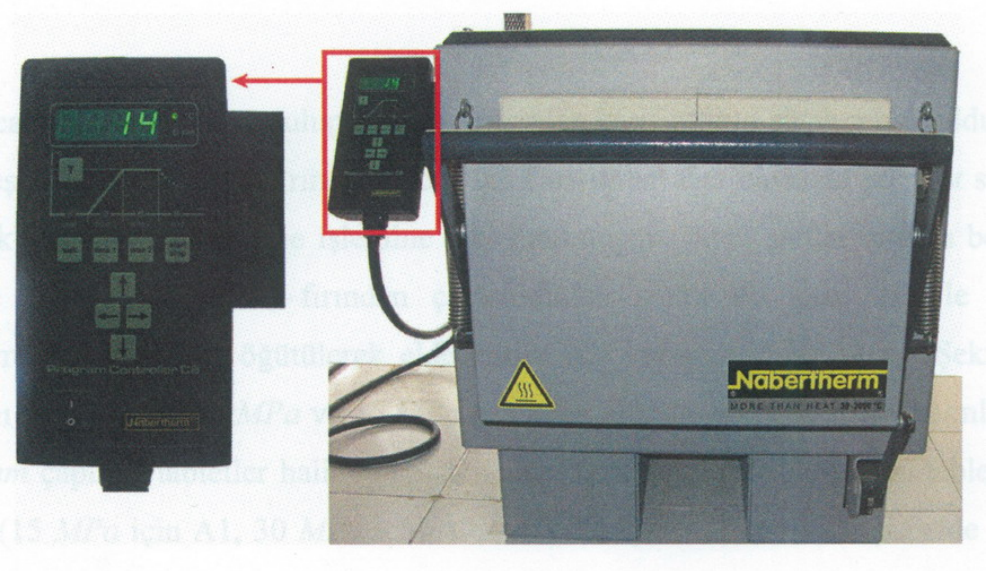
4.1. $YBa_2Cu_3O_7$ Süperiletken Numunelerin Hazırlanması

Oksit süperiletkenler, seramiklerin hazırlanmasında kullanılan yöntemlerin tümüyle üretilebilir. Bunun için en basit yöntem, uygun oranlarda saf oksitleri karıştırarak 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 gelmektedir. Bu yüzden numunenin tercihen, yaklaşık olarak 600 ^oC'de hava veya oksijen ortamında belirli bir süre bekletilip yavaşça soğutulmak suretiyle oksijen yerleri doldurulur ve numuneye süperiletkenlik özelliği kazandırılır. Daha muntazam bir numune sol – gel çökelmesiyle veya püskürterek kurutmakla elde edilmiş toz karışımlardan 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. 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 stokiyometrisi, 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.

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 tozlarından katıhal tepkime yöntemiyle başlangıç karışımı hazırlanmıştır.

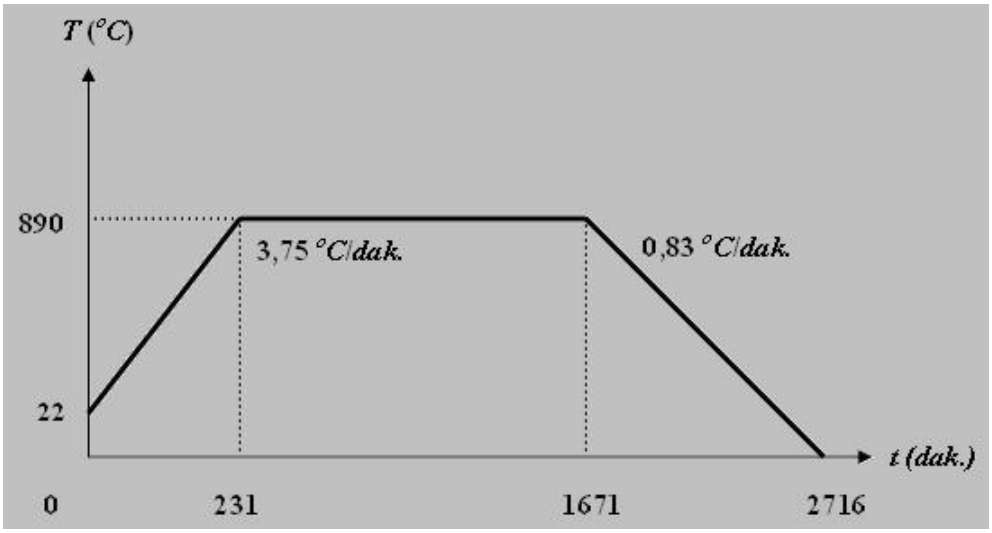
$$0.5\,(Y_2O_3) + 2(\,BaCO_3) + 3(\,CuO) \;\Rightarrow\; YBa_2Cu_3O_{6,5} + 2CO_2 \qquad (4.1)$$

Karıştırıldıktan sonra gri bir renk aldığı gözlenen toz karışımlar, birinci kalsinasyon işlemi için bir alümina (Al_2O_3) pota içinde, oda sıcaklığındaki C5 kontrol üniteli N 11/R Nabertherm marka kül fırına konulmuştur (Şekil 4.1).



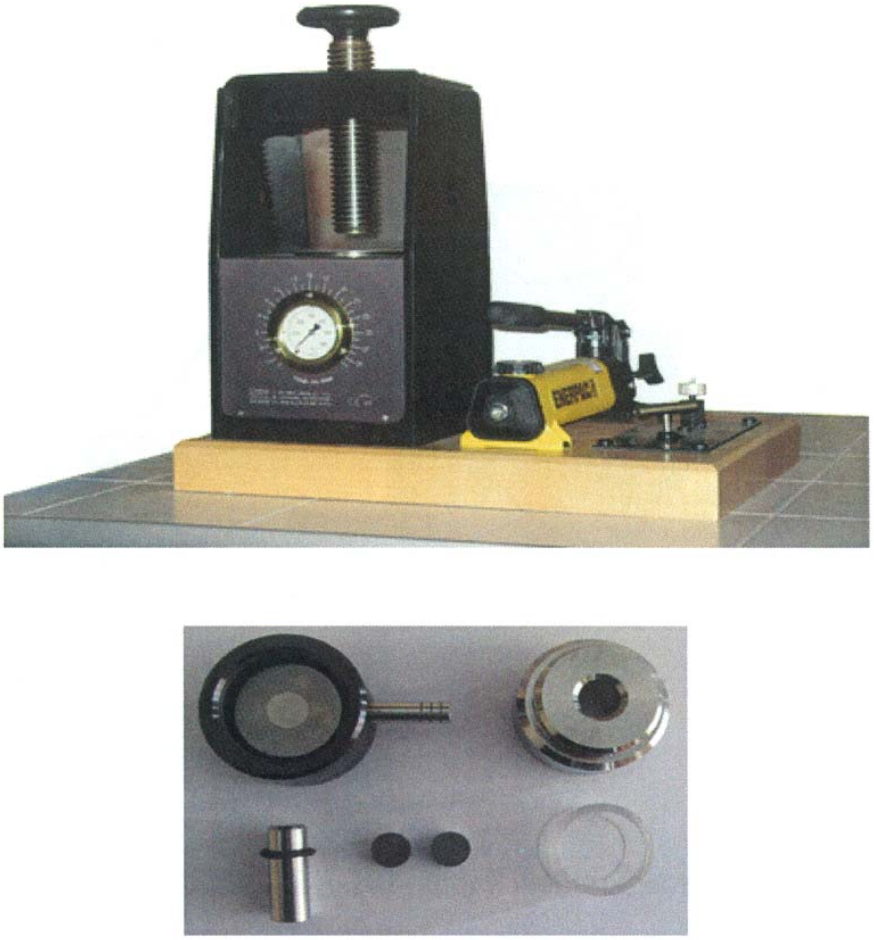
Şekil 4.1. C5 kontrol üniteli N 11/R Nabertherm marka kül fırını ve kontrol paneli

Fırın oda sıcaklığından itibaren 890 ^oC'ye 3.75 $^oC/dakika$ hızla ısıtılmıştır. Fırın, bu sıcaklıkta 24 *saat* süreyle bekletilmiştir. Daha sonra oda sıcaklığına kadar 0.83 $^oC/dakika$ hızla soğutulmuştur (Şekil 4.2).



Şekil 4.2. Kalsinasyon işleminde sıcaklık- zaman grafiği

Oda sıcaklığına kadar soğutulup fırından çıkarılan karışımların siyah renkli olduğu ve külçeleştiği gözlenmiştir. Fırından çıkarılan karışımlar agat havanda iki *saat* süreyle ezilerek (pulversing) öğütme işlemine tabi tutulmuştur. Aynı şartlar altında beş kez kalsine edilen karışımlar, fırından çıkarıldıktan sonra iki *saat* süreyle tekrar öğütülmüştür. Son kez öğütülerek elde edilen toz karışımlar, bir pres (Şekil 4.3) yardımı ile 15 *MPa*, 30 *MPa* ve 45 *MPa* basınçlar altında yaklaşık 2 *mm* kalınlığında ve 9 *mm* çapında tabletler halinde preslenmiştir. Saf YBCO için elde edilen tabletler A serisi, (15 *MPa* için A1, 30 *MPa* için A2, 45 *MPa* için A3), $Y_{0.9}Dy_{0.1}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ için elde edilen tabletler B serisi (15 *MPa* için B1, 30 *MPa* için B2, 45 *MPa* için B3) ve $Y_{0.5}Dy_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ için elde edilen tabletler C serisi (15 *MPa* için C1, 30 *MPa* için C2, 45 *MPa* için C3) olarak adlandırılmıştır (Tablo 4.1).



Şekil 4.3. Crystal Lab marka pres ve 9 *mm* çaplı KBr die seti

Tablo 4.1. Seri numunelerin basınç ve katkı miktarları

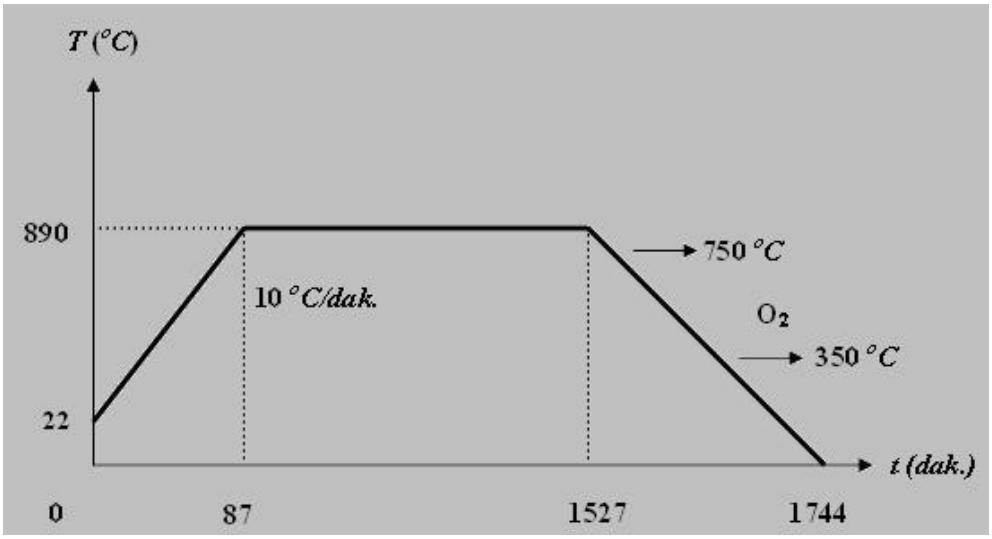
Seri	Alt Seriler	Basınç (*Mpa*)	Katkı miktarı (*x*)
A Serisi	A1	15	-
	A2	30	
	A3	45	
B Serisi	B1	15	0.1
	B2	30	
	B3	45	
C Serisi	C1	15	0.5
	C2	30	
	C3	45	

Tablet haline getirilen numuneler sinterlenmek üzere alümina potaya yerleştirilerek oda sıcaklığındaki CARBOLITE marka 201 model tüp fırına konulmuştur (Şekil 4.4).



Şekil 4.4. CARBOLITE marka 201 model tüp fırını ve Eurotherm-2132 modelli kontrol paneli

Fırının sıcaklığı 10 ^{o}C/*dakika* hızla 890 ^{o}C'ye kadar çıkarılmıştır. Tabletler, bu sıcaklıkta 24 *saat* bekletildikten sonra 4 ^{o}C/*dakika* hızla oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur. Soğutma işlemi esnasında tabletlere 750 ^{o}C ile 350 ^{o}C arasında oksijen verilmiştir (Şekil 4.5). Sinterleme işlemi sonunda tabletlerin siyah renklerini korudukları gözlenmiştir.



Şekil 4.5. Sinterleme işleminde sıcaklık-zaman grafiği

4.2. X-ışını Kırınım Ölçümleri

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

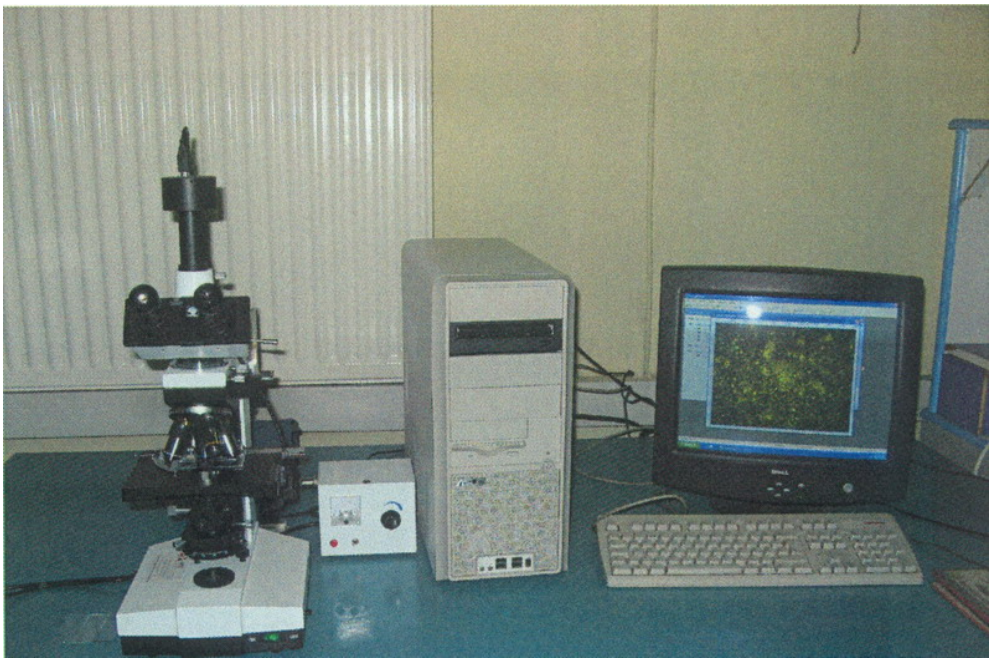
Üretilen $YBa_2Cu_3O_{6.5}$ numunelerinin x-ışını kırınım desenleri Rigaku D/Max-IIIC difraktometresinde ölçülmüştür (Şekil 4.6). Ölçümler esnasında difraktometredeki bakır hedefe 30 *KV*'luk gerilim ve 30 *mA*'lik akım uygulanarak elde edilen Cu K_α x-ışınları kullanılmıştır. Difraktometre, $10^o \leq 2\theta \leq 60^o$ aralığı için 2.4 ^{o}/*dakika* tarama hızına ve 0.1^o örnekleme aralığına sahiptir. Bu deneylerde *a, b, c* örgü parametreleri ± 0.004 A^o hassasiyetle ölçülmüştür.



Şekil 4.6. Rigaku D/Max-IIIC x-ışını difraktometresi

4.3. Optik Fotoğraf Analizleri

Numunelerin yüzey mikroyapıları, polarize ışıklı bir optik mikroskop kullanılarak resmedilmiştir. Bütün numuneler 10 μm ve 0.25 μm'lik elmas pastalar kullanılarak parlatılmıştır. Nikon ECLIPSE ME600 polarize optik mikroskopta (Şekil 4.7) 20X büyütme, 5X göz büyütmesi ve fotoğraf makinesinin (5.1) dijital büyütme özelliğinden faydalanılarak optik mikroyapı çekimleri yapılmıştır.



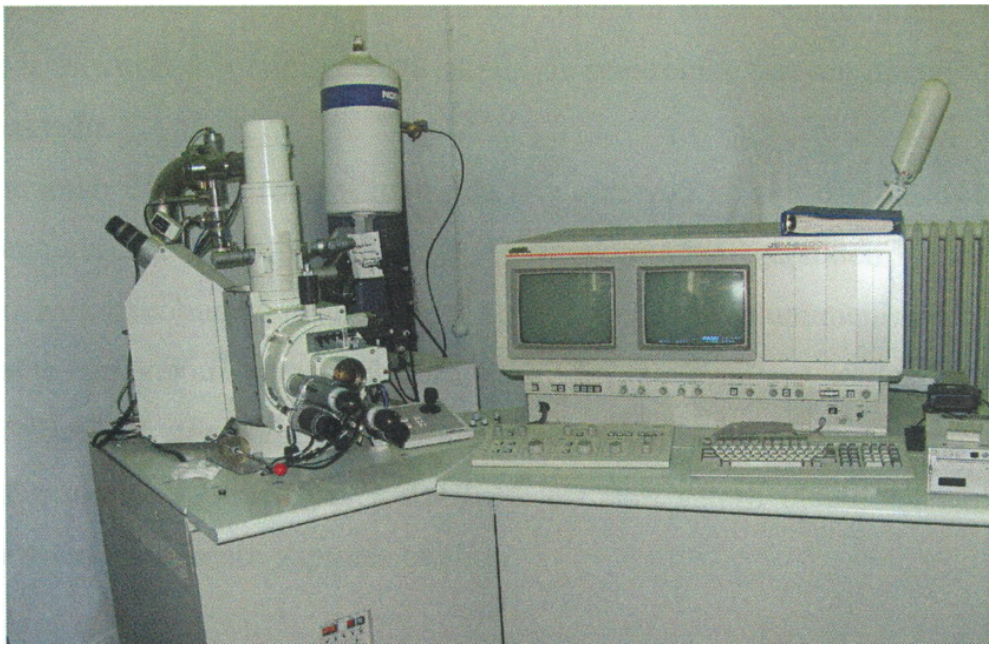
Şekil 4.7. Nikon ECLIPSE ME600 polarize optik mikroskop

Optik mikroskop çok küçük cisimlerin görüntülerinin bir mercek ya da ayna sistemiyle yansıtılması, kırılması ya da kırınıma uğrayan ışık dalgalarıyla yeniden oluşturulmasına dayanan bir mikroskoptur. Optik mikroskoplarda merceklerin odak uzaklıkları sabittir. Odaklama yapabilmek için incelenen cisim objektife yaklaştırılıp uzaklaştırılır.

Optik mikroskop ile numunedeki fazların özellikleri, dağılımları, tane sınırları, kayma bantları, gözenekler, kalıntı ve çatlaklar kolayca ayırt edilebilmektedir.

4.4. SEM Analizleri

Numunelerin tanecik büyüklükleri, tanecikler arası boşluklar, taneciklerin yönelimleri, tanecik sınırları gibi özellikleri, JEOL JSM-6400 marka tarama elektron mikroskobu kullanılarak elde edilen SEM görüntülerinin analizleri ile incelenmiştir (Şekil 4.8).



Şekil 4.8. Tarama elektron mikroskobu (SEM)

Tarama elektron mikroskobunda görüntü, yüksek gerilim ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir. Modern sistemlerde bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne verilmektedir.

Tarama elektron mikroskobu; optik kolon, numune hücresi ve görüntüleme sistemi olmak üzere üç temel kısımdan oluşmaktadır. Optik kolon kısmında; elektron demetinin kaynağı olan elektron tabancası, elektronları numuneye doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası, ince elektron demeti elde etmek için kondenser mercekleri, demeti numune üzerinde odaklamak için objektif merceği, bu merceğe bağlı çeşitli çapta apatürler ve elektron demetinin numune yüzeyini taraması için tarama bobinleri yer almaktadır. Mercek sistemleri elektromagnetik alan ile elektron demetini inceltmekte veya numune üzerine odaklamaktadır. Tüm optik kolon ve numune 10^{-4} *Pa* gibi bir vakumda tutulmaktadır. Görüntü sisteminde; elektron demeti ile numune girişimi sonucunda oluşan çeşitli

elektron ve ışımaları toplayan dedektörler, bunların sinyal çoğaltıcıları ve numune yüzeyinde elektron demetini görüntü ekranıyla senkronize tarayan magnetik bobinler bulunmaktadır.

Tarama elektron mikroskobunda sıvı olmayan ve sıvı özellik taşımayan her türlü numune incelenebilir. Hazırlık basamaklarından geçtikten sonra numune elektron mikroskobunda incelenmeye hazır hale gelir. Numunenin yapısına göre değişmekte olan vakum süresi beklenilmelidir, bu süre ortalama 30 *dakikadır*. Vakum süresi tamamlandıktan sonra numunenin yüzey şeklinin resmi alınabilir. Numunenin basit bir analizini yapmak için 3 *dakikalık* bir süre yeterli olabilmekle birlikte, bu süre tamamen numunenin yapısına bağlıdır.

5. DENEYSEL BULGULAR

5.1. Giriş

Bu bölümde hazırlanan numunelerin x-ışını kırınımı (XRD) desenleri, optik fotoğrafları, tarama elektron mikroskobu (SEM) fotoğraflarından elde edilen bulgular verilmiştir.

5.2. XRD Analizleri

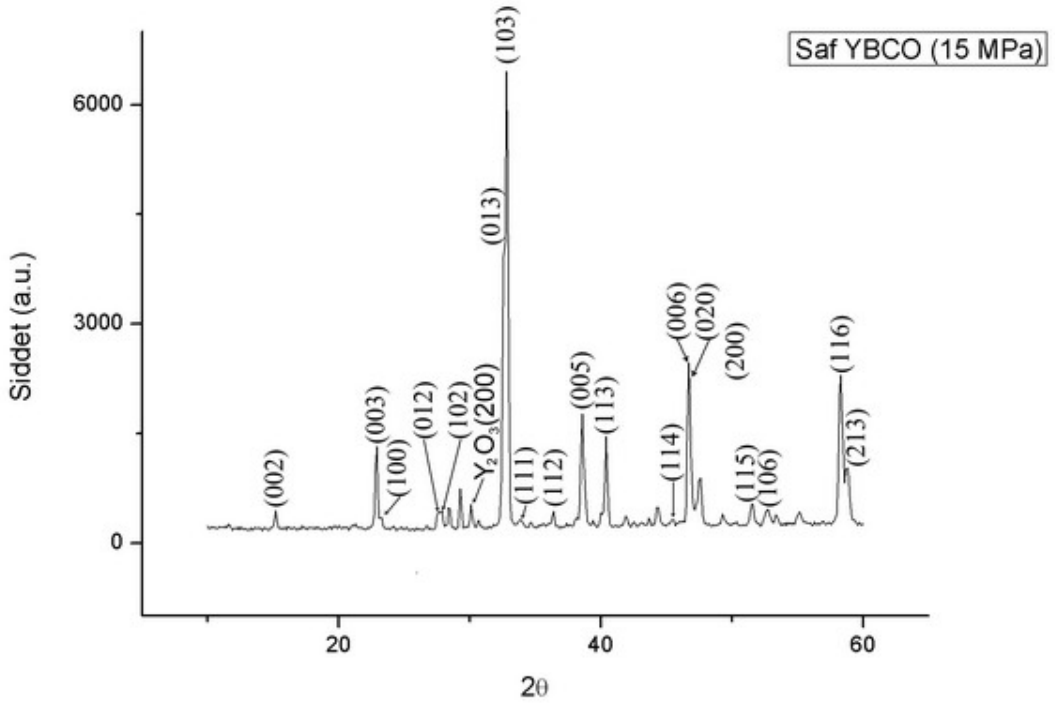
Katıhal tepkime yöntemiyle hazırlanan malzemelerin polikristal difraktometresinde elde edilen x-ışını kırınım desenleri, $10^o \leq 2\theta \leq 60^o$ aralığında alınmıştır.

15, 30, 45 *MPa* basınç altındaki saf YBCO için elde edilen x-ışını kırınım desenleri şekil 5.1-4'te gösterilmektedir. Bu basınçlardaki saf YBCO için elde edilen kırınım desenlerinde, (002), (003), (100), (012), Y_2O_3 (200), (013), (103), (111), (112), (005), (113), (114), (006), (020), (200), (115), (106), (116), (213) pikleri görülmüştür. 211 yarıiletken yapısına ait yalnızca 30.52^o'de (211) piki saf YBCO numunesinde çok küçük şiddette görülmüştür. Bu piklerin YBCO süperiletkeninden ileri geldiği ve süperiletkenin ortorombik yapısına uygun olduğu görülmüştür. Ayrıca x-ışını kırınım ölçümünde basınç değişimi ile birlikte (013) ve (103) piklerinin şiddetlerindeki değişim dışında belirgin bir fark görülmemiştir.

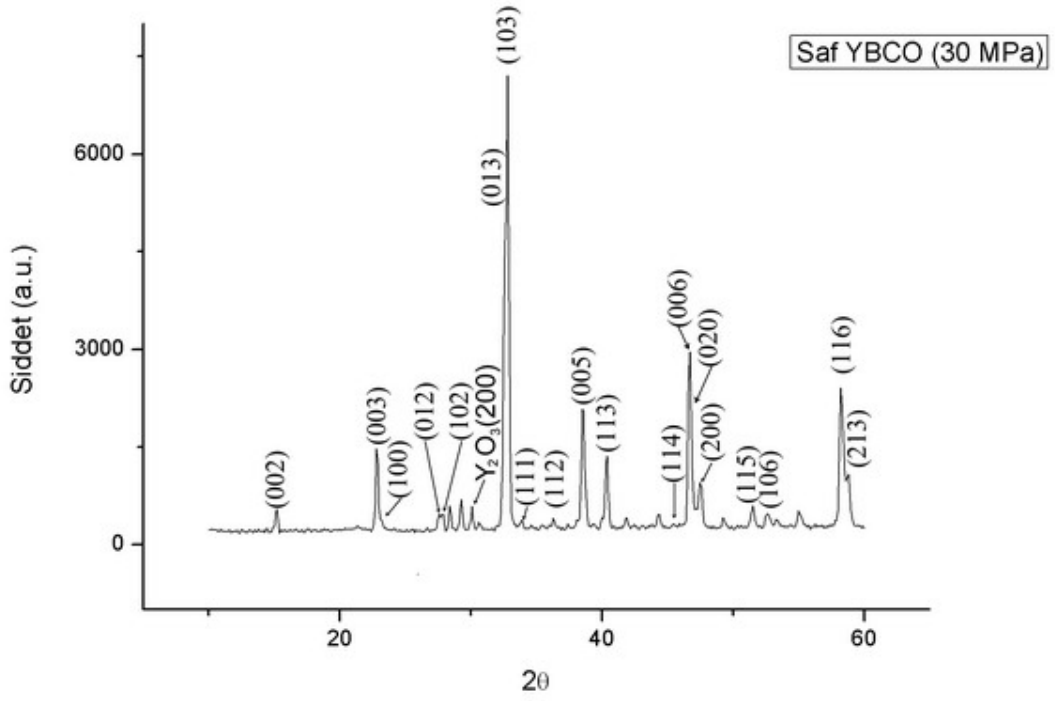
B ve C serileri için x-ışını kırınım desenleri şekil 5.5-6'da verilmiştir. A1-B1-C1 (15 *MPa*), A2-B2-C2 (30 *MPa*), A3-B3-C3 (45 *MPa*) numuneleri için x-ışını kırınım desenleri ise şekil 5.7, şekil 5.9 ve şekil 5.11'de gösterilmiştir.

Şekil 5.8, şekil 5.10 ve şekil 5.12'de A1-B1-C1 (15 *MPa*), A2-B2-C2 (30 *MPa*) ve A3-B3-C3 (45 *MPa*) numunelerine ait üç boyutlu x-ışını kırınım desenleri gösterilmiştir.

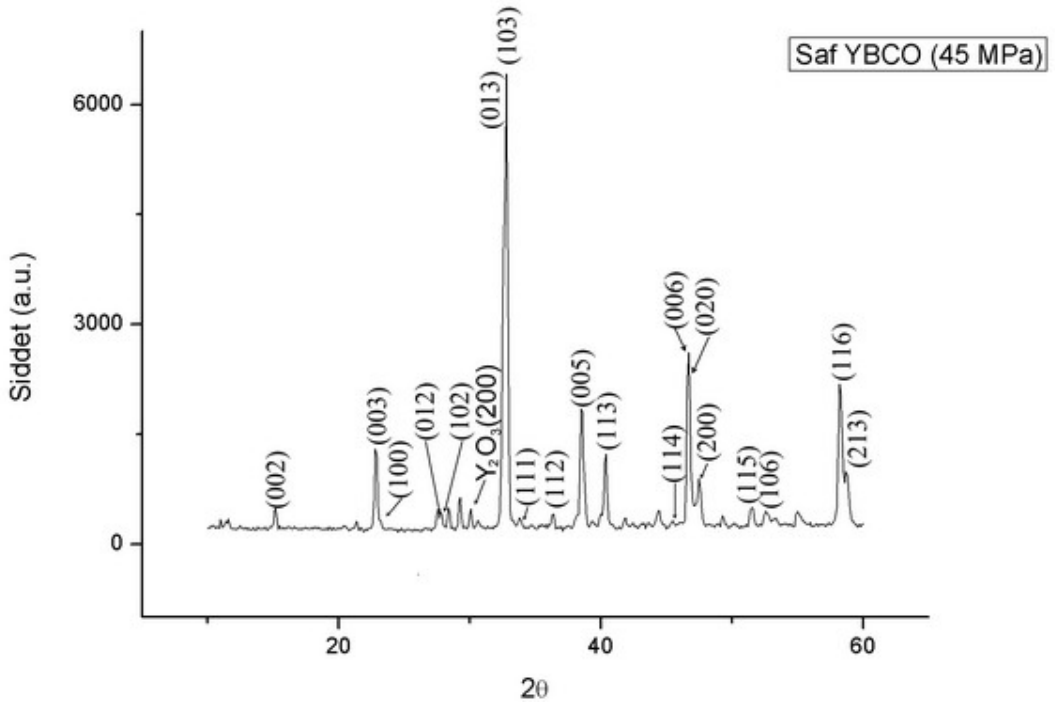
Elde edilen kırınım desenlerindeki ilgili düzlemelerin (*hkl*) Miller indisleri belirlenip indisler ve düzlemler arası mesafe kullanılarak örgü parametreleri *a,b,c* ve hacim *V* hesaplanmıştır. Elde edilen değerler tablo 5.1'de verilmiştir. Hesaplamalarda en küçük kareler metodu kullanılarak geliştirilen bilgisayar programından faydalanılmıştır. Saf YBCO (A serisi), $Y_{0.9}Dy_{0.1}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ (B serisi), $Y_{0.5}Dy_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ (C serisi) için hesaplanan *a*, *b*, *c* örgü parametrelerinin ve *V* hacim değerinin basınca göre değişimleri şekil 5.13-15'te verilmiştir. Tablo 5.1'den saf YBCO'ya ait örgü parametrelerinin basınç değişimiyle önemli miktarda değişmediği görülmektedir. B ve C serilerinde de basınç değişimi örgü parametrelerinde önemli bir değişmeye sebep olmamaktadır.



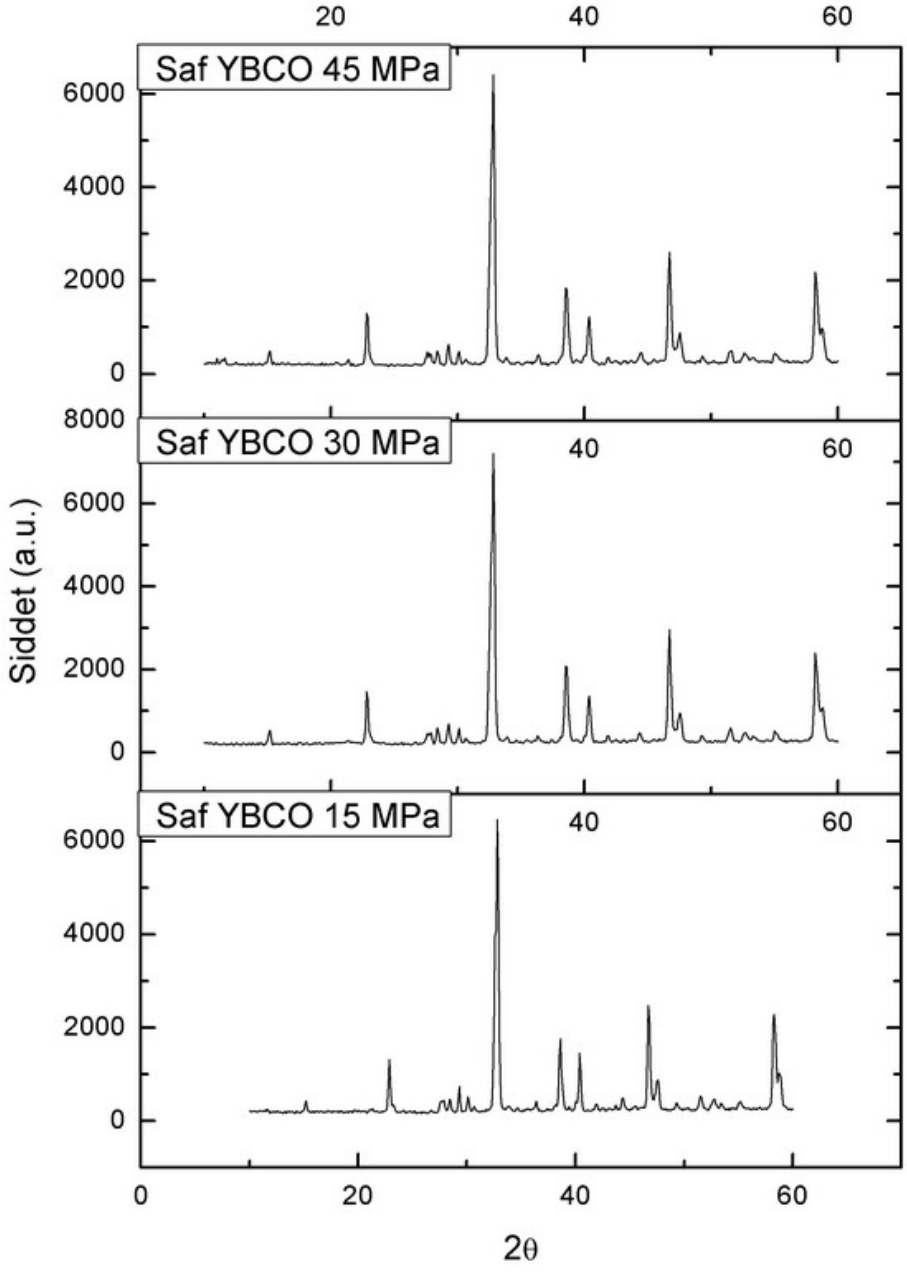
Şekil 5.1. 15 *MPa* basınç altındaki saf YBCO'ya ait x-ışını kırınım deseni



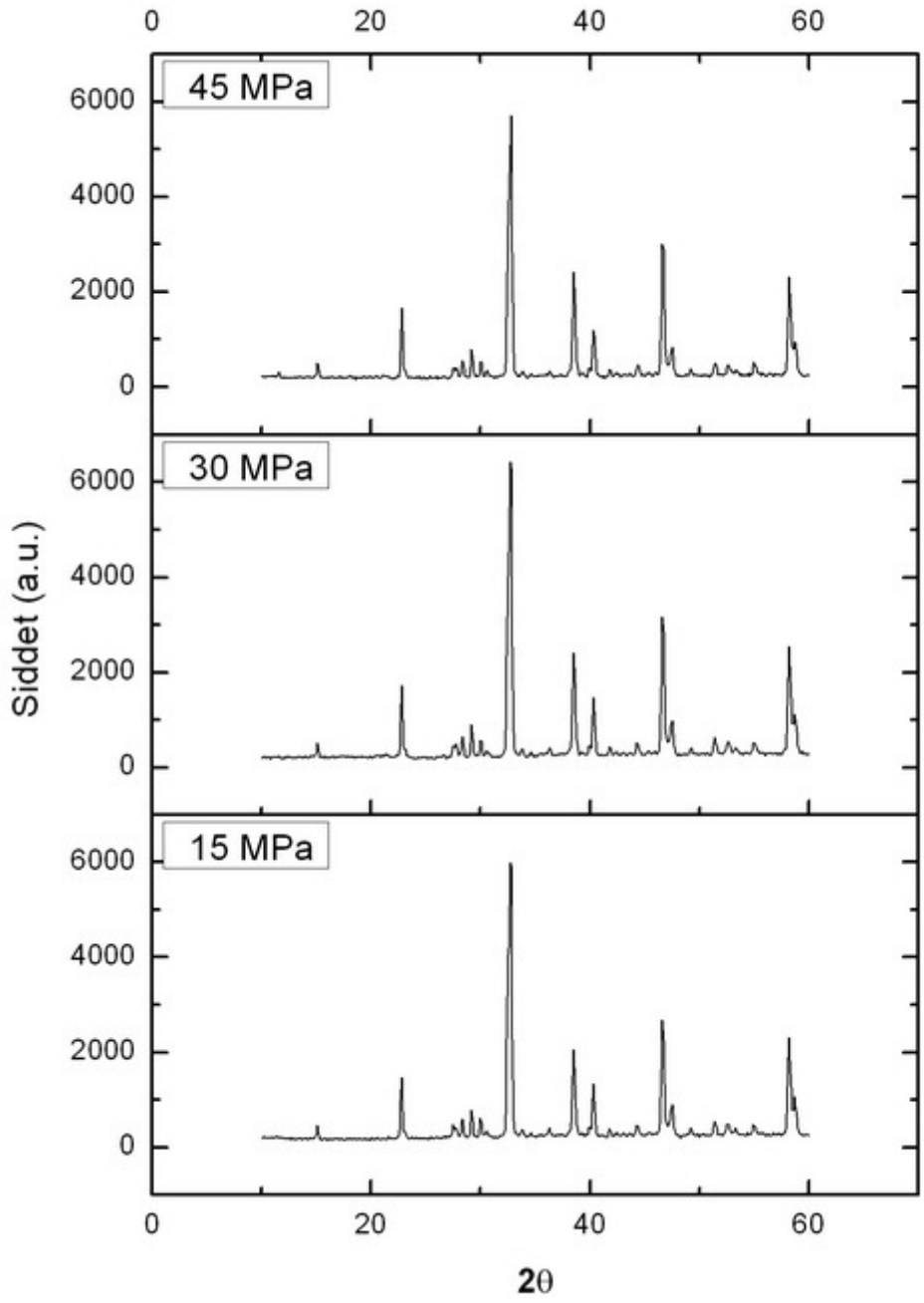
Şekil 5.2. 30 *MPa* basınç altındaki saf YBCO'ya ait x-ışını kırınım deseni



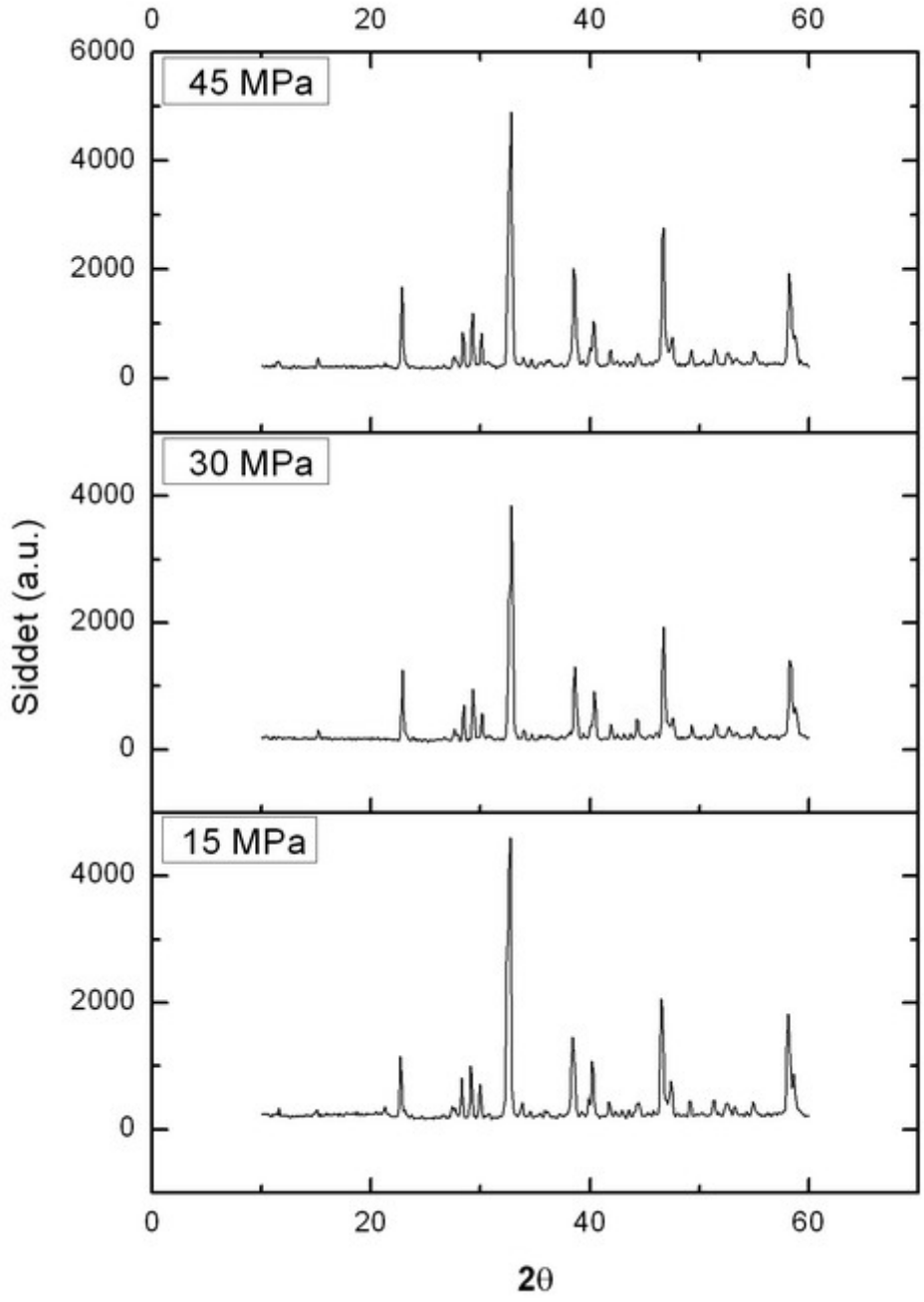
Şekil 5.3. 45 *MPa* basınç altındaki saf YBCO'ya ait x-ışını kırınım deseni



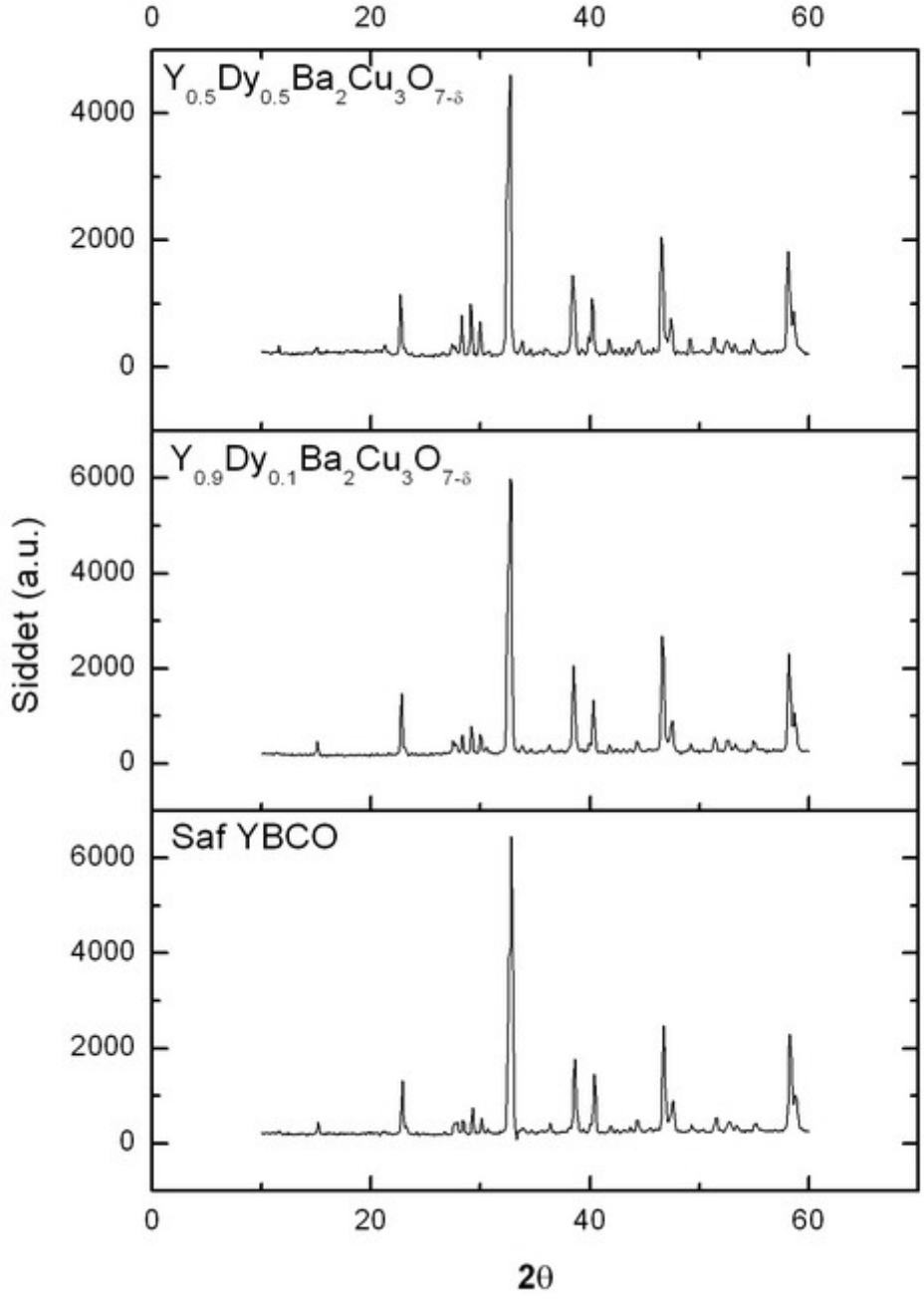
Şekil 5.4. 15, 30 ve 45 *MPa* basınç altındaki saf YBCO'ya ait x-ışını kırınım desenleri



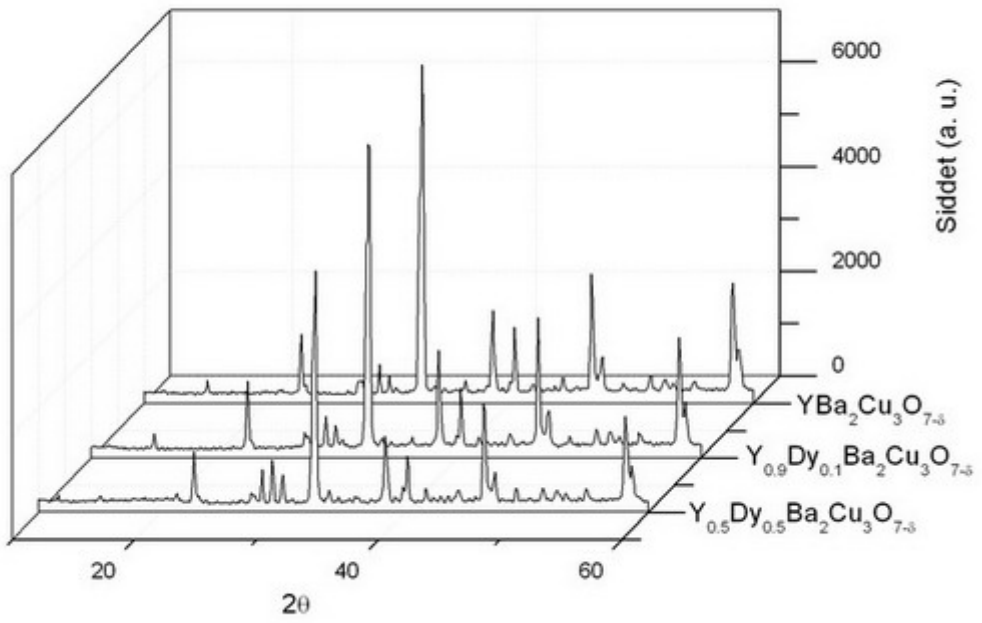
Şekil 5.5. 15, 30 ve 45 *MPa* basınç altındaki $Y_{0.9}Dy_{0.1}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$'ya ait x-ışını kırınım desenleri



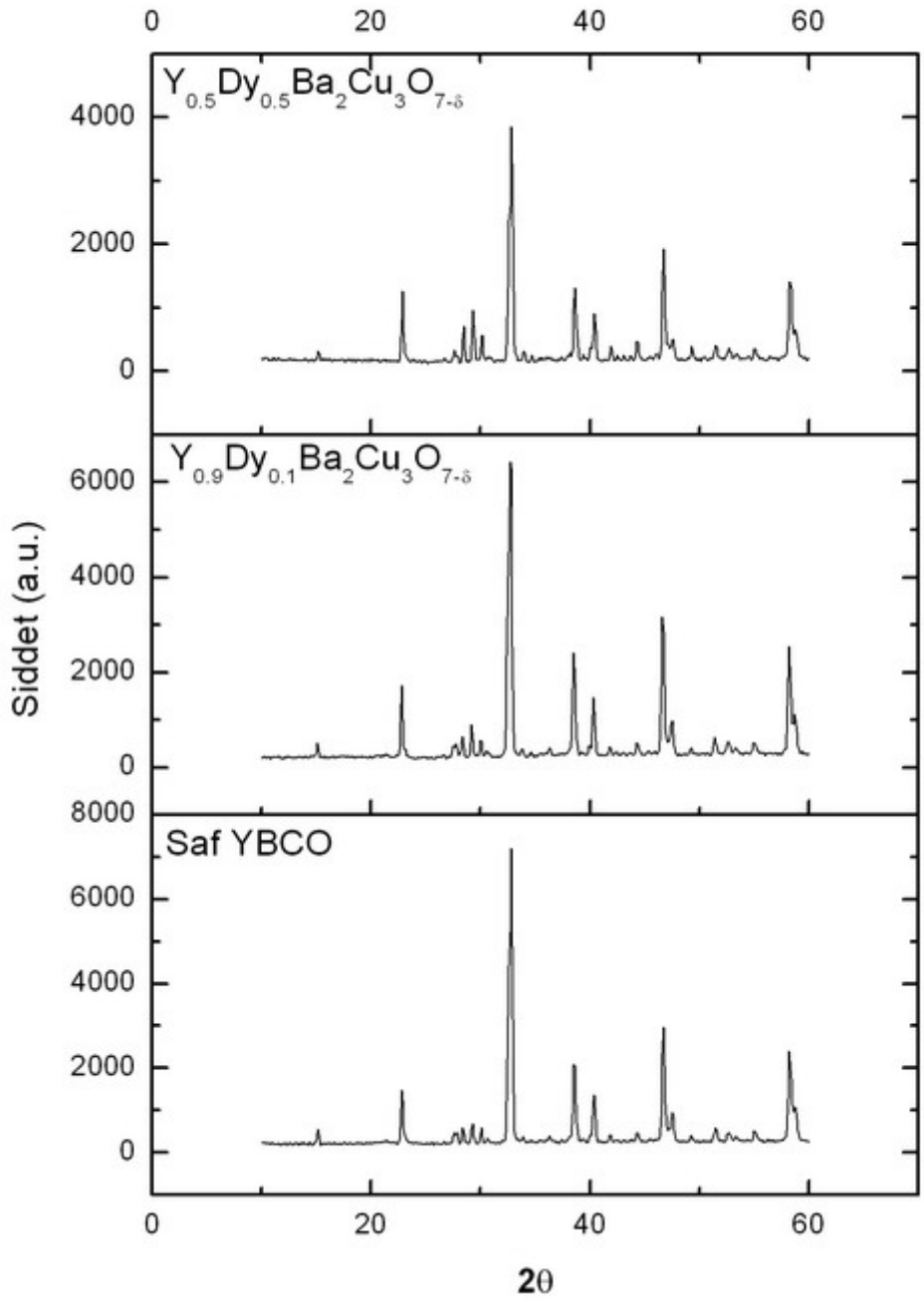
Şekil 5.6. 15, 30 ve 45 *MPa* basınç altındaki $Y_{0.5}Dy_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$'ya ait x-ışını kırınım desenleri



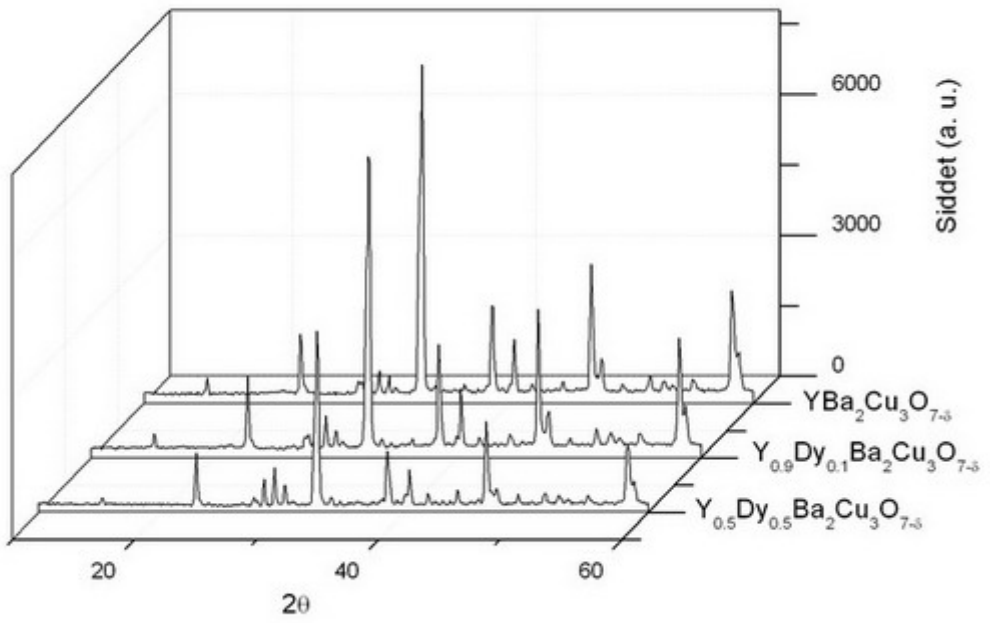
Şekil 5.7. 15 *MPa* basınç altındaki numunelere ait x-ışını kırınım desenleri



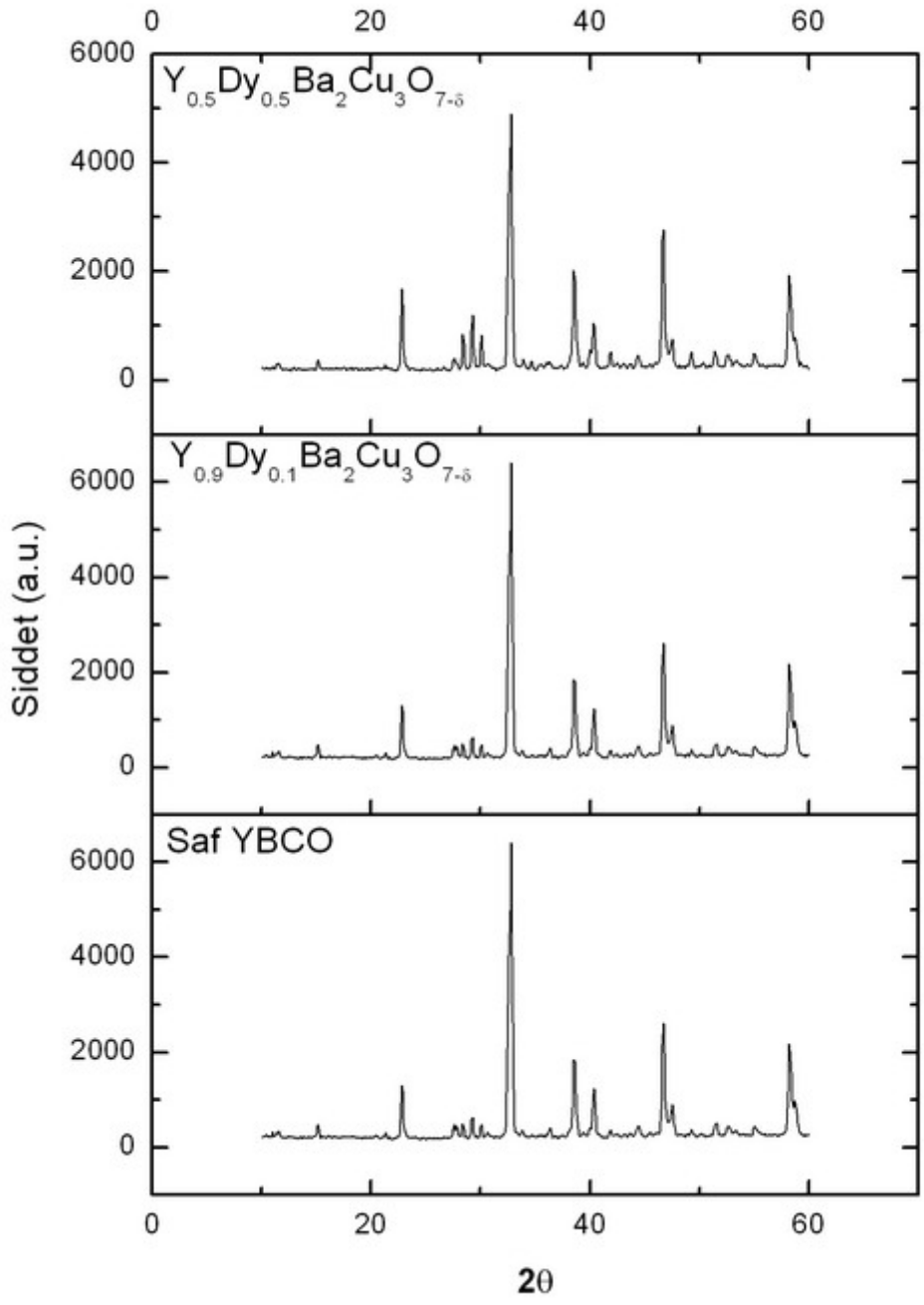
Şekil 5.8. 15 *MPa* basınç altındaki A1, B1 ve C1 numunelerine ait x-ışını kırınım desenlerinin üç boyutlu gösterimi



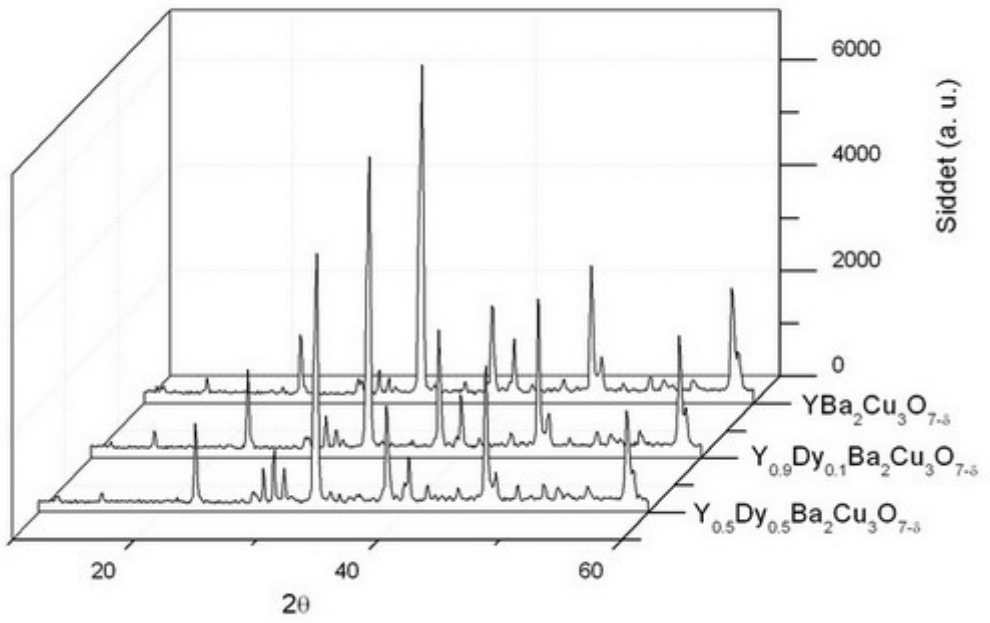
Şekil 5.9. 30 *MPa* basınç altındaki numunelere ait x-ışını kırınım desenleri



Şekil 5.10. 30 *MPa* basınç altındaki A2, B2 ve C2 numunelerine ait x-ışını kırınım desenlerinin üç boyutlu gösterimi



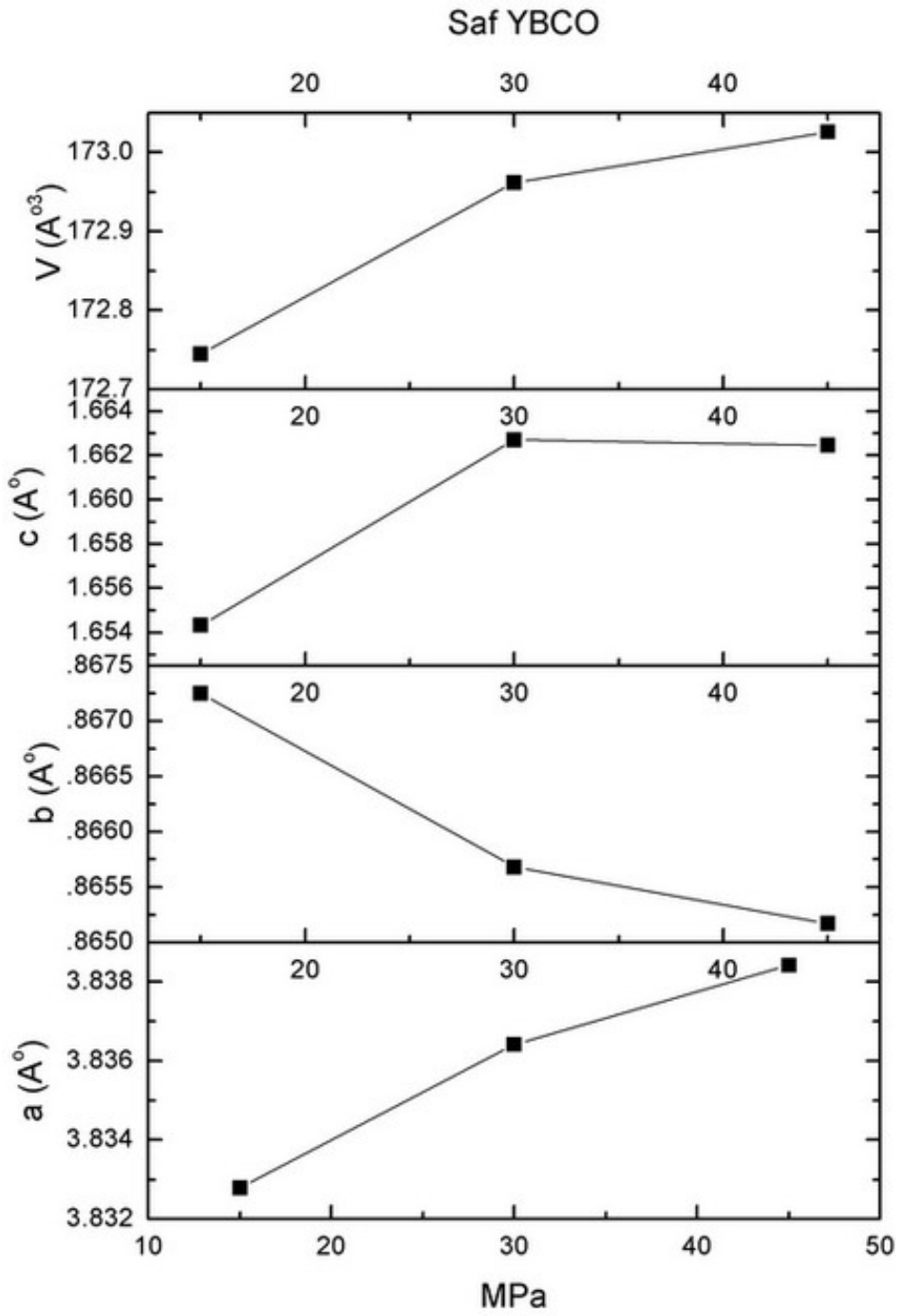
Şekil 5.11. 45 *MPa* basınç altındaki numunelere ait x-ışını kırınım desenleri



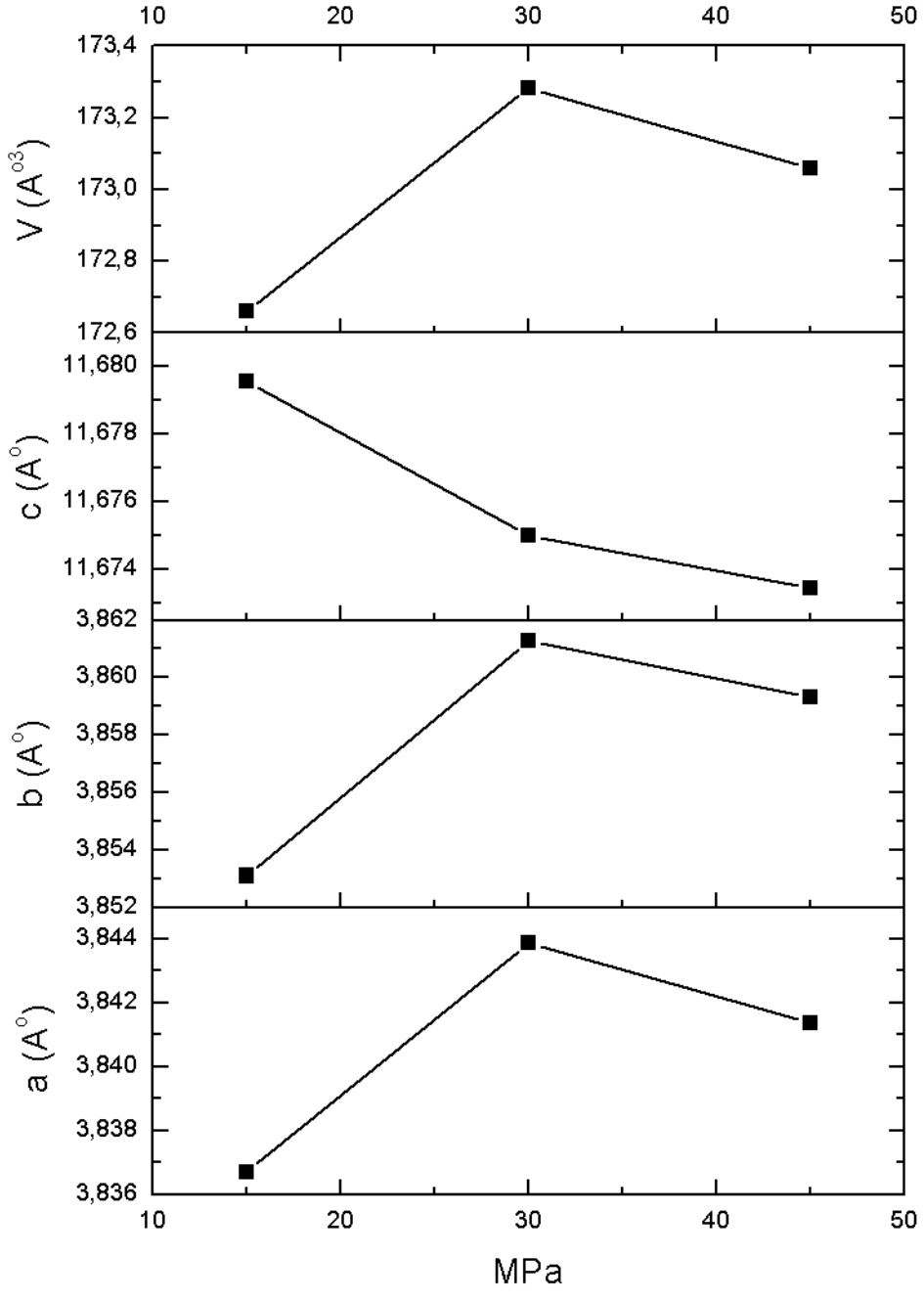
Şekil 5.12. 45 *MPa* basınç altındaki A3, B3 ve C3 numunelerine ait x-ışını kırınım desenlerinin üç boyutlu gösterimi

Tablo 5.1. Numunelerin *a, b, c* ve *V* değerleri

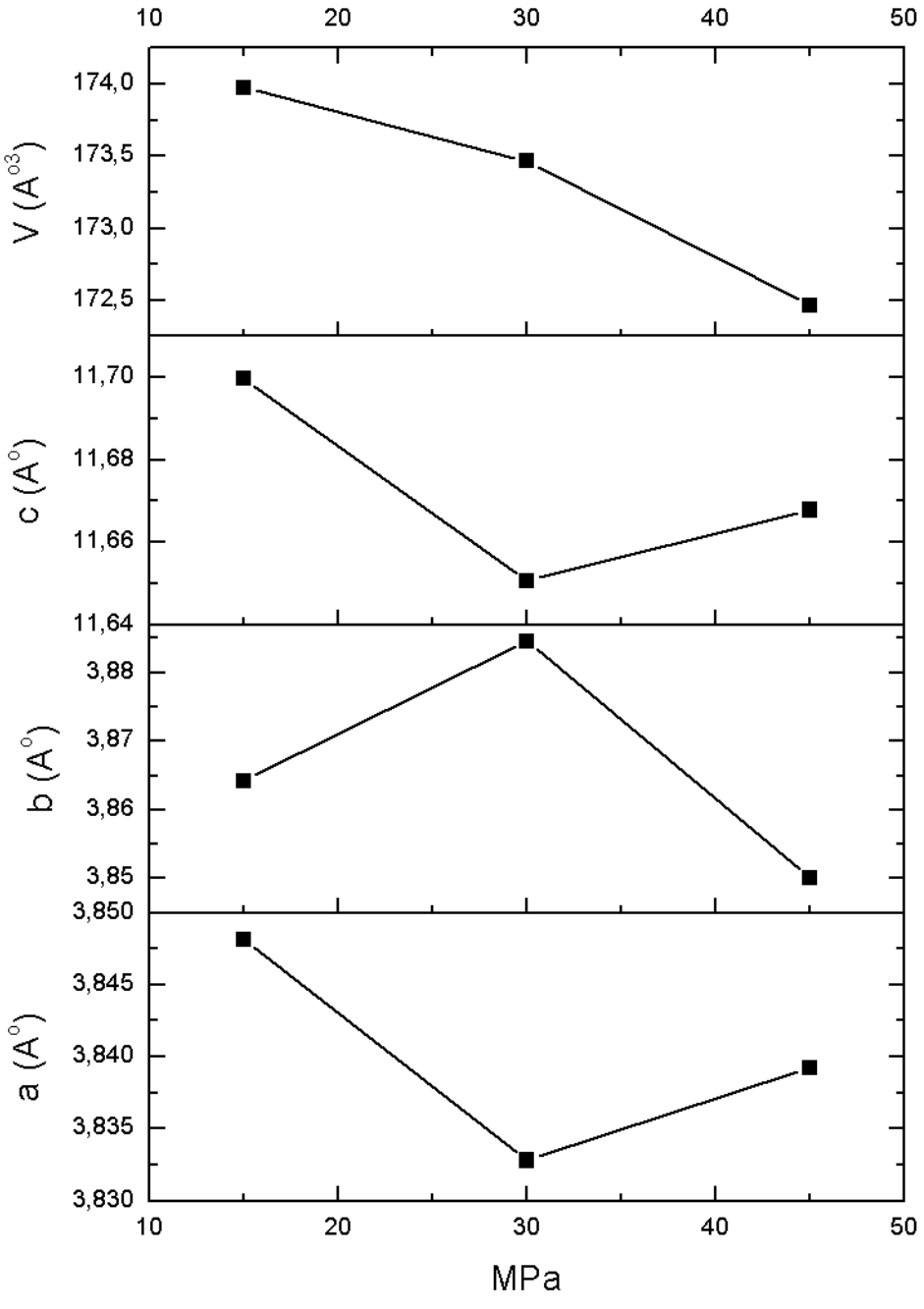
Seri		Numune	*a* (A^o)	*b* (A^o)	*c* (A^o)	*V* (A^{o3})
A serisi	**A1**	Saf YBCO (15 *MPa*)	3.83279	3.86725	11.65433	172.745
	A2	Saf YBCO (30 *MPa*)	3.83642	3.86568	11.66270	172.962
	A3	Saf YBCO (45 *MPa*)	3.83842	3.86517	11.66248	173.026
B serisi	**B1**	$Y_{0.9}Dy_{0.1}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ (15 *MPa*)	3,83670	3,85309	11,67956	172,661
	B2	$Y_{0.9}Dy_{0.1}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ (30 *MPa*)	3,84387	3,86128	11,67500	173,283
	B3	$Y_{0.9}Dy_{0.1}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ (45 *MPa*)	3,84136	3,85933	11,67344	173,060
C serisi	**C1**	$Y_{0.5}Dy_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ (15 *MPa*)	3,84819	3,86422	11,69973	173,978
	C2	$Y_{0.5}Dy_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ (30 *MPa*)	3,83284	3,88458	11,65066	173,467
	C3	$Y_{0.5}Dy_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ (45 *MPa*)	3,83920	3,85006	11,66784	172,464



Şekil 5.13. Saf YBCO'ya ait *a,b,c* ve *V* değerlerinin basınca bağlı değişimi



Şekil 5.14. $Y_{0.9}Dy_{0.1}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$'ya ait *a,b,c* ve *V* değerlerinin basınca bağlı değişimi



Şekil 5.15. $Y_{0.5}Dy_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$'ya ait *a,b,c* ve *V* değerlerinin basınca bağlı değişimi

5.3. Optik Fotoğraf Analizleri

Polarize ışık demeti altında sırasıyla saf YBCO (A serisi), $Y_{0.9}Dy_{0.1}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ (B serisi) ve $Y_{0.5}Dy_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ (C serisi) malzemelerine ait çekilen fotoğraflar şekil 5.16-24'te verilmiştir. Optik görüntüler 500 kez büyütme ile elde edilmişlerdir. Polarize optik mikroskop ile çekilen fotoğrafların incelenmesinden süperiletken kristallerin oluştuğu, tanecik boyutlarının ve tanecik yönelimlerinin farklı olduğu açıkça görülmektedir. Mikrograflardaki siyah bölgeler boşlukları temsil etmektedir. Boşluk miktarının azalması kütlesel yoğunluğun artmasına neden olmaktadır. Ayrıca boşluk miktarının azalması sonucunda süperiletken özelliklerin iyileştiği bilinmektedir.

Şekil 5.16'da A serisine ait 15 *MPa* basınç altındaki saf YBCO'ya ait optik fotoğrafta, genel olarak küçük taneciklerden oluşmuş bir yapı göze çarpmaktadır. Taneciklerdeki farklı renk tonları, tanecik yönelimlerinin keyfi olduğunu göstermektedir. Tanecik büyüklüklerinin aynı oldukları ve homojen sayılabilecek bir dağılıma sahip oldukları, tanecikler arası boşlukların ise büyük olduğu görülmektedir.

Şekil 5.17'de A serisine ait 30 *MPa* basınç altındaki saf YBCO'ya ait optik fotoğrafta, şekil 5.16'ya göre, tanecik büyüklüklerinde bir miktar küçülme, tanecikler arası boşluklarda ise azalmalar görülmektedir. Taneciklerdeki farklı renk tonları, tanecik yönelimlerinin keyfi olduğunu göstermektedir.

Şekil 5.18'de A serisine ait 45 *MPa* basınç altındaki saf YBCO'ya ait optik fotoğrafta, tanecik büyüklüklerinde bir miktar büyüme, tanecikler arası boşluklarda ise azalmalar görülmektedir. Taneciklerdeki farklı renk tonları, tanecik yönelimlerinin keyfi olduğunu göstermektedir. Ayrıca meydana gelen kristallenmelerin şekil 5.16 ve şekil 5.17'ye göre daha fazla olduğu görülmektedir.

Şekil 5.19'da B serisine ait 15 *MPa* basınç altındaki $Y_{0.9}Dy_{0.1}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ numunesine ait optik fotoğrafta, tanecik boyutlarının saf YBCO'dan daha büyük olduğu ve tanecik yönelimlerinin keyfi olduğu görülmektedir.

Şekil 5.20'de B serisine ait 30 *MPa* basınç altındaki $Y_{0.9}Dy_{0.1}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ numunesine ait optik fotoğrafta, taneciklerin iri, tanecikler arası boşlukların az ve

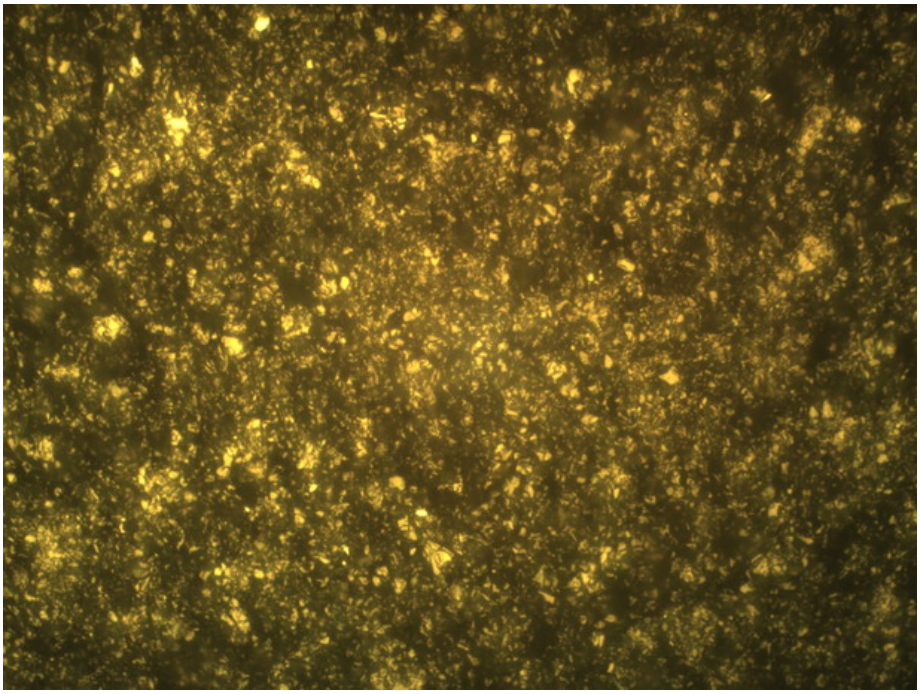
taneciklerin yönelimlerinin keyfi olduğu görülmektedir. Taneciklerin ortalama homojen sayılabilecek bir dağılım gösterdiği dikkat çekmektedir. Ayrıca meydana gelen kristallenmelerin şekil 5.19 ve şekil 5.21'e göre daha fazla olduğu görülmektedir.

Şekil 5.21'de B serisine ait 45 *MPa* basınç altındaki $Y_{0.9}Dy_{0.1}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ numunesine ait optik fotoğrafta iri tanecikler arasında küçük tanecikler yerleştiği, tanecikler arası küçük boşluklarla doldurulduğu, tanecik yönelimlerinin keyfi olduğu görülmektedir.

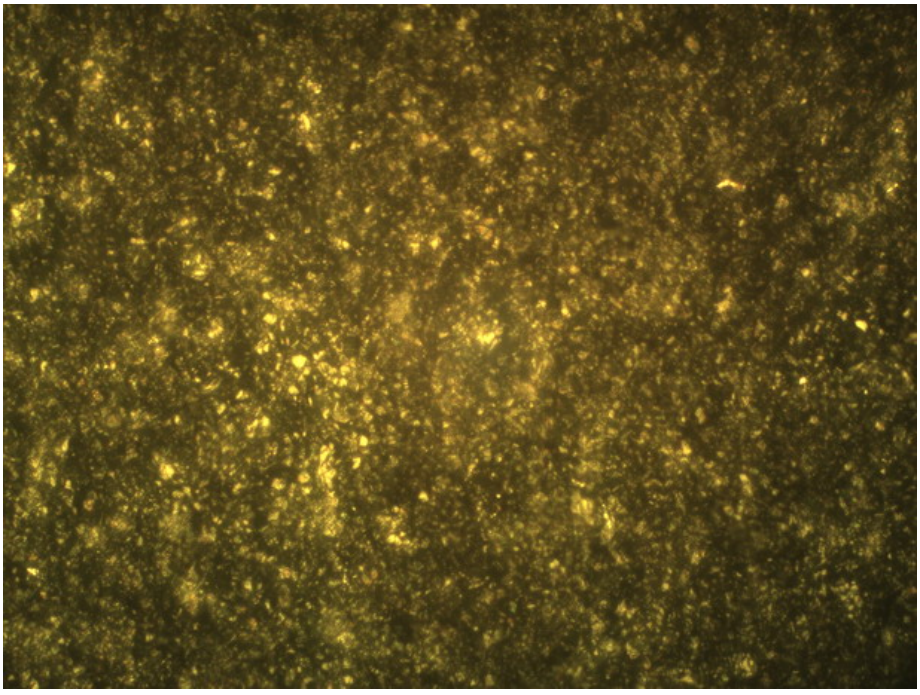
Şekil 5.22'de C serisine ait 15 *MPa* basınç altındaki $Y_{0.5}Dy_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ numunesine ait optik fotoğrafta taneciklerin iri, tanecik yönelimlerinin keyfi olduğu ve dağılımın homojen olmadığı görülmektedir.

Şekil 5.23'te C serisine ait 30 *MPa* basınç altındaki $Y_{0.5}Dy_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ numunesine ait optik fotoğrafta tanecik boyutlarının şekil 5.22'deki tanecik boyutlarına göre biraz küçüldüğü, tanecikler arası boşluğa daha küçük boyutlu taneciklerin yerleşerek homojen sayılabilecek bir dağılımın meydana geldiği ve tanecik yönelimlerinin keyfi olduğu görülmektedir.

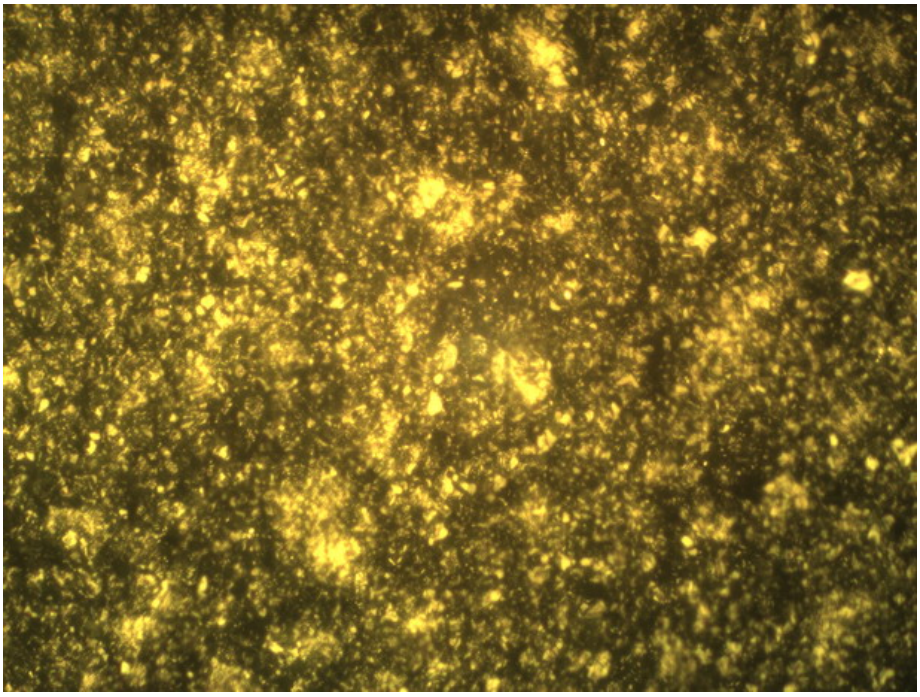
Şekil 5.24'te C serisine ait 45 *MPa* basınç altındaki $Y_{0.5}Dy_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ numunesine ait optik fotoğrafta belirgin iri tanecikler arasına küçük boyutlu taneciklerin yerleşerek homojen olmayan bir dağılımın oluştuğu ve tanecikler arası boşlukların küçük olduğu görülmektedir. Ayrıca meydana gelen kristallenmelerin şekil 5.23 ve şekil 5.24'e göre daha fazla olduğu görülmektedir.



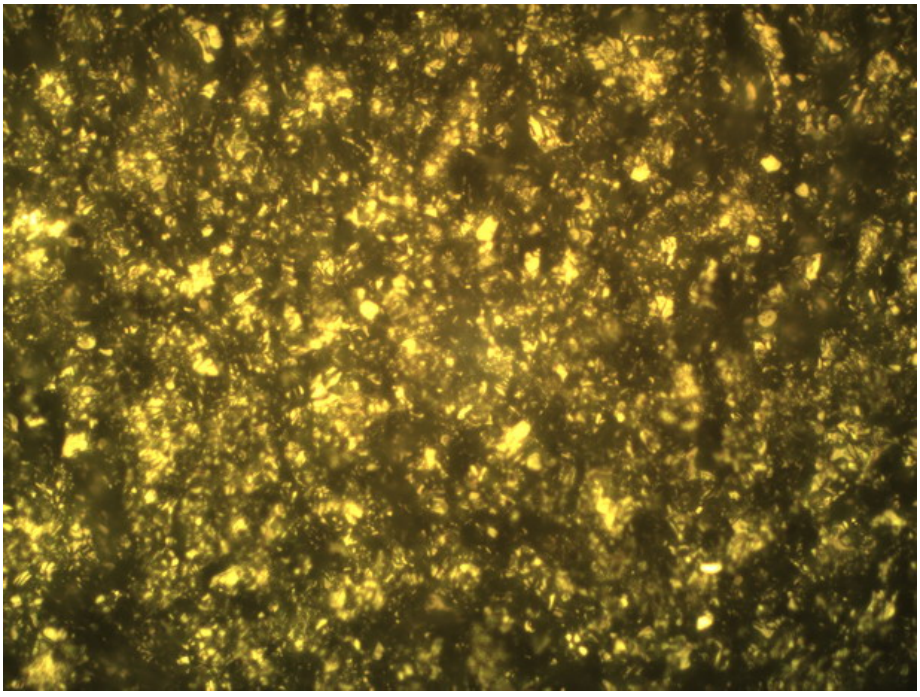
Şekil 5.16. A serisine ait 15 *MPa* basınç altındaki saf YBCO'nun polarize optik mikroskopla çekilmiş fotoğrafı



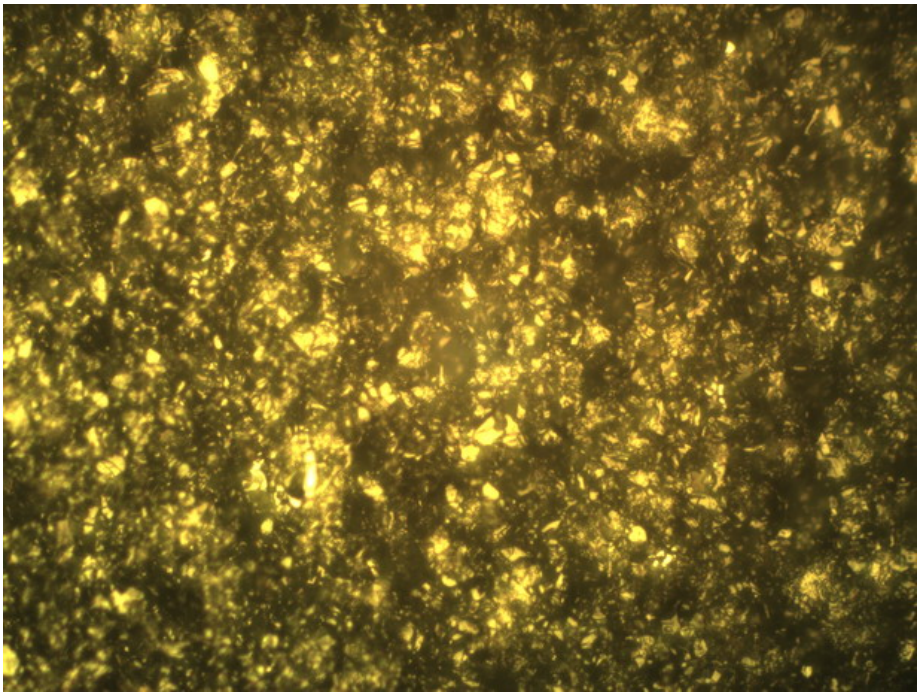
Şekil 5.17. A serisine ait 30 *MPa* basınç altındaki saf YBCO'nun polarize optik mikroskopla çekilmiş fotoğrafı



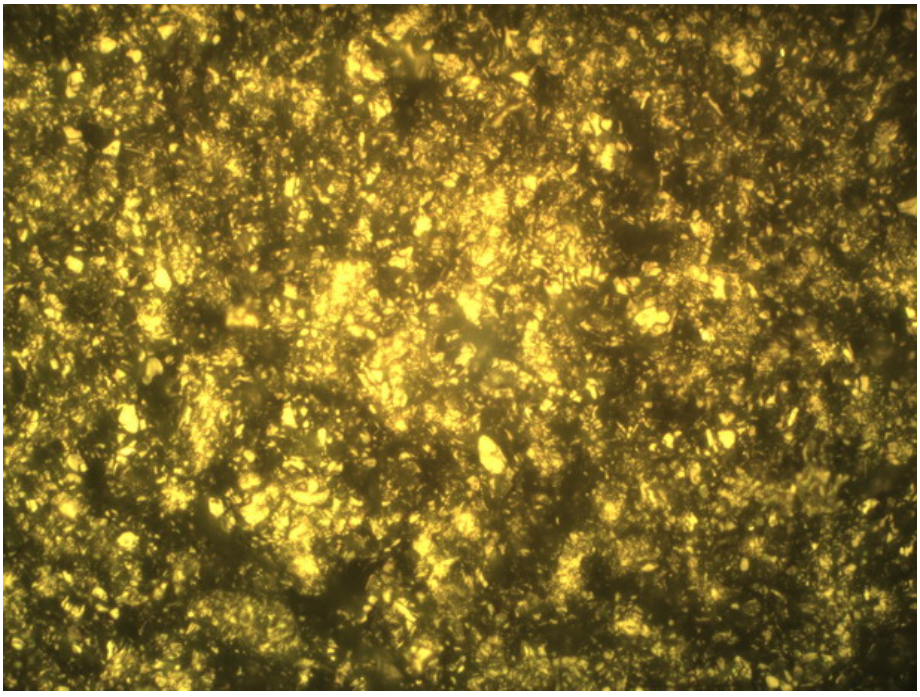
Şekil 5.18. A serisine ait 45 *MPa* basınç altındaki saf YBCO'nun polarize optik mikroskopla çekilmiş fotoğrafı



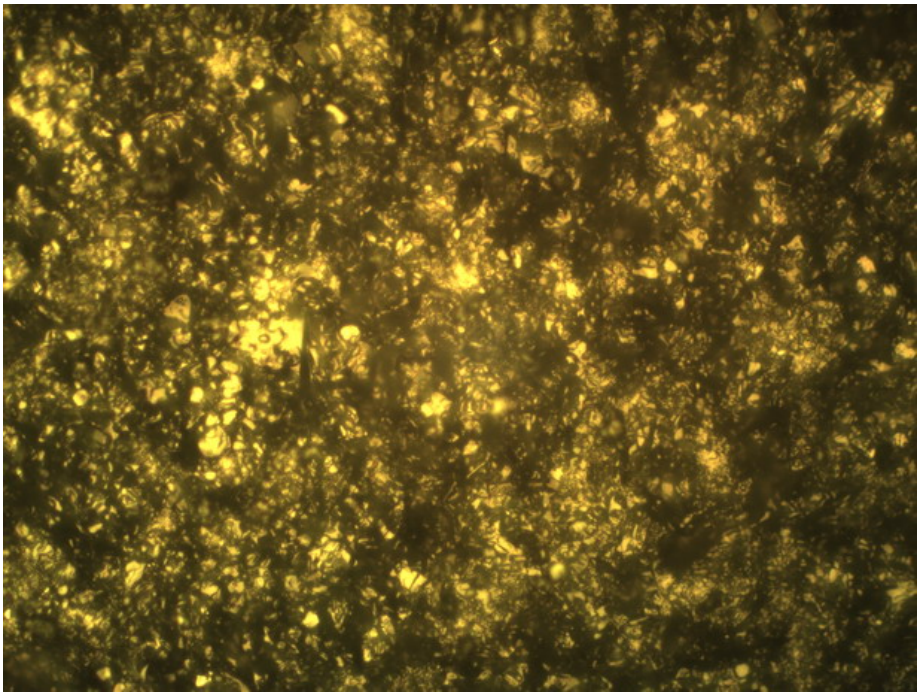
Şekil 5.19. B serisine ait 15 *MPa* basınç altındaki $Y_{0.9}Dy_{0.1}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$'nın polarize optik mikroskopla çekilmiş fotoğrafı



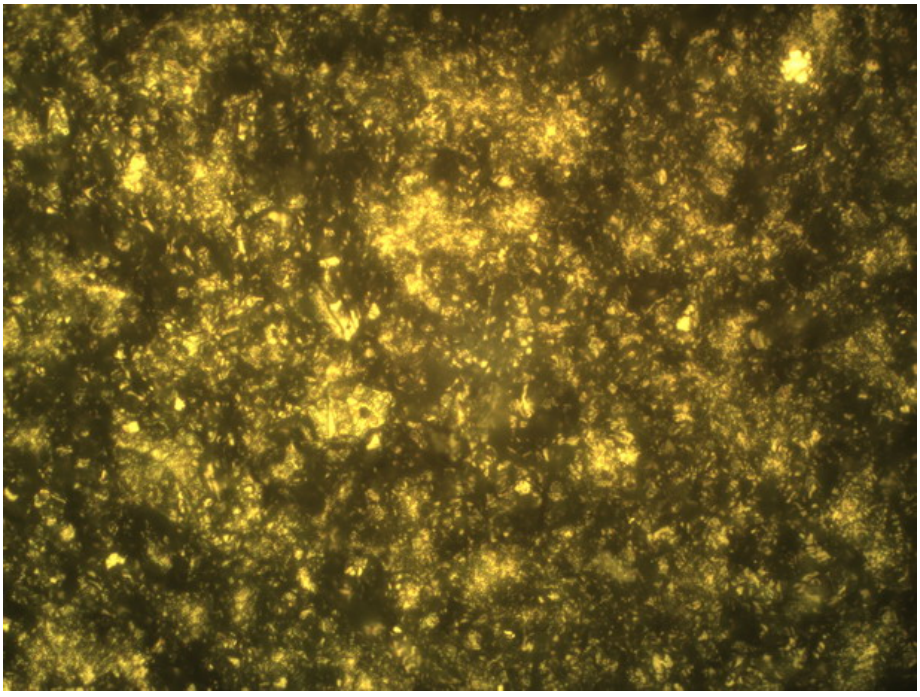
Şekil 5.20. B serisine ait 30 *MPa* basınç altındaki $Y_{0.9}Dy_{0.1}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$'nın polarize optik mikroskopla çekilmiş fotoğrafı



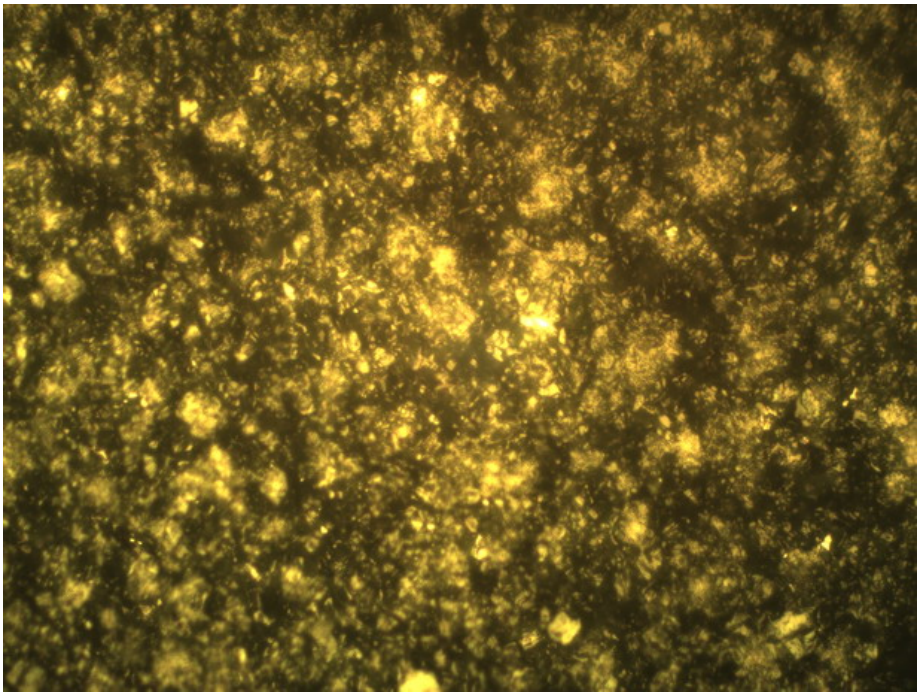
Şekil 5.21. B serisine ait 45 *MPa* basınç altındaki $Y_{0.9}Dy_{0.1}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$'nın polarize optik mikroskopla çekilmiş fotoğrafı



Şekil 5.22. C serisine ait 15 *MPa* basınç altındaki $Y_{0.5}Dy_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$'nın polarize optik mikroskopla çekilmiş fotoğrafı



Şekil 5.23. C serisine ait 30 *MPa* basınç altındaki $Y_{0.5}Dy_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$'nın polarize optik mikroskopla çekilmiş fotoğrafı



Şekil 5.24. C serisine ait 45 *MPa* basınç altındaki $Y_{0.5}Dy_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$'nın polarize optik mikroskopla çekilmiş fotoğrafı

5.4. SEM Analizleri

Bazı kristal yapılar içinde değişik nedenlerle yönelimi çevresinden farklı bölgeler vardır ki bu bölgeler; tanecik olarak tanımlanmaktadır. Seramik süperiletkenlerdeki yüksek geçiş sıcaklığı ve düşük kritik akım yoğunluğunun başlıca sebebi tanecikli yapılardır. Bu çok küçük tanecikli yapılar SEM mikrofotoğrafları ile açık bir şekilde gözlenebilmektedir.

Y bölgesine Dy katkılı $Y_{0.9}Dy_{0.1}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ ve $Y_{0.5}Dy_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ bileşiklerinde tablet basıncının yapıda meydana getirdiği değişiklikleri analiz etmede SEM görüntülerinden faydalanılmıştır. Malzemelerin görüntüleri 3500 kez büyütme sonucu elde edilmiştir. SEM ile elde edilen fotoğraflardan tanecik büyüklükleri, tanecik yönelimleri, tanecik sınırları, tanecikler arası boşluklar, uygulanan ısıl işlemlerin tanecikte meydana getirdiği değişiklikler incelenmiştir. Ancak SEM fotoğraflarından elde edilen görüntülerde, arka kısımdaki tanecikler daha küçük, ön kısımdaki tanecikler ise daha büyük görüneceği için, tanecik büyüklüklerini nitel olarak ifade etmek daha doğru olur. Gerçek tanecik büyüklükleri XRD analizlerinden elde edilebilir. SEM görüntülerine bakıldığında tanecikler ve tanecikler arası boşluklar açıkça görülmektedir.

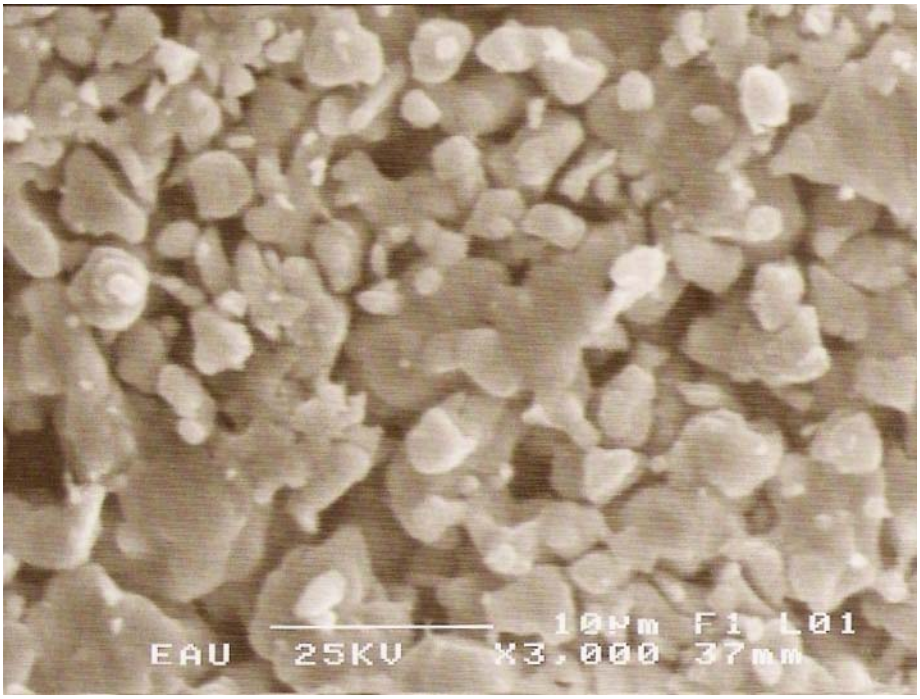
Sırasıyla A, B ve C serisi malzemelerinden çekilen SEM görüntüleri şekil 5.25-33'te verilmiştir. Şekil 5.25-27'de saf YBCO'da (A serisi) taneciklerin genel olarak homojen sayılabilecek bir dağılım sergiledikleri ve tanecik yönelimlerinin keyfi olduğu görülmektedir. Artan basınç ile birlikte taneciklerin boyutlarında küçülmelerin olduğu, küçük tanecikli yapıların boşlukları doldurması ile tanecikler arası boşluklarda azalmaların olduğu görülmektedir.

Şekil 5.28-30'da $Y_{0.9}Dy_{0.1}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$'ya (B serisi) ait SEM görüntülerinde, taneciklerin şekil 5.25-27'deki saf YBCO malzemesine oranla daha büyük olduğu ve artan basıncın etkisiyle küçüldükleri, katkılanan Dy atomlarının tanecikler arası boşluklara ve tanecik kıyılarına yerleştikleri görülmektedir. Taneciklerin birbirinden bağımsız olduğu, tanecikler arası boşlukların basınç arttıkça azaldığı görülmektedir.

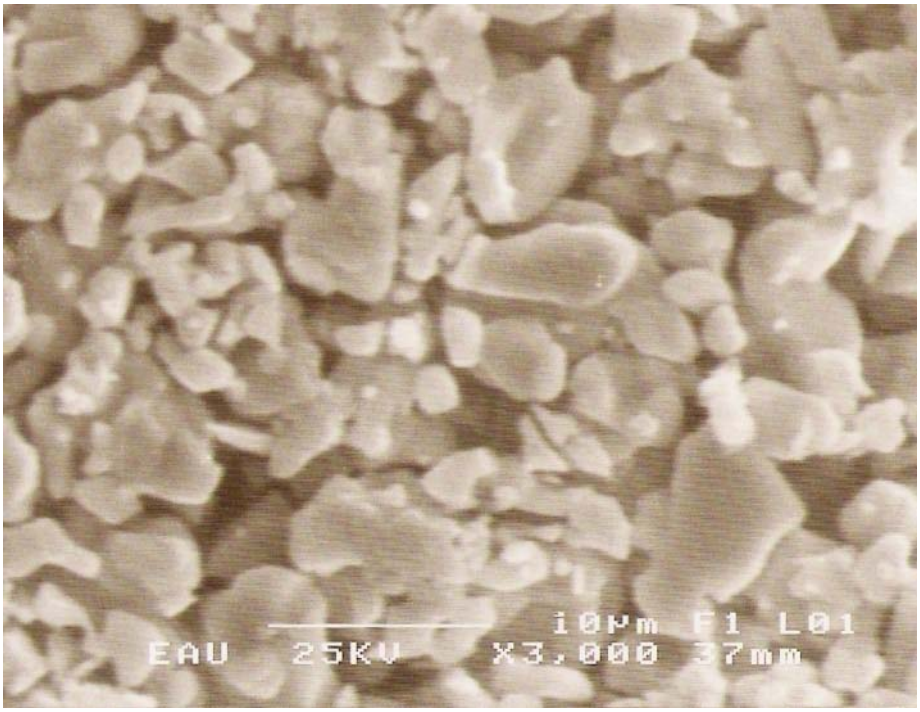
Şekil 5.31-33'te $Y_{0.5}Dy_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$'ya (C serisi) ait SEM görüntülerinde, taneciklerin şekil 5.32'de C serisine ait C2 numunesinin SEM görüntüsünde şekil

5.31’e göre; tanecik boyutlarının daha büyük olduğu, katkı miktarının artması sonucunda Dy atomlarının daha fazla olduğu ve kümelendikleri görülmektedir. Şekil 5.33’te C serisine ait C3 numunesinin SEM görüntüsünde şekil 5.32’ye göre; tanecik boyutlarının bazı bölgelerde daha büyük bazı bölgelerde de daha küçük olduğu, katkı miktarının artmasına rağmen Dy atomlarının daha seyrek olduğu görülmektedir.

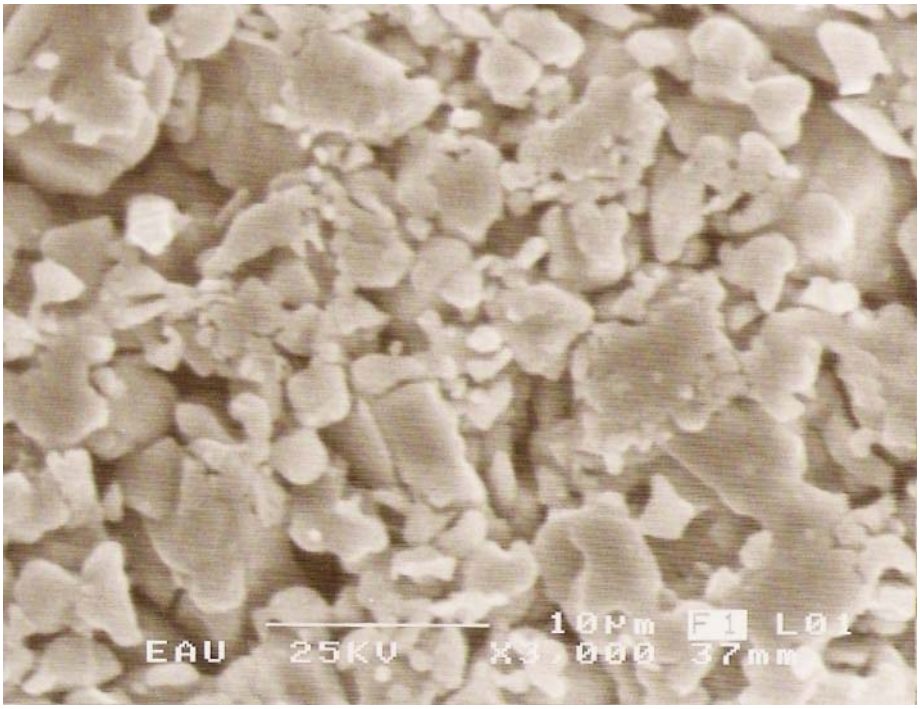
Bütün malzemelerde taneciklerin küçük ve birbirlerinden bağımsız olması uygulanan ısıl işlem için seçilen sıcaklığın az olduğunu göstermektedir.



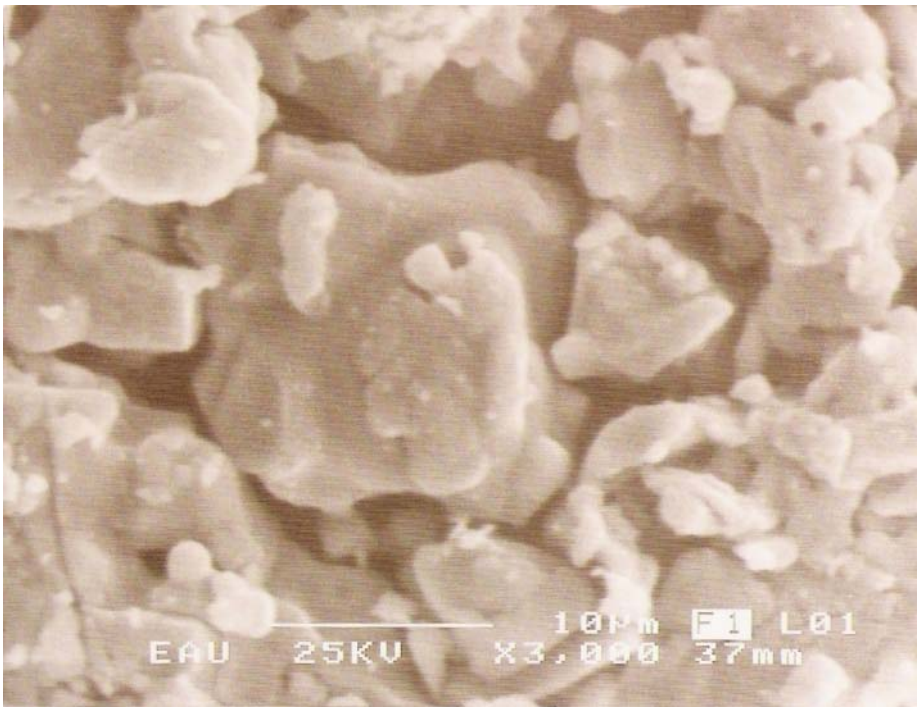
Şekil 5.25. 15 *MPa* basınç altındaki saf YBCO'nun SEM görüntüsü



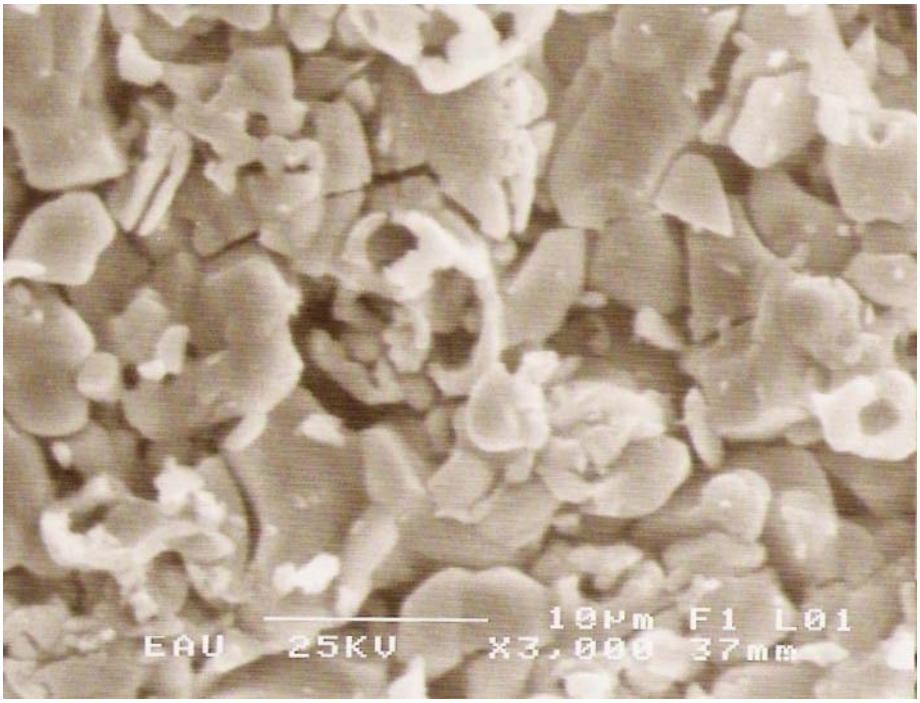
Şekil 5.26. 30 *MPa* basınç altındaki saf YBCO'nun SEM görüntüsü



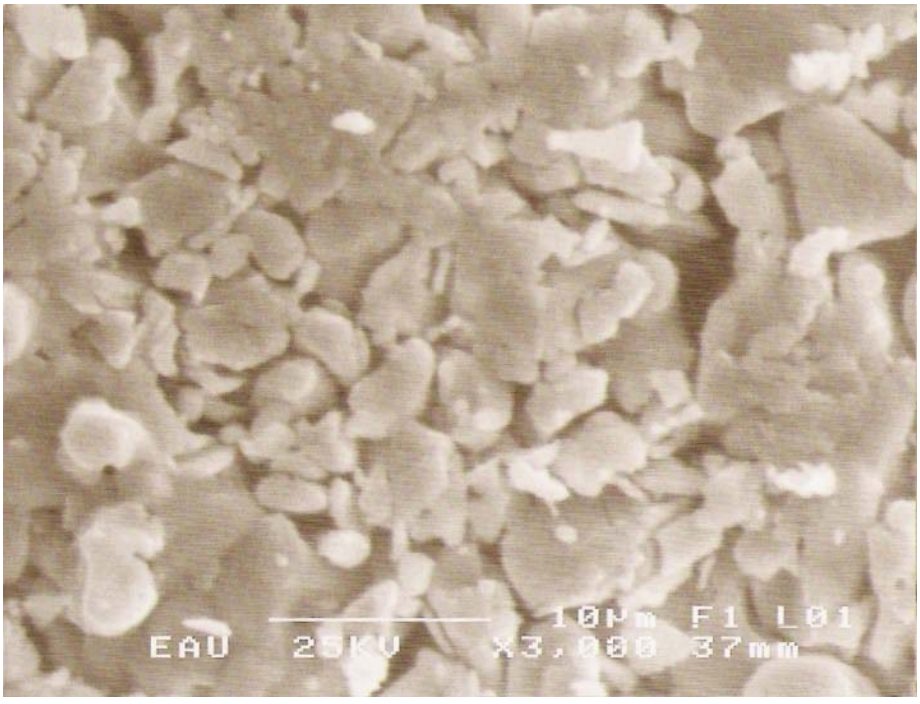
Şekil 5.27. 45 *MPa* basınç altındaki saf YBCO'nun SEM görüntüsü



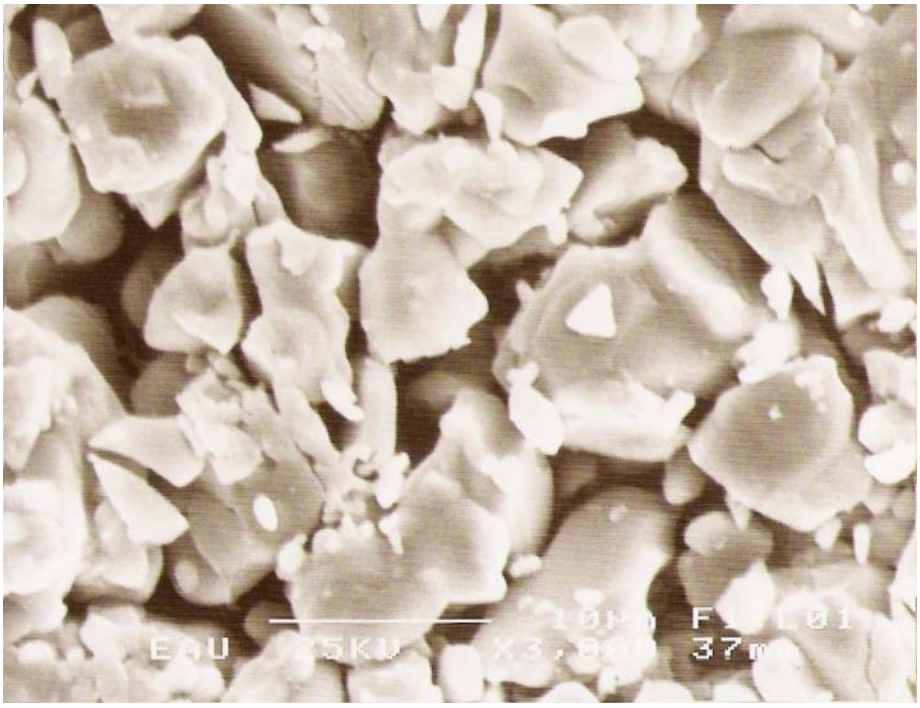
Şekil 5.28. 15 *MPa* basınç altındaki $Y_{0.9}Dy_{0.1}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$'nın SEM görüntüsü



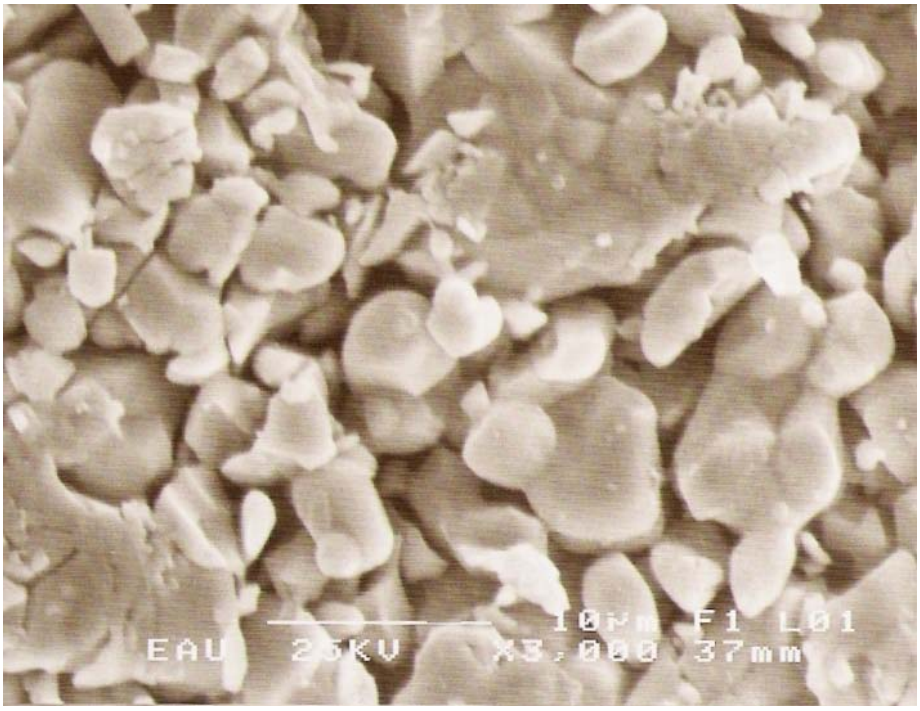
Şekil 5.29. 30 *MPa* basınç altındaki $Y_{0.9}Dy_{0.1}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$'nın SEM görüntüsü



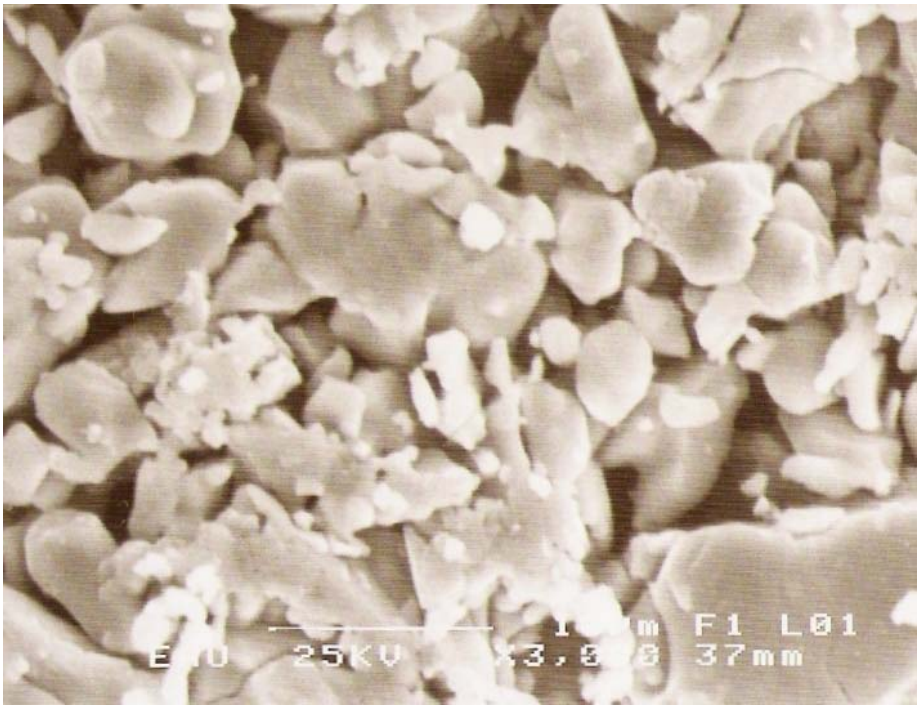
Şekil 5.30. 45 *MPa* basınç altındaki $Y_{0.9}Dy_{0.1}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$'nın SEM görüntüsü



Şekil 5.31. 15 *MPa* basınç altındaki $Y_{0.5}Dy_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$'nın SEM görüntüsü



Şekil 5.32. 30 *MPa* basınç altındaki $Y_{0.5}Dy_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$'nın SEM görüntüsü



Şekil 5.33. 45 *MPa* basınç altındaki $Y_{0.5}Dy_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$'nın SEM görüntüsü

6. SONUÇ VE TARTIŞMA

Yüksek sıcaklık süperiletkenliğin keşfinden günümüze kadar süperiletkenlik üzerine çok sayıda çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalar genellikle süperiletken bileşiğe farklı bir atomun ilavesi, bileşikteki atomlardan herhangi birinin madde miktarı azaltılıp azalan miktar kadar başka bir atomun ilavesi ve bileşikteki herhangi bir atomun, farklı bir atomla tamamen yerdeğiştirmesi şeklinde olmuştur. İyi bilinen bir süperiletken bileşik olan YBCO bileşiğinin yapısal ve süperiletkenlik özellikleri üzerine element katkılanmasının etkisi yoğun bir şekilde incelenmiştir. Bu çalışmada; YBCO süperiletken malzemesinde Y bölgesine Dy atomu katkılanmıştır. Nadir toprak elementlerinden olan Dy'nin Y ile yerdeğiştirmesinin uzay grubu, sahip olduğu yapı, örgü parametreleri, iyonlaşma enerjisi gibi bazı atomik özellikler açısından müsait olduğu tespit edilmiştir. Y bölgesine geçmesi muhtemel olan nadir toprak elementlerinden Dy'nin seçilmesinin nedeni; Dy elementinin oda sıcaklığında havada tepkimeye girme eğiliminin düşük olmasıdır. Dy'nin karakteristikleri ufak safsızlıklarda bile değişim gösterir. Yine Dy 85 *K* altındaki sıcaklıklarda ferromanyetik olması sebebiyle araştırma amaçlı nanomıknatıs yapımında kullanılabilir, ancak oksitlenmeye eğilimi sebebiyle pratikte bu yapılamamıştır.

Birçok element ve bileşiklerin yüksek basınçlar altında süperiletken özellik gösterdikleri bilinmektedir. Bu sebeple özellikle oksit süperiletkenlerin büyük bir çoğunluğu yüksek sıcaklık ve yüksek basınçta sentezlenerek hazırlanmaktadır. Bu çalışmada YBCO süperiletken malzemelerin farklı tablet basınçlarında hazırlanan numunelerinin yapısal özelikleri üzerine basınç etkisi araştırılmıştır. Katıhal tepkime yöntemiyle hazırlanan numuneler sentezlendikten sonra 15, 30 ve 45 *MPa* büyüklüğünde basınç uygulanarak üç farklı seride tabletler haline getirilmiştir. Bu serilerdeki numunelerin yapısal özellikleri incelenerek basıncın etkisi araştırılmıştır.

15, 30, 45 *MPa* basınç altındaki saf YBCO için elde edilen x-ışını kırınım desenlerinde 123 yapısına ait olan (002), (003), (100), (012), Y_2O_3 (200), (013), (103), (111), (112), (005), (113), (114), (006), (020), (200), (115), (106), (116), (213) pikleri görülmüştür. 211 yarıiletken yapısına ait yalnızca 30.52^o'de (211) piki saf

YBCO numunesinde çok küçük şiddette görülmüştür. Basınç değişimi ile birlikte (013) ve (103) piklerinin şiddetlerindeki değişim dışında belirgin bir fark görülmemiştir. Farklı basınçlarda piklerin şiddetlerindeki değişim, tanecik yönelimlerinin de değiştiğini göstermektedir.

Saf YBCO için hesaplanan örgü parametreleri 15 *MPa*'da, a = 3.83279 A^o, b = 3.86725 A^o ve c = 11.65433 A^o, 30 *MPa*'da, a = 3.83642 A^o, b = 3.86568 A^o ve c = 11.66270 A^o, 45 *MPa*'da ise a = 3.83842 A^o, b = 3.86517 A^o ve c = 11.66248 A^o olarak bulunmuştur. Özellikle c örgü parametresi 15-30 *MPa* aralığında artmıştır. Bu sonuçtan süperiletkenlik özelliklerin iyileştiği söylenebilir. c örgü parametresinde 30-45 *MPa* aralığında değişme olmamıştır. Dolayısıyla YBCO süperiletken numunelerin hazırlanmasında düşük basınç tercih edilmelidir. Yılmaz **[56]**, saf YBCO'ya 6.8948 *MPa* büyüklüğünde basınç uygulayarak örgü parametrelerinin a = 3.82979 A^o, b = 3.89105 A^o ve c = 11.69979 A^o olduğunu hesaplamıştır.

B serisi için ($Y_{0.9}Dy_{0.1}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$) hesaplanan örgü parametreleri tablo 5.1'de verilmiştir. Her üç basınç değerinde hesaplanan örgü parametrelerinde dikkate değer bir değişimin olmadığı görülmüştür.

C serisi için ($Y_{0.5}Dy_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$) hesaplanan örgü parametrelerinde ise b ve c örgü parametrelerinde basınca bağlı bir değişim gözlenmiştir. b parametresinde 15-30 *MPa* aralığında artış gözlenirken, 30-45 *MPa* aralığında azalma gözlenmiştir. c parametresinde ise 15 *MPa*'da en yüksek değer elde edilirken diğer basınçlarda belirgin bir azalma gözlenmiştir. Buradan $Y_{0.5}Dy_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ katkılı numune için düşük basınç değerinin süperiletkenliği iyileştirdiği söylenebilir.

Üç seri birbiri ile karşılaştırıldığında, katkı miktarı arttıkça c parametresindeki azalma yönünün, artan basınç yönünde olduğu, süperiletken özellik açısından en uygun şartların katkı miktarı x = 0.1 ve basınç değerinin 15 *MPa* değerinde olduğu söylenebilir. a ve b parametrelerinde ise gerek katkı miktarı x'e göre gerekse basınca göre dikkate değer bir değişmenin olmadığı söylenebilir.

Numunelerin polarize ışık demeti altında görüntülenen optik fotoğraflarının incelenmesi sonucunda, saf YBCO'ya ait tanecik büyüklüklerinde ve tanecik dağılımında basınca bağlı olarak düzensiz bir değişimin olduğu, 45 *MPa* basınçta en büyük tanecik büyüklüğüne ve tanecik dağılımında en iyi homojenliğe sahip olduğu söylenebilir.

$Y_{0.9}Dy_{0.1}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ numunelerine ait optik fotoğrafların incelenmesi sonucunda, artan basınçla birlikte tanecik büyüklüğünün arttığı, tanecik dağılımlarının daha homojen bir dağılım gösterdiği, tanecikler arası boşlukların azaldığı ve kristallenmenin arttığı söylenebilir. Özellikle tanecik büyüklüğünün ve kristallenmenin saf YBCO'ya göre daha fazla olduğu, dolayısıyla süperiletkenliği iyileştirdiği söylenebilir.

$Y_{0.5}Dy_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ numunelerine ait optik fotoğrafların incelenmesi sonucunda, artan basınçla birlikte tanecik büyüklüklerinde ve tanecik dağılımında düzensiz bir değişimin olduğu, 45 *MPa*'da en büyük tanecik büyüklüğüne sahip olduğu, homojen bir yapıya sahip olmadığı söylenebilir.

Numunelerin SEM görüntülerinin incelenmesi sonucunda, saf YBCO'ya ait tanecik büyüklüklerinde tanecik yönelimlerinin keyfi olduğu, artan basınçla birlikte taneciklerin boyutlarında küçülmeler olduğu, küçük tanecikli yapıların boşlukları doldurması ile tanecikler arası boşluklarda azalmaların olduğu görülmektedir.

$Y_{0.9}Dy_{0.1}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ numunelerinin SEM görüntülerinin incelenmesi sonucunda taneciklerin saf YBCO malzemesine oranla daha büyük olduğu, artan basınç etkisiyle küçüldükleri görülmektedir. Özellikle 15 *MPa* basınç altında tanecik büyüklüğünün arttığı, dolayısıyla süperiletkenliği olumlu bir şekilde etkilediği söylenebilir.

$Y_{0.5}Dy_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ numunelerinin SEM görüntülerinin incelenmesi sonucunda tanecik boyutlarının artan basınçla daha büyük olduğu, katkı miktarının artması sonucunda Dy atomlarının daha fazla olduğu ve kümelendikleri görülmektedir.

Sonuç olarak YBCO süperiletkenlerinde farklı basınçlarda Y bölgesine Dy katkılanarak elde edilen $Y_xDy_{1-x}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ bileşiklerinde basıncın ve katkılama miktarının malzemenin yapısal özellikleri üzerine etkisinin araştırıldığı bu çalışmada, basıncın malzemelerin yapısal özellikleri üzerine etkisinin olduğu, fakat bu etkinin katkılama miktarı (x) dikkate alındığında düzensiz olduğu, genel eğilimin düşük basınçta düşük katkı miktarında süperiletken özelliklerin iyileştiği sonucuna varılmıştır. Bu çalışmanın sonuçlarından hareketle basıncın, süperiletken malzemelerin elektriksel ve magnetik özelliklerinin araştırılması, çalışmaların

bütünlüğü açısından önemli görülmektedir. İleriki aşamalarda bu araştırmaların yapılması düşünülmektedir.

7. KAYNAKLAR

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

2. Poole, C. P., 2000, "*Handbook of Superconductivity*" 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., Jonsonl, M., 2002, *'' Mechanical Cooper Pair Transportation as a Source of Long-Distance Superconducting Phase Coherense''* 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,"*Superconduvtivity*" Academic Press, 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. Barat, P., 1993, Effect of pelletization pressure on texturing of a $YBa_2Cu_3O_{7-d}$ sample, Physica C 218, 63 – 68.

19. Kotsis, Enisz, M., Korim, T., 1997*, ''Superlattices and Microstructures''*, Vol. 21, No. 3, Academic Press Limited.

20. Marezio, M., Licci, F., Gauzzi, A., 2000, Chemical pressure for optimizing *T* in a given superconducting system, Physica C 337,195–199.

21. Shi, D., Isfort, D., Chaud, X., Odier, P., Mast, D., Tournier, R., 2004, Suppression of ab-plane crack formation in single domain $YBa_2Cu_3O_x$ by uniaxial c-axis pressure, Physica C 402, 72–79.

22. Shen, L. J., Lam, C. C., Anand, V., Li, S.H., Jin, X., 2000, Pressure effect on the spin gap opening temperature for Ca-doped and oxygen-deficient YBCO superconductors, Physica C 341 348, 929-930.

23. Koyama, K., Deguchi, H., Takagi, S., Mizuno, K., 2003, Pressure dependence of chiral-glass transition in Y–Ba–Cu–O ceramics, Physica C 388–389, 693–694.

24. Shi, D., Chaud, X., Odier, P., Sulpice, A., Isfort, D., Tournier, R., Guo, Y., He, P., Guo, L., Li, L. F., Singh, R., 2006, Modulus study of microcracks in single domain $YBa_2Cu_3O_x$ with c-axis pressure during oxygen anneal, Physica C 443, 18–22.

25. Pińol, S., Castańo, O., 2006, Water vapour pressure influence on the kinetics of the superconducting YBCO thin films epitaxic growth by the TFA–MOD method, Physica C 450, 48–55.

26. Yoshizumi, M., Wesolowski, D., Cima, M. J., 2005, Determination of HF partial pressure during ex situ conversion of YBCO precursors, Physica C 423, 75–82.

27. Lam, S.K.H., Sankrithyan, B., 2002, Reduction of Cu-rich particles in sputter deposition of $Y_1Ba_2Cu_3O_{7_x}$ thin films, Physica C 377, 36–42.

28. De Roeck, I., De Winter, G., Van Paemel, R., De Gryse, R., Denul, J., Van Driessche I., Bruneel, E., Hoste, S.,Georgiopoulos, E.,Andreouli, C., Tsetsekou, A., 2002, Rotatable magnetron sputtering of $YBa_2Cu_3O_{7_x}$ thin films on single crystal substrates, Physica C 372–376, 1067–1070.

29. Diko, P., Zmorayova, K., Hari Babu, N., Cardwell, D.A., 2003, Shape change during solidification of bulk, single grain Y–Ba–Cu–O samples fabricated by top seeded melt growth, Physica C 398, 1–7.

30. Steiger, M., Kongmark, C., Rueckert, F., Harding, L., Torikachvili, M.S., 2007, Pressure study of superconductivity and magnetism in pure and Rh-doped $RuSr_2GdCu_2O_8$ materials, Physica C 453, 24–30.

31. Deimling, C.V., Motta, M., Lisboa-Filho P.N., Ortiz, W.A., 2008, Magnetic response of superconducting mesoscopic-size YBCO powder, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 320, e507–e509

32. Mamalis, A.G., Vottea, I.N., Manolakos, D.E., Szalay, A., Marquis, F., 2005, Explosive compaction/cladding of YBCO discs: a numerical approach, Journal of Materials Processing Technology 161, 36–41.

33. Mahmood, A., Butler, D. P., Çelik-Butler, Z., 2006, Micromachined bolometers on polyimide, Sensors and Actuators A 132, 452–459.

34. Mathis, J. E., Christen, H. M., 2007, Factors that influence particle formation during pulsed electron deposition of YBCO precursors, Physica C 459, 47–51.

35. Ferreira, L. M., Pureur, P., Borges, H. A., Lejay, P., 2004, Pressure effects on the fluctuation conductivity of YBCO, Physica C 408–410, 694–695.

36. Krupski, M., Stankowski, J., Przybył, S., Andrzejewski, B., Kaczmarek, A., Hilczer, B., Marfaing, J., Caranoni, C., 1999, The effect of the YBCO–PST composite composition on the superconducting carrier concentration determined by microwave studies under high pressure, Physica C 320,120–126.

37. Hickey, B. R., Dezaneti, L.M., Ross, D.K., Rusakova, I.A., Meen, J. K.,Elthon, D., 2000, High Pressure Synthesis and Characterization of Superconducting $YBa_2(Cu_{3-x}Au_x)O_{7-d}$ and $YSr_2(Cu_{3-x}Au_x)O_{7-d}$, Physica C 341-348, 437-438.

38. Tsaneva, V.N., Donchev, T.I., Popov, Tsv.K., Dias F.M., Barber Z.H., Tarte, E.J., Blamire, M.G., Hogg, M., Kahlmann, F., Evetts, J.E., 2002, Optical emission spectroscopy and Langmuir probe characterisation of the sputtering plasma and its influence upon YBCO thin film properties, Physica C 372–376, 1087–1090.

39. Zhu, Y.B., Zhou, Y.L., Liu, Z., Wang, S.F., Chen, Z.H., Lu, H.B., Yang, G.Z., Xiao, L., Ren, H.T., Jiao, Y.L., Zheng, M.H., 2004, Critical current density enhancement of electrophoretically deposited Y–Ba–Cu–O superconducting coatings by annealing in high pressure oxygen, Physica C 403, 172–176.

40. Salluzzo, M., Aruta, C., Ausanio, G., Di Uccio, S. U., Vaglio, R., 2004, The role of strain in the superconductivity of Nd-doped YBCO films deposited by diode high pressure oxygen sputtering, Physica C 408–410, 18–19.

41. Tsaneva, V.N., Donchev, T.I., Popov, T.K., Durrell, J.H., Blamire, M.G., Barber, Z.H., Evetts, J.E., 2004, Optical emission studies of the plasma during high-pressure sputtering of Y–Ba–Cu–O targets, Vacuum 76, 257–260.

42. Lortz , R., Tomita , T., Wang, Y., Junod, A., Schilling, J.S., Masui, T., Tajima, S., 2006, On the origin of the double superconducting transition in overdoped YBa2Cu3Ox, Physica C 434, 194–198.

43. aPrikhna, T., Chaud, X., Gawalek, W., Rabier, J., Savchuk, Y., Joulain, A., Vlasenko, A., Moshchil, V., Sergienko, N., Dub, S., Melnikov, V., Litzkendorf, D., Habisreuther, T., Sverdun, V., 2007, Oxygenation of the traditional and thin-walled MT-YBCO in flowing oxygen and under high evaluated oxygen pressure, Physica C 460–462, 392–394

44. bPrikhna, T., Gawalek, W., Savchuk, Y., Sergienko, N., Moshchil, V., Dub, S., Sverdun, V., Kovalev, L., Penkin, V., Zeisberger, M., Wendt, M., Fuchs, G., Habisreuther, T., Litzkendorf, D., Nagorny, P., Melnikov, V., 2007, High-pressure–high-temperature synthesis of magnesium diboride with different additions, Physica C 460–462, 595–597.

45. Vovk, R.V., Obolenskii, M.A., Zavgorodniy, A.A., Bondarenko, A.V., Goulatis, I.L., Samoilov, A.V., Chroneos, A., 2008, Effect of high pressure on the fluctuation conductivity and the charge transfer of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ single crystals, Journal of Alloys and Compounds 453, 69–74.

46. aChaudhary, S., Singh, K.J., Pandya, D. K., Kashyap, S.C., 1997, In-situ growth of superconducting $YBa_2Cu_30_{7_\delta}$ thin films at low oxygen partial pressures, Thin Solid Films 303, 128-135.

47. bChaudhary, S., Kashyap, S.C., Pandya, D.K., Kulkarni, V.N., 1997, Atomic disorder in low pressure rf-sputtered YBCO superconducting thin films, Physica C 280, 37-42.

48. Yamada, Y., Suga, T., Hirabayashi, I., 2002, Low-temperature growth conditions of YBa2Cu3O7_d using Ba–Cu–Ag–O–F solvent, Journal of Crystal Growth 236, 221–224.

49. Aslanoğlu, Z., Akin Y., El-Kawni, M.I., Sigmund, W., Hascicek, Y.S., 2003, Influence of the low oxygen partial pressures on thick YBCO coated conductor by sol–gel process, Physica C 384, 501–506.

50. Chaudhary, S., Pandya, D.K., Kashyap, S.C., 2003, Study of the oxygen incorporation and structure in the low pressure sputtered YBCO films, Thin Solid Films 433, 114–118.

51. Teranishi, R., Honjo, T., Tokunaga, Y., Fuji, H., Matsuda, J., Izumi, T., Yajimi, A., Shiohara, Y., 2004, Fabrication of YBCO film by TFA-MOD process at low-pressure atmosphere, Physica C 412–414, 920–925.

52. Nakaoka, K., Matsuda, J., Fuji, H., Teranishi, R., Izumi, T., Shiohara, Y., Yamada, Y., Goto, T., Yajima, A., 2006, Influence of calcination conditions on superconducting properties of YBCO coated conductors by advanced TFA-MOD process, Physica C 445–448, 545–548.

53. Teranishi, R., Nomoto, S., Matsuda, J., Aoki, Y., Nakaoka, K., Fuji, H., Kitoh, Y., Izumi, T., Shiohara, Y., Yamada, Y., Yajima, A., 2006, High production rate of crystallization process in TFA-MOD method for YBCO coated conductors, Physica C 445–448, 553–557.

54. Bennemann, K. H., Ketterson, J. B., 2003*, ''The physics of superconductors''* Vol I. Conventional and High-T_c Superconductors, Springer.

55. Kresin, V.Z., Wolf, S.A., 1990*, ''Fundamentals of Superconductivity''*, New York, Plenum Pres.

56. Yılmaz, M., 2008, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya