

150455

**Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> KATKILI YBCO**  
**SÜPERİLETKEN SERAMİKLERİN**  
**KARAKTERİZASYONU**



**Gönül BİLGEÇ**

**Temmuz, 2004**

**İZMİR**

**Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> KATKILI YBCO**  
**SÜPERİLETKEN SERAMİKLERİN**  
**KARAKTERİZASYONU**

**Dokuz Eylül Üniversitesi**  
**Fen Bilimleri Enstitüsü**  
**Yüksek Lisans Tezi**  
**Fizik Anabilim Dalı**

**Gönül BİLGEÇ**

**Temmuz, 2004**

**İZMİR**

## Yüksek Lisans Tezi Sınav Sonuç Formu

Gönül BİLGEÇ, tarafından Prof.Dr. Kemal KOCABAŞ yönetiminde hazırlanan " $Sb_2O_3$  KATKILI YBCO SÜPERİLETKENLERİN KARAKTERİZASYONU" başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.



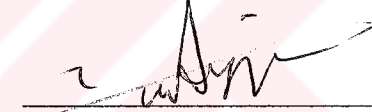
Prof.Dr. Kemal KOCABAŞ

Yönetici



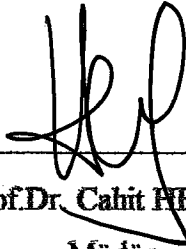
Yrd. Doç. Dr. Teoman YILDIZ

Jüri Üyesi



Yrd. Doç. Dr. Muhittin AYGÖN

Jüri Üyesi



Prof. Dr. Cahit HELVACI

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

## TEŞEKKÜR

Beni bilimsel çalışmayla tanıştıran ve bu tezin hazırlanma süresince bilgisini ve desteğini esirgemeyen değerli danışman hocam Prof.Dr. Kemal KOCABAŞ'a;

SEM ve EDAX mikrofotograflarının alınmasını sağlayan ve görüntülerin alınması sırasında bizzat yanımda durup, değerli saatlerini bizimle harcayan ve süseptibilite ölçümünde kullandığımız sıvı azotu sağlayan hocamız Prof. Dr. Muhsin ÇİFTÇİOĞLU'na;

AC Süseptibilite ölçümünde, Süseptometre sistemini oluşturup ölçüm almamızı sağlayan ve XRD ölçümlerinin alınmasında yardımcı olan Yrd.Doç.Dr. Lütfi ÖZYÜZER'e; tüm AC ölçümlerini birlikte aldığımız, bilgisini bizimle paylaşan ve ölçümlerimizi sabırla takip eden hocamız Dr. Yusuf SELAMET'e;

Ayrıca; yakın arkadaşlıkları ve destekleri için değerli arkadaşlarım Mehmet EĞİLMEZ, Selda OKUMUŞ ve Ebru KIŞ'a;

Son olarak ta manevi desteklerini hiçbir zaman eksik etmeyen aileme;

En içten teşekkürlerimi sunarım.

Gönül BİLGEÇ

## ÖZET

Perovskitler olarak bilinen yüksek sıcaklık süperiletkenleri; fiziksel ve mekaniksel özellikleri seramiklerle aynı olan, metal oksitlerin bir karışımıdır. YBCO ise; oldukça yaygın kullanılan II. Tip bir süperiletkendir. Bu malzemelerin karakteristiğindeki anahtar rol oynayan yapı ise, birbirlerine kimyasal olarak bağlı bakır ve oksijen atomlarının oluşturdukları düzlemlerdir. Bu bakır-oksijen kimyasal bağlarının özel doğası elektriğin bazı doğrultular için oldukça iyi bir şekilde iletimine izin verir. Üzerinde çalıştığımız  $YBa_2Cu_3O_7$  örnekler sıvı azot sıcaklığı üzerinde bir süperiletkenlik geçişine sahip ilk yüksek sıcaklık süperiletkenidir (BCS teorisi süperiletkenler için yaklaşık 30-40 K  $T_c$  değeri ileri sürmüştü). Yaklaşık 92 K'de süperiletken olan  $YBa_2Cu_3O_8$ , çeşitli katyon ve anyon katkıları ile yer değiştirebilirken, kimyasal olarak son derece uyumlu olduğu görülmüş bir malzemedir.

Bu tezde, yitrium (Y) ve bakır (Cu) bölgelerine kısmen antimon katkılanmasının, YBCO sisteminin süperiletkenlik özellikleri üzerindeki etkileri belirlenmeye çalışıldı. Önceki çalışmalarda, özellikle kritik sıcaklığın yapıya ek olarak katkılanmış Sb ile çok fazla etkilenmediği bildirilmiştir. Bu çalışmalardan farklı olarak, Cu ve Y bölgelerine ayrı ayrı Sb katkılanmış örnekler arasındaki fark araştırıldı.

$Sb_2O_3$  ile katkılanmış iki grup örnek geleneksel katı-hal reaksiyon tekniği ile hazırlandı. Yeni örneklerin tümü; AC süseptibilite ölçümleri, XRD ve EDAX analizleri, SEM mikrofotografı ve son olarak ta yaptığımız yoğunluk ölçümleri ile karakterize edildi. Kritik sıcaklık, diyamanyetik geçişler ve örneklerin kalitesi AC süseptibilite ölçümlerinden belirlendi. XRD desenlerinden ise; örgü parametreleri, kristal yapılar ve yabancı fazlar araştırılırken, c eksen uzunluğuna bağlı olan oksijen içeriği de bulundu. SEM mikrofotografı; mikro yapı, süperiletken grainlerin boyutları ve yönelimlerinin yanı sıra bunlar arasındaki boşlukları da göstermiştir.

Ayrıca SEM mikrofotografaları ile yoğunluk-porozite ölçümleri kıyaslandı. Son olarak ta, EDAX analizlerinden örneklerin çeşitli bölgelerindeki elementlerin ağırlık oranları araştırıldı. Özetle, her iki atom bölgesinde (Y ve Cu), artan antimon(Sb) miktarı ile süperiletkenliğin nasıl etkilendiği araştırıldı.

**Anahtar sözcükler:**  $Sb_2O_3$  katkılı  $YBa_2Cu_3O_y$  seramik süperiletkenleri, Y(123)'e katkı atomlarının etkisi.

## ABSTRACT

The high-temperature superconductors known as perovskites are a mixture of metal oxides which display the mechanical and physical properties of ceramics. YBCO is a very common Type II superconductor. A key element to the behavior of these materials is the presence of planes containing copper and oxygen atoms chemically bonded to each other. The special nature of the copper-oxygen chemical bond permits materials to conduct electricity very well in some directions. The  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (YBCO) sample made in this our study was the first material ever to have a superconducting transition temperature above the liquid nitrogen temperature (BCS based predictions had suggested a limit to  $T_c$  of about 30-40K). The nearly 92 K superconductor,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$  has proved to be highly adaptable chemically as it can accommodate a wide variety of cationic and anionic substitutions.

In this thesis, it was tried to determine the effects of partial substitutions of Sb element instead of Y and Cu sites on superconducting properties of YBCO system. In previous researches it was reported that especially critical temperature was not much effected by doped Sb. Differently from these researches, it was investigated to obtain the difference between substitution by Sb for Y and Cu sites in this study.

Two group of samples substituted by  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , were prepared by conventional solid-state reaction technique. All of the new samples were characterized by AC susceptibility measurements, XRD and EDAX analysis, SEM microphotographs and finally density measurements. Critical temperature, diamagnetic transitions and quality of the samples were determined from the AC susceptibility measurements. Lattice parameters, crystal structures and impurities could be investigated, also oxygen content that depends on the length of c axis was found, too, from XRD patterns. SEM microphotographs have shown the microstructure, the sizes and orientation of superconducting grains as well as the pores between them. In addition, we compared density-porosity measurements with SEM microphotographs. Finally,

from EDAX analysis, we could investigate weight ratios of elements in various regions of samples. In summary, we researched how superconducting properties were affected by increasing the amount of Sb in both sites.

**Keywords:**  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  doped  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  ceramic superconductors, effect of doping on Y (123).





# İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
İçindekiler.....	ix
Tablo Listesi.....	xiii
Şekil listesi.....	xiv

## Birinci Bölüm

### GİRİŞ

1.1 Süperiletkenliğin Keşfi.....	1
1.2 Tarihsel Gelişme.....	3
1.3 Süperiletkenlerin Özellikleri.....	5
1.3.1 Elektromanyetik Özellikleri .....	5
1.3.1.1 Sıfır Direnç ve Geçiş Sıcaklığı.....	5
1.3.1.2 Kritik Alan ( $H_c$ ).....	6
1.3.1.3 Meissner Etkisi.....	8
1.3.2 Termodinamik özellikleri.....	9
1.3.2.1 Süperiletkenin Serbest Enerjisi.....	10
1.3.2.2 Entropi (S).....	12
1.3.2.3 Süperiletkenin Isı Sığası ( $C_s$ ).....	13
1.4. Süperiletkenlik Teorileri.....	14
1.4.1 İki-Sıvı Modeli ve London Teorisi.....	14
1.4.1.1 London Eşitlikleri.....	15
1.4.2 Ginzburg-Landau Teorisi.....	18
1.4.2.2 II.Tip Süperiletkenler.....	21
1.4.3 Süperiletkenliğin Mikroskopik Modeli (BCS).....	23
1.4.3.1 Cooper Çiftlenimi.....	24
1.4.3.2 BCS Enerji Aralığı.....	26

## İkinci Bölüm

### YÜKSEK SICAKLIK SÜPERİLETKENLERİ

2.1 Giriş.....	28
2.2 Yüksek Sıcaklık Süperiletkenlerin Yapısal Özellikleri.....	29
2.3 Yüksek Sıcaklık Süperiletkenlerinde Elektron Çiftlenimi.....	33
2.4 $YBa_2Cu_3O_8$ 'nun Genel Özellikleri.....	34
2.4.1 Kristal kimyası ve iyon katkılama-yerdeğiştirme etkileri .....	37
2.4.2 Antimon (Sb) Katkılama Çalışmaları.....	39
2.4.3 Yitrium Bölgesine Katkılamalar.....	39
2.4.3.1 Lantanitlerle.....	39
2.4.3.2 Diğer +3 Değerlikli İyonlarla.....	40
2.4.3.3 Kalsiyumla(Ca) Katkılama.....	40
2.4.3.4 (+2) Değerlikli İyonlarla Katkılama.....	41
2.4.3.5. Monovalentlerle Katkılama.....	41
2.4.3.6 Farklı Katkılamalar.....	42
2.4.4 Ba- Bölgesine Yapılmış Katkılama Çalışmaları.....	42
2.4.5 Cu Bölgesine Yapılmış Katkılamalar.....	42
2.4.5.1 Kobalt (Co) Katkısı.....	44
2.4.5.2 Demir (Fe) Katkısı.....	45
2.4.5.3 Nikel (Ni) Katkısı.....	45
2.4.5.4 Çinko (Zn) Katkısı.....	46
2.4.5.5 Galyum (Ga) Katkısı.....	46
2.4.5.6 Alüminyum (Al) Katkısı .....	46
2.4.5.7 Altın (Au) Katkısı.....	46
2.4.5.8 Gümüş (Ag) ve Platinyum (Pt) Katkısı.....	47
2.4.5.9 Paladyum (Pd) Katkısı.....	47
2.4.5.10 Lityum ve Magnezyum Katkısı.....	48
2.4.6 Oksijen Boşluklarının Etkisi .....	48

## Üçüncü Bölüm

### DENEYSEL YÖNTEMLER

3.1 YBCO Süperiletken Bulk Örneklerin Hazırlanması.....	50
3.2 Karakterizasyon Sistemleri.....	52
3.2.1 AC Manyetik Süseptibilite Ölçümü.....	52
3.2.1.1 AC Manyetik Süseptibilite Ölçüm Sistemi.....	54
3.2.2 X-Işın Difraktometre (XRD) Analizleri.....	55
3.2.3 SEM ve EDAX Analizleri.....	57
3.2.3.1 SEM'in Çalışma Prensipleri.....	58

## Dördüncü Bölüm

### DENEYSEL SONUÇLAR ve BULGULAR

4.1 Yttriyum Bölgesindeki Kısmi Antimon(Sb) Katkısının YBCO sisteminin Süperiletkenlik Özellikleri üzerine Etkisi.....	60
4.1.1 XRD Ölçüm Sonuçları.....	60
4.1.2 AC Manyetik Süseptibilite Ölçüm Sonuçları .....	64
4.1.3 SEM ve EDAX Sonuçları.....	67
4.1.4 Yoğunluk ve Porozite Ölçüm Sonuçları.....	71
4.2 Bakır Bölgesindeki Kısmi Antimon(Sb) Katkısının YBCO sisteminin Süperiletkenlik Özellikleri üzerine Etkisi.....	74
4.2.1 XRD Sonuçları.....	74
4.2.2 AC Manyetik Süseptibilite Sonuçları.....	78
4.2.3 SEM ve EDAX Sonuçları.....	80
4.2.4 Yoğunluk ve Boşluk (Porozite) Ölçüm Sonuçları.....	83

**Beşinci Bölüm****SONUÇ**

5.1 Genel Sonuç.....	85
Ekler	
Ek-A.....	91
Ek-B.....	92
Kaynaklar.....	93



## TABLO LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 2.1 Farklı YBCO fazları için Bakır-Kritik Sıcaklık gösterimi.....	36
Tablo 2.2 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 'nin bazı fiziksel parametreleri.....	37
Tablo 2.3 $YBa_2(Cu_{1-x}M_x)_3O_8$ yapılarında bulunan kritik sıcaklıklar (J.M.S.Skalle, 1998).....	44
Tablo 4.1 $Y_{1-x}Sb_xBa_2Cu_3O_y$ ( $0.05 \leq x \leq 0.20$ ) malzemelerinin ölçülmüş bazı yapısal karakteristikleri.....	73
Tablo 4.2 $YBa_2Cu_{3-x}Sb_xO_y$ ( $0 \leq x \leq 0.20$ ) süperiletken örneklerin ölçülmüş bazı yapısal karakteristikleri.....	84

## SEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 1.1 Normal metal ve süperiletkenin düşük sıcaklıklarda davranışı.....	2
Şekil 1.2 Civanın süperiletkenliğe geçiş sıcaklığı.....	2
Şekil 1.3 Süperiletkende sürekli akım şekil diyagramı.....	6
Şekil 1.4 Niobiyum-Titanyum ticari süperiletken alaşımının kritik akım yüzeyi. (Hampshire,R.,Suttan,J.,and Taylor,M.T.(1969).....	7
Şekil 1.5 Meissner etkisiyle mıknatısın süperiletken üzerinde havada asılı kalır.....	8
Şekil 1.6 Süperiletkende dış manyetik alana zıt yönlü bir manyetizasyon oluşur....	10
Şekil 1.7 Normal metal ve süperiletkenin serbest enerjisinin manyetik alanla değişimi.....	11
Şekil 1.8 Normal ve süperiletken hal ısı sıçması.....	14
Şekil 1.9 Süperiletkenin iletim elektronlarının sıcaklıkla değişimi.....	15
Şekil 1.10 Süperiletkenin karakteristik özelliği-nüfuz derinliği.....	17
Şekil 1.11 $\kappa \ll 1$ için SN arayüzeyinde H manyetik alanı ve $\psi$ düzen parametresinin durumu.....	20
Şekil 1.12 $\kappa \gg 1$ için, SN arayüzeyinde H ve $\psi$ 'nin değişimi.....	21
Şekil 1.13 Herbir akı tüpü kuantize olmuş manyetik akı içerir .....	22
Şekil 1.14 İlk elektron örgüde bozunuma sebep olurken, ikinci elektron bu örgü bozunumu tarafından o bölgeye doğru çekilir.....	24
Şekil 1.15 BCS enerji aralığının iki farklı sıcaklıktaki( $T > T_c$ ve $T < T_c$ ) durumu.....	26
Şekil 2.1 Süperiletken kritik sıcaklıklarının zaman içindeki gelişimi.....	28

Şekil 2.2 Bakır alaşımlı süperiletkenlerin genel şematik diyagramı (C.W.Chu, 2001).....	31
Şekil 2.3 Bakır alaşımlı süperiletkenlerin genel faz diyagramı.....	32
Şekil 2.4 a) İzotropik s-dalga ve b) Anizotropik d-dalga hallerinin elektron çifti dalga fonksiyonlarının şekillenimi. ....	33
Şekil 2.5 Cooper çiftlerinin eski (fonon) ve yeni (spin dalgaları) model şematik gösterimi.....	34
Şekil 2.6 $YBa_2Cu_3O_7$ -süperiletken birim hücre kristal yapısı.....	35
Şekil 2.7 $YBa_2Cu_{3-z}M_zO_8$ 'daki $M=Ni^{+2}$ , $Zn^{+2}$ , $Al^{+3}$ , $Fe^{+3}$ ve $Co^{+3}$ katkı yoğunluklarına karşılık $T_c$ 'deki değişim.....	43
Şekil 3.1 AC-Süseptibilite Ölçüm Sistemi(İYTE-Karakterizasyon Lab.).....	54
Şekil 3.2 SEM'in şematik diyagramı.....	58
Şekil 4.1 $Y_{1-x}Sb_xBa_2Cu_3O_y$ süperiletken örneklerin XRD desenleri.....	63
Şekil 4.2 $Y_{1-x}Sb_xBa_2Cu_3O_y$ süperiletken örneklerin AC-man.süs.-sıc. değ.....	66
Şekil 4.3 B örneğinin farklı iki bölgesi için EDAX analiz sonuçları.....	68
Şekil 4.4 Cu atomlarının yapıda farklı bölgelerde CuO olarak gözlenir.....	68
Şekil 4.5 $YBa_2SbO_6$ ve CuO fazları oldukça belirginleşir.....	69
Şekil 4.6 $Y_{1-x}Sb_xBa_2Cu_3O_y$ ( $0.05 \leq x \leq 0.20$ ) örnekleri için sırayla iç bölge ve üst yüzey SEM görüntüleri.....	71
Şekil 4.7 $Y_{1-x}Sb_xBa_2Cu_3O_y$ ( $0.05 \leq x \leq 0.20$ ) örneklerin yoğunluk ve porozitelerinin katkı miktarı ile değişim eğrileri.....	72
Şekil 4.8 $YBa_2Cu_{3-x}Sb_xO_y$ süperiletken örneklerin XRD desenleri.....	77
Şekil 4.9 $YBa_2Cu_{3-x}Sb_xO_y$ ( $0 \leq x \leq 0.20$ ) süperiletken örneklerin AC-manyetik süseptibilite-sıcaklık değişim eğrileri.....	79
Şekil 4.10 $YBa_2Cu_{3-x}Sb_xO_y$ ( $0 \leq x \leq 0.20$ ) süperiletken örneklerinden $x = 0.10$ molar katkılama yapılmış $YBa_2Cu_{3-x}Sb_xO_y$ grubundan C örneğinin iki farklı bölgesi için EDAX analizleri.....	80

Şekil 4.11 $YBa_2Cu_{3-x}Sb_xO_y$ grubundan D(0.15) ve E(0.20) örneklerinin EDAX analizleri.....	81
Şekil 4.12 $YBa_2Cu_{3-x}Sb_xO_y$ ( $0 \leq x \leq 0.20$ ) süperiletken örneklerin sırayla iç bölge ve üst yüzey SEM görüntüleri.....	83
Şekil 4.13 $YBa_2Cu_{3-x}Sb_xO_y$ ( $0 \leq x \leq 0.20$ ) süperiletken örneklerin yoğunluk ve porozitelerinin katkı miktarı ile değişim eğrileri.....	84









# BİRİNCİ BÖLÜM

## GİRİŞ

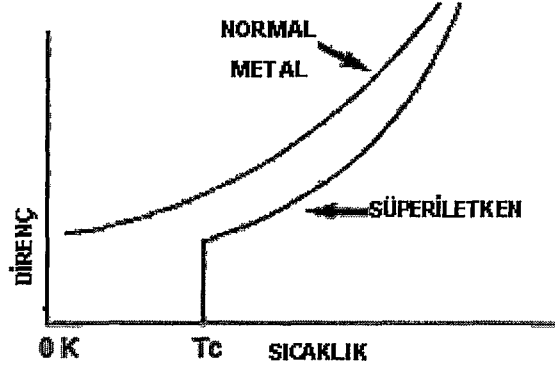
### 1.1 Süperiletkenliğin Keşfi

Süperiletkenlik, bazı metallerin oldukça düşük sıcaklıklardaki elektriksel ve manyetik özelliklerinin sıra dışı haline verilen addır. Yani bir süperiletken sıcaklığı, belli bir sıcaklığın altına düşürüldüğünde, elektrik yük akışına karşı tüm elektriksel direncini kaybeder. Maddenin, faz değiştirdiği bu sıcaklığa, “kritik sıcaklık” denir ve  $T_C$  ile gösterilir.

Düşük sıcaklık fiziğinin tarihi, 1908 yılında Hollandalı fizikçi Heike Kamerling Onnes’in kaynama sıcaklığı 4.2K (-268.8°C) olan helyumu sıvılaştırması ile başlamıştır. O zamana kadar oksijen, azot ve hidrojen gazları sıvılaştırılmış ve sıvılaştırılmamış son doğal gaz olarak helyum kalmıştı. Temmuz 1908’de Onnes, çalışmaları sonucunda elde ettiği 60 cm<sup>3</sup>’lük sıvı helyumunun yoğunluğunun suya göre çok daha düşük olduğunu yani mutlak sıfır civarında, farklı bir fiziksel olayın ortaya çıktığını gördü. Bundan sonra incelemelerinin yönünü değiştirerek, düşük sıcaklıklarda malzemelerin sistematik davranışı üzerine yoğunlaştı.

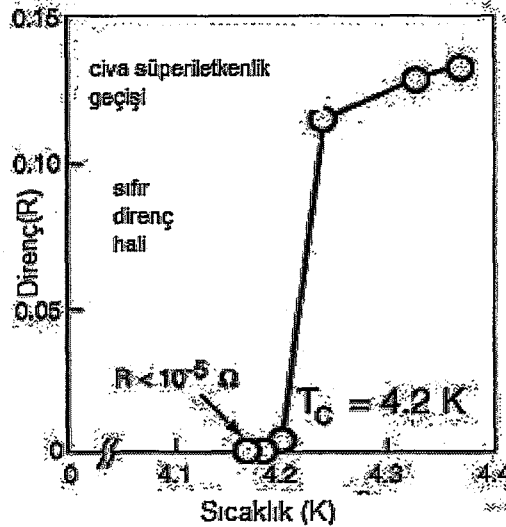
O sıralarda bir grup araştırmacı yeni keşfedilmiş sıvı helyumu kullanarak oda sıcaklığında (300K) mükemmel iletkenlik gösteren bakır(Cu), altın(Au) ve platinyumun (Pt) davranışını araştırmaya başladılar. Son derece düşük sıcaklıklarda bu metallerin direncinin belli bir düzeyde sabit kaldığını gözlemlediler. Bu davranışı da malzemedeki safsızlıklara bağladıkları için Onnes saf olarak bulunması kolay olan civayı (Hg) deneylerinde kullanmaya karar verdi.

Bu şanslı bir seçimdi ve helyum atmosferik kaynama sıcaklığı,  $T_c = 4.2$  K olan civanın kritik geçiş sıcaklığına çok yakındı. Asıl önemlisi de civa, o zamanda elde edilebilecek bir sıcaklıkta süperiletken hale geçmekteydi.



Şekil 1.1 Normal metal ve süperiletkenin düşük sıcaklıklarda davranışı (WEB\_1, 2003).

Onnes; sıcaklık azalırken civa direncinin beklenen bir azalma gösterdiğini, fakat daha düşük sıcaklıklarda yani yaklaşık 4.2 K de direncinin  $0.8 \Omega$  dan  $3 \times 10^{-6} \Omega$  gibi çok daha küçük bir değere düştüğünü ve bu düşmenin 0.01 K'lik bir sıcaklık aralığında olduğunu gözlemledi. Bu olaya ismini veren dirençsizlik durumu (sonsuz iletkenlik) **Süperiletkenlik** olarak adlandırıldı. Onnes, yaşamı boyunca süperiletkenliği farklı açılardan inceledi ve süperiletkenlerin davranışlarının elektrik akımlarından, manyetik alanlardan ve sıcaklıktan etkilenebileceğini buldu. 1913 yılında da, bu alandaki çalışmalarından dolayı Nobel ödülü kazandı.



Şekil 1.2 Civanın süperiletkenliğe geçiş sıcaklığı (WEB\_1, 2003).

## 1.2 Tarihsel Gelişme

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 manyetik alanı dışladığını keşfetmeleri ile atıldı.

İletkene doğru hareket eden bir mıknatıs, iletken içinde bir akım indükler. Bu elektrik üreteçlerinin temel çalışma prensibidir. Fakat bir süperiletken içinde indüklenen akım, bu alanı dışarılar. Bu olay, **Mükemmel Diyamanyetizma** olarak bilinir ve günümüzde, sık sık "**Meissner etkisi**" olarak isimlendirilir ki bu etki, bir mıknatısın süperiletken üzerinde gerçekten asılı kalabileceği kadar güçlüdür.

İlerleyen yıllarda farklı süperiletken metal, alaşım ve bileşikler keşfedildi. 1941'de metalik Niyobyum-Nitrat bileşiminin 16 K'de ve 1953'de Vanadyum-Silikon bileşiminin 17.5 K'de süperiletken faza geçtiği belirlendi. 1962'de de Westinghouse'daki bilim adamları, Niobiyum ve Titanyum alaşımı olan, ilk ticari süperiletken teli oluşturdular. Bu telin yüksek enerjideki ilk kullanımı ise, 1987'de Fermilab'da parçacık hızlandırıcı elektromıknatıslarda oldu.

Süperiletkenlik olayını teorik olarak açıklamak için de birtakım gelişmeler kaydedildi. Bununla ilgili ilk sezgisel teori, Fritz ve Heinz London tarafından 1935 yılında geliştirilmişti. Ancak oldukça fazla kabul gören, süperiletkenliğin asıl doğasını ve kökenini açıklayan ilk teori, 1957'de Amerikalı Fizikçiler John Bardeen, Leon Cooper ve John Schrieffer (BCS) tarafından geliştirildi. Onlara 1972'de Nobel ödülü kazandıran BCS teorisi, matematiksel olarak karmaşıktır ve süperiletkenliği, elementler ve basit alaşımlar için mutlak sıfıra yakın sıcaklıklarda açıklar. Yani daha yüksek sıcaklıklarda ve farklı süperiletken sistemler için, süperiletkenliğin nasıl oluştuğunu tamamıyla açıklamada yetersizdir.

1962'de Brian D. Josephson'un iki süperiletken malzeme arasında, hatta onlar ince bir süperiletken olmayan malzeme yada yalıtkan ile ayrıldığında bile, elektrik akımının

oluşacağını ileri sürmesi, bir başka önemli teorik gelişme oldu. Bu tünelleme olayı, günümüzde “Josephson Etkisi” olarak bilinir ve en zayıf manyetik alanları bile dedekte edebilen bir alet olan SQUID gibi elektronik aletlere uygulanabilmiştir.

1980’ler süperiletkenlik alanındaki buluşların en parlak dönemi oldu.1964’de, Stanford Üniversitesinden Bill Little’ın organic (karbon-tabanlı) süperiletkenlerin olasılığını önermesinden sonra bu teorik süperiletkenlerin ilki 1980’de, Kopenhagh Üniversitesinden Danimarkalı araştırmacı Klaus Beechaard ve üç Fransız tarafından başarılı bir şekilde sentezlendi.

1986 yılı ise, süperiletkenlik dünyasında bir dönüm noktasıdır. IBM Araştırma Laboratuvarındaki araştırmacılardan Alex Müller ve Georg Bednorz, o zamana kadar bilinen en yüksek sıcaklık 30 K’de kırılğan süperiletken olan bir seramik oluşturdu. Seramiklerin normalde yalıtkan olması, bu keşfi son derece ilginç hale getirdi. Müller ve Bednorz’un sentezlediği, La-Ba-Cu-O bileşiği; yüksek sıcaklık süperiletkenlik (HTSC) dönemini başlattı. Bu olay, süperiletkenlik alanında hareketlilik yarattı. Dünyanın her tarafından araştırmacılar, daha yüksek kritik sıcaklıklı ( $T_C$ ), düşünülebilecek her türlü seramik kombinasyonları hazırlamaya başladılar.1987’nin ocak ayında, C.W.Chu ve M.K.Wu başkanlığındaki bir grup araştırmacı, Müller ve Bednorz yapıdaki lantanyum yerine yitrium katarak 93 kelvinlik kritik sıcaklığa ulaşmayı başardılar. Böylece ilk kez, bir malzemedeki ( $YBa_2Cu_3O_7$ ) oldukça yaygın bir soğutucu olan sıvı azottan(77K) daha yüksek sıcaklıklarda süperiletkenlik elde edildi ve helyumla çalışan soğutucular yerine daha ucuz olan azotla çalışan soğutucuları kullanarak süperiletkenliği çalışmak mümkün hale geldi.

Yüksek geçiş sıcaklıklı seramik süperiletkenlerin şimdilerde revaçta olan sınıfı civalı-bakır alaşımlarıdır. Bu bileşenlerden birinin ilk sentezi, Zürih’teki (İsviçre) bir grup tarafından başarılmıştır.  $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$  bileşiğinde  $T_C$ , düşük ve yaklaşık 30 GPa basınç altında sırasıyla 134 K ve 164 K’lik rekor değerine ulaştırılmıştır. Şu anda bilinen en yüksek kritik sıcaklık rekoru 1995 yılında, 138 kelvinle (normal basınçta)  $Hg_{0.8}Tl_{0.2}Ba_2Ca_2-Cu_3O_{8.33}$  bileşiği (seramiği) kullanılarak elde edildi.

Ve son olarak; 2001 yılının ocak ayında; Jun Akimitsu ve ekibi tarafından basit intermetalik  $MgB_2$ 'in 40 K civarında süperiletkenliğinin ortaya çıkarılması hem teorik hem de deneysel olarak yoğun çalışmaları başlatmıştır. Basit kristal yapısı, büyük koherans uzunluğu, yüksek kritik akım yoğunluğu( $J_c$ ) ve kritik alanı( $B_{c2}$ ) ve grain sınırlarının akıma karşı geçirgenlikleri ile  $MgB_2$ ; hem büyük ölçüdeki uygulamaları hem de elektronik alet uygulamaları için iyi malzeme olacağını sözünü verir. İkili bir bileşik olan  $MgB_2$ , hegzagonal  $AlB_2$  yapısında kristalleşir. Ayrıca spesifik ısı, raman saçılması ve NMR incelemeleri  $MgB_2$ 'in, s-dalga simetrlili elementel BCS süperiletkeni olduğunu göstermiştir.

### 1.3. Süperiletkenlerin Özellikleri

Süperiletkenlik, metal ve alaşımlar arasında oldukça yaygındır. Genelde;

- a) Alkali metallerde (Li, Na, K, Rb)
  - b) İyi iletkenlerde (Cu, Ag, Au)
  - c) Antiferromanyetik ve ferromanyetik metallerde (Cr, Mn, Fe, Co, Ni)
- beklenildiğinin aksine gözlenmez.

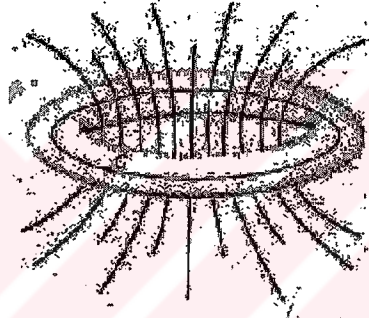
Bugün 6000'den fazla süperiletken malzeme bilinmektedir ve bu sayı her geçen gün artmaktadır. Genellikle, elementlerden daha çok alaşım ve bileşik süperiletkenler vardır. Bugüne kadar bilinen en yüksek kritik sıcaklığa sahip element niobiyum (9.26 K) ve en düşük kritik sıcaklıklı element ise tungstendir (0.012 K).

#### 1.3.1.Elektromanyetik Özellikleri

##### 1.3.1.1. Sıfır Direnç ve Geçiş Sıcaklığı

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 ki bu da enerjilerinin bir kısmını ısı enerjisi olarak harcamalarına yol açar. Bu etkiye de

malzemenin elektriksel direnci denir. Kritik sıcaklık olarak isimlendirilen belirli bir sıcaklığın( $T_C$ ) altında bazı metal ve alaşımların dirençleri tamamen ortadan kaybolur. Bu da sürekli akımlara yol açar. Yani süperiletken malzemede; bir kere başlatılan akım, herhangi bir voltaj uygulanmasına gerek kalmadan geçmeye devam edecektir. Bu Ohm Kanununun, yani  $R=0$  olmasının bir sonucudur. Bazen aşırı akım olarak da adlandırılan bu sürekli akımların, herhangi bir kayba uğramadan birkaç yıl sürdüğü gözlenmiştir(Şekil 1.3). 1956 yılında Büyük Britanya'da S.S Collins tarafından yapılan bir deneyde, bir süperiletken halkadaki akım 2,5 yıl sürdürülebilmiştir. Bu akım, halkayı kritik sıcaklığın altında tutmak için gereken sıvı helyum sağlanmasının bir grev dolayısıyla gecikmesi sonucu durmuştur (Steve Van Wyk).



**Akı çizgileri**

**Şekil 1.3 Sürekli Akım Şekil Diyagramı(WEB\_2, 2004).**

### 1.3.1.2 Kritik Alan ( $H_c$ )

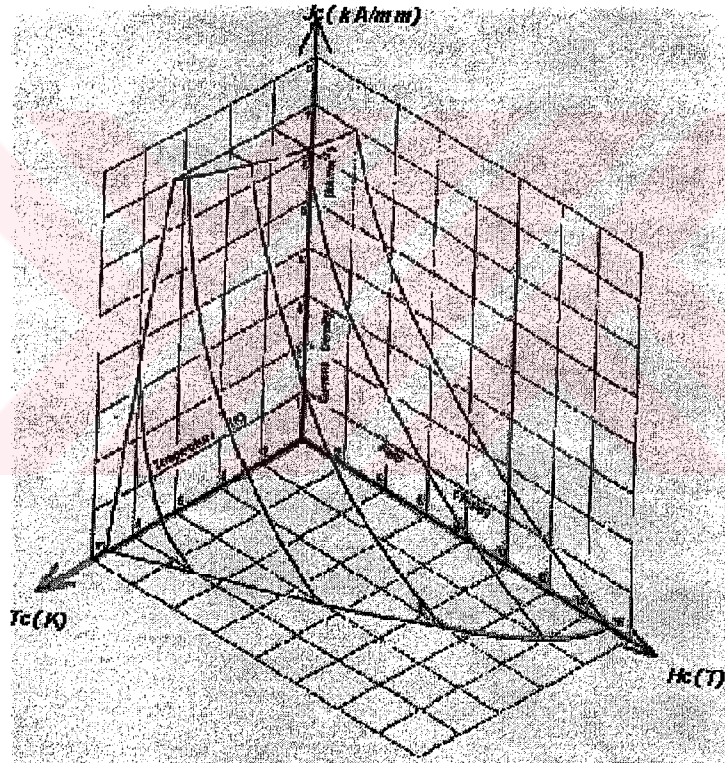
Keşfinden kısa bir süre sonra, süperiletkenliğin yalnızca malzemenin sıcaklığını artırarak değil, nispeten zayıf bir manyetik alana yerleştirerek de ortadan kaldırılabileceği bulundu. Bu alan, bulk malzemenin kritik alanı olarak isimlendirilir ve Tunn Yasası ile yaklaşık olarak verilen, aşağıdaki eşitlikle sıcaklığa bağlılık gösterir.

$$H_c(T) \approx H_c(0) \left[ 1 - (T/T_c)^2 \right] \quad (1.1)$$

bu ifadedeki  $H_c(0)$ , her malzeme için özel bir değere sahip olacak şekilde mutlak sıfırdaki kritik sıcaklıktır. Yani malzemenin kritik sıcaklık – kritik alan değişimi her malzeme için özeldir.



Süperiletkenliği bozan kritik alan, dış kaynaklardan uygulanmasının yanında malzemedan uygun bir iletim akımı geçirilerek de üretilebilir. Malzemedan geçirilen akım belli bir değeri geçtiğinde, oluşturduğu manyetik alan yüzey akımlarını tamamen çökertir ve normal hale geçişi sağlar. Kritik iletim akımından dolayı süperiletkenliğin bozulması **Silsbee Etkisi** olarak isimlendirilir.  $r$  yarıçaplı bir tel için bu kritik akım,  $2\pi r B_c / \mu_0$ 'a eşittir. Bu durumda, bir süperiletken malzeme için belirlenmesi gereken ve bu malzemeye özgü üç temel büyüklükten söz edilir. Bunlar; kritik sıcaklık ( $T_c$ ), kritik akım yoğunluğu ( $J_c=I_c/A$ ) ve kritik manyetik alan ( $H_c$ ).

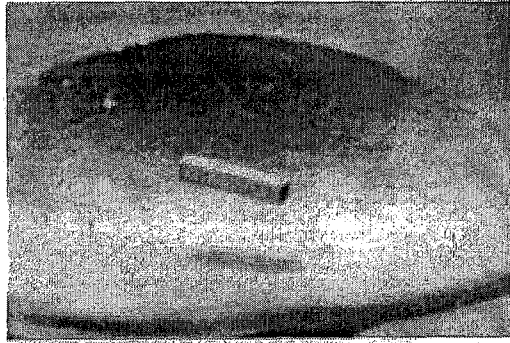


**Şekil 1.4** Niobiyum-Titanyum ticari süperiletken alaşımının kritik akım yüzeyi. Hampshire,R.,Suttan,J.,and Taylor,M.T.(1969), (WEB\_3,2003).

### 1.3.1.3 Meissner Etkisi

Süperiletkenliğin keşfinden sonra, 22 yıl boyunca bir süperiletkenin yalnızca ideal bir iletken, yani sıfır dirençli bir metal olduğuna inanıldı. Aslında mükemmel bir iletken, dış manyetik alan sıfırken, kritik sıcaklığın altına kadar soğutulup daha sonra bir manyetik alan içine sokulduğunda, manyetik alan çizgilerini dışarlar. Bunun nedeni alanın iletken yüzeyine nüfuz etmesiyle birlikte, Lenz kuralı gereğince alana zıt yönde bir manyetik alanın ortaya çıkmasıdır. Fakat iletkene öncelikle bir alan uygulanıp, daha sonra soğutulduğunda, malzeme içine giren manyetik akı dış manyetik alan kaldırılrsa bile değişmez. Mükemmel iletkenlerin, manyetik alan içindeki davranışı, alan değişimlerini önlemeye çalışan **Eddy Akımları** ile açıklanır.

Süperiletkenlerin de manyetik alana karşı böyle bir davranış sergileyeceği sanılıyordu. Fakat W.Meissner ve R.Ochsenfeld bunun doğru olmadığını ve  $T < T_C$ 'de, süperiletken içinde indüklenen alanın(B), dış manyetik alanın uygulanış sırasından tamamen bağımsız olarak sıfır olduğunu gözlemlediler. Süperiletken bir dış manyetik alan içinde soğutulursa, geçiş sıcaklığına ulaşıldıktan sonra, içindeki tüm manyetik alan çizgilerini uzaklaştırır (B=0). Süperiletkenin içindeki manyetik akıyı bu şekilde tamamen dışarlaması, **Meissner Etkisi** olarak bilinir.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 1.5** Meissner etkisiyle mıknatısın süperiletken üzerinde havada asılı kalır.

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 eksenini boyunca yönelmiş olan bir dış

$$B_{uy} = B_0 = \mu_0 H \quad (1.2)$$

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

$$M = \chi_m H \quad (1.3)$$

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

### 1.3.2 Termodinamik özellikleri

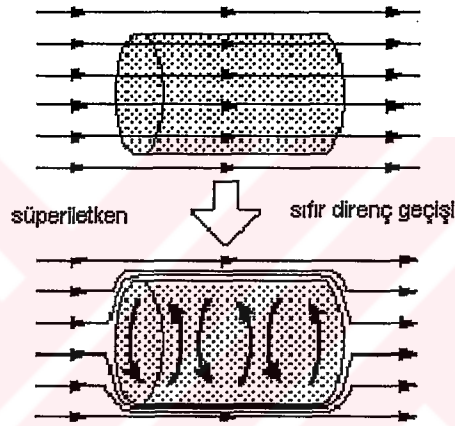
Bir metalin ısısal özellikleri de, elektromanyetik özellikleri gibi, süperiletken faza geçiş süresince sıcaklık azalırken keskin bir geçiş gösterir. Meissner etkisi, manyetik alanın varlığında normal-süperiletken geçişin tersinir bir işlem olduğunu gösterir. Bu durumda Q ısısı alındığında madde süperiletken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

$$H_C = H_0 \left[ 1 - (T/T_C)^2 \right] \quad (1.4)$$

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

### 1.3.2.1 Süperiletkenin Serbest Enerjisi

Süperiletken halin daima daha düşük enerjili olması ve geçiş sıcaklığında normal ve süperiletken hal enerjilerinin eşitliği nedeniyle (Poole et al.,1995) serbest enerji, başlangıç noktası alınır.



Şekil 1.6 Süperiletkende dış manyetik alana zıt yönlü bir manyetizasyon oluşur (WEB\_1, 2003).

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

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

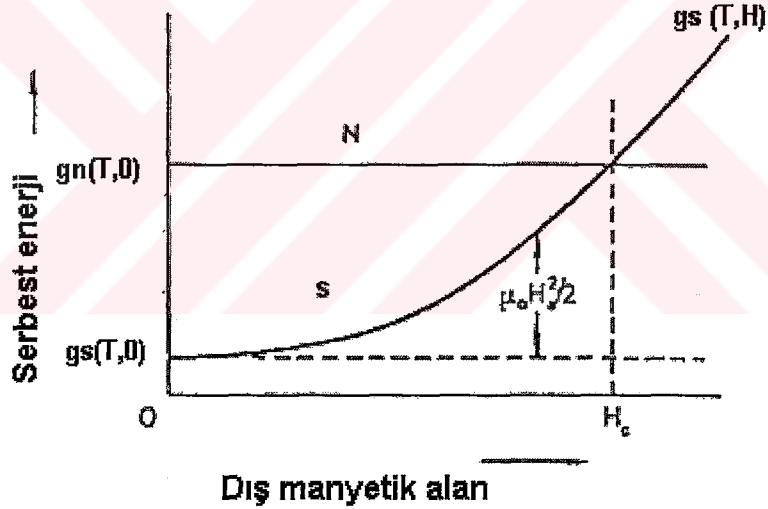
$$\Delta g(H_a) = -\mu_0 \int_0^{H_a} \vec{M} d\vec{H}_a \quad (1.5)$$

Süperiletkene uygulanan manyetik alan, maddenin manyetik alana göre negatif yönlü bir manyetizasyon üretir. Yani  $M = -H$  olur ve (1.5) denkleminde, serbest enerjinin bir artış gösterdiğini görebiliriz.

$$g_s(T, H) = g_s(T, 0) + \mu_0 \int_0^{H_a} |M| dH_a \quad (1.6)$$

$$g_s(T, H) = g_s(T, 0) + \mu_0 \frac{H_a^2}{2}$$

böylece bir süperiletkene bir manyetik alan uygulandığında, serbest enerjisi;  $\mu_0 H_a^2/2$  kadar artar.



Şekil 1.7 Normal metal ve süperiletkenin serbest enerjisinin manyetik alanla Değişimi (Physics 389 F2000, Lect 25).

Şekilden de görüldüğü gibi alan şiddeti yeterince artırılırsa, süperiletken halin serbest enerjisi, normal halininkinden fazla olacaktır. Bu durumda da metal artık süperiletken olarak kalmaz ve normal hale döner. Yani;

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

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

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

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

### 1.3.2.2 Entropi (S)

Birim hacim başına entropi ( $S = -\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_{P, H_a}$ ) kullanılarak; iki faz arasındaki entropi farkı, kritik manyetik alan cinsinden belirlenir.

$$S_n - S_s = -\mu_0 H_c \frac{dH_c}{dT} \quad (H_a, T \text{ 'den bağımsız}) \quad (1.9)$$

yukarıdaki eşitlikten de bazı önemli fiziksel sonuçlar çıkarılabilir. Bunlar;

- $H_c$ , sıcaklık ile ters orantılı olduğundan dolayı,  $dH_c/dT$  daima negatif ve böylece (1.9) eşitliğinin sağ tarafı daima pozitif olmalıdır. O halde; süperiletken halin entropisi, normal hal entropisinden daha küçük yani, süperiletken faz normal fazdan daha düzenlidir.
- $T = T_c$  'de  $S_s = S_n$  olduğuna göre, kritik sıcaklıktaki faz geçişi için bir ısıdan ( $\Delta Q = T\Delta S$ ) söz edilmez ve bundan ötürü bu geçiş, ikinci mertebe faz geçiştir.
- $T < T_c$  'de süperiletken fazdan normal faza geçiş, yeterince güçlü bir manyetik alan uygulandığında oluşur. Çünkü bilindiği gibi  $S_s < S_n$  'dir ve böyle bir geçiş ancak ısı absorpsiyonu ile olabilir. Böylece  $T < T_c$  'de manyetik alandan dolayı ortaya çıkan faz geçişleri birinci mertebe faz geçişleridir.

### 1.3.2.3 Süperiletkenin Isı Sığası ( $C_s$ )

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

- $T_c$ 'de;  $C_s(T_c) \cong 3C_n(T_c)$  olacak şekilde, süperiletken hal elektronik spesifik ısısında bir sıçrama gözlenir.
- $T < T_c$ 'de;  $C_s$  lineer olmayan(exponansiyel), hızlı bir düşüş gösterir ve termodinamiğin üçüncü yasası gereğince de  $T = 0$ 'da sıfır olur.

Entropiye bağlı olarak spesifik ısıyı ele alırsak, bazı aydınlatıcı eşitliklere ulaşabiliriz.  $C = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)$  ve (1.9) eşitliği kullanılarak iki faz arasındaki ısı sığası farkı;

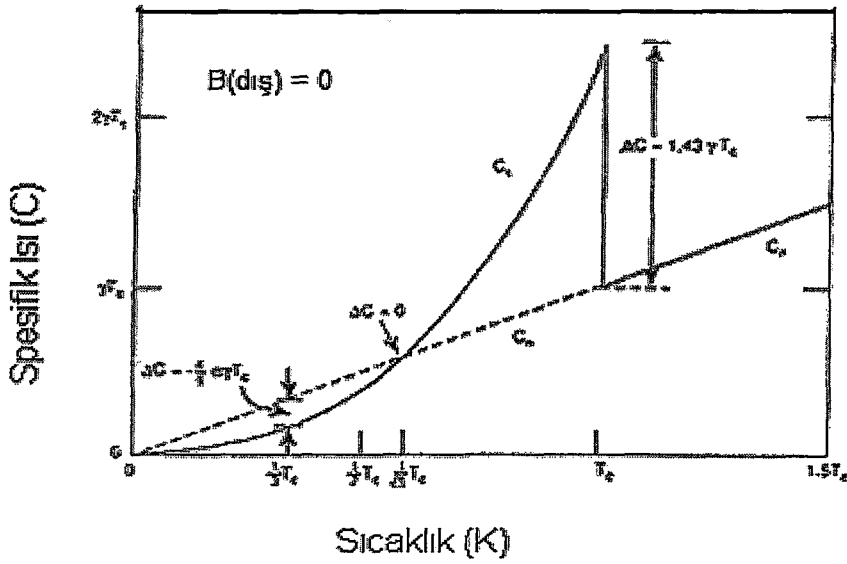
$$C_s - C_n = \mu_0 T \left[ \left( \frac{\partial H_c}{\partial T} \right)^2 + H_c \frac{\partial^2 H_c}{\partial T^2} \right] \quad (1.10)$$

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

$$C_s - C_n = \mu_0 T \left( \frac{\partial H_c}{\partial T} \right)_{T_c}^2 \quad (1.11)$$

bulunur. Bu formül Rutgers Formülü olarak bilinir ve  $T = T_c$ 'de , sıcaklığın bir fonksiyonu olarak spesifik ısıda süreksiz bir sıçramanın varlığını gösterir. Bu durumda süperiletken haldeki elektronik ısı sığası  $-1/T$  ile orantılı bir argüman ile exponansiyel bir bağımlılığa sahiptir  $C_s \propto \exp[\Delta(T)/k_B T]$ .

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



Şekil 1.8 Normal ve süperiletken hal ısı sığası (WEB\_4, 2004).

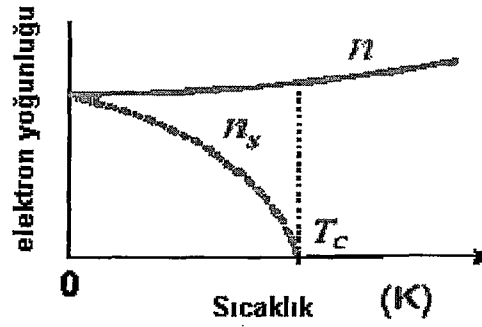
## 1.4 Süperiletkenlik Teorileri

- 1934 Gorter ve Casimir tarafından iki- sıvı modeli ortaya atıldı.
- 1935 London Teorisi
- 1950 Ginzburg- Landau Teorisi
- 1957 BCS Teorisi

### 1.4.1 İki-Sıvı Modeli ve London Teorisi

Bu modelde  $n_s$  süperiletkenlik elektronları ve  $n_n$ , normal hal elektronlarını göstermek üzere toplam elektron yoğunluğu  $n = n_s + n_n$  ile ifade edilir. Sıcaklık 0'dan  $T_c$ 'ye doğru artarken  $n_s$ ,  $n$ 'den 0'a doğru bir azalma gösterir.





Şekil 1.9 Süperiletkenin iletim elektronlarının sıcaklıkla değişimi (V.V. Schmidt's).

Bu durumda sıcaklığa bağlı olarak süperelektronların sayısı;

$$n_s = n \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_s} \right)^4 \right] \quad (1.12)$$

ile ifade edilir ve  $T = T_c$  iken yani normal hale geçiş halinde,  $n_s = 0$  olur. Süperelektronlar herhangi bir saçılmaya maruz kalmazlar ve sıfır dirence sahiptirler. Meissner olayında  $-1$ 'e eşit bir süseptibilitenin ortaya çıkması ve ince filmlerde söz konusu manyetik alan çizgilerinin malzemeye nüfuz ettiğinin gözlenmesi üzerine Fritz ve Heinz London, iki sıvı modelinden yola çıkarak, mükemmel iletkenlik ve Meissner etkisi gibi süperiletkenliğin iki temel özelliğini teorik olarak açıklamaya çalışmışlardır. Sistematik incelemeye, süperiletkenlik elektron yoğunluğu üzerinde fark edilebilir derecede bir etkiye sahip olmayacak kadar zayıf elektrik ve manyetik alanların olduğunu ve buna bağlı olarak  $n_s$  yoğunluğunun her yerde aynı olduğunu kabul ederek başlamışlardır. Sonuçta akım, elektrik alan ve manyetik alan arasında lineer bir ilişki belirlenmiş ve **London eşitlikleri** olarak isimlendirilmiştir.

#### 1.4.1.1 London Eşitlikleri

Bir elektrik alan içinde, süperiletkenlik (dirençsiz) elektronları için hareket eşitliği;

$$j = -ev_s n_s \quad (1.13)$$

ve Newton'un ikinci yasasından, aşağıdaki akım yoğunluğu elektrik alan ilişkisi ortaya çıkar,

$$\frac{d\mathbf{j}}{dt} = \frac{n_s e^2}{m} \mathbf{E} \quad (1.14)$$

yada  $\mathbf{E} = \frac{d}{dt}(\Lambda \mathbf{j})$  buradaki  $\Lambda = \frac{m}{n_s e^2}$  terimi karakteristik bir sabittir. (1.14) eşitliği

Newton'un ikinci yasasının, süperiletkenlik elektronları için basitleştirilmiş halidir. Bu eşitlikten durgun halde, yani  $d\mathbf{j}/dt = 0$  olduğunda, süperiletken içinde elektrik alanın olmadığı anlaşılır. Manyetik indüksiyondaki değişimin elektrik alana bağlayan Faraday indüksiyon yasası da akım yoğunluğu ile manyetik indüksiyon arasında ilişki kurar.

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{d\mathbf{B}}{dt} \quad (1.15)$$

Yani

$$\frac{\partial}{\partial t} [c \nabla \times (\Lambda \mathbf{j}) + \mathbf{B}] = 0 \quad (1.16)$$

durgun manyetik alanlar ve akım yoğunlukları için yapılan çözümler pek önem taşımamaktadır. Bu durumda Maxwell eşitlikleri ile uyumlu bir başka akım yoğunluğu ve durgun manyetik alanlar kullanılabilir.

$$\nabla \times \mathbf{B} = \frac{4\pi}{c} \mathbf{j} \quad (1.17)$$

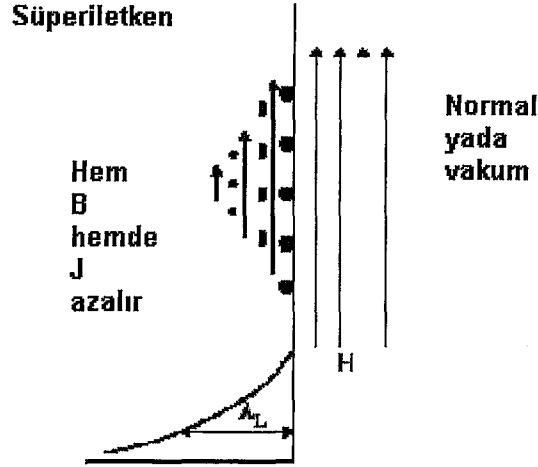
Süperiletken durum için istenilen sonuç bu değildir, çünkü bu eşitliğe göre iç kısımda bir manyetik alan ortaya çıkar. Süperiletkenin davranışı ise, (1.16) eşitliğinde sıfır olan kare parantez içindeki nicelik ile karakterize edilir (London's),

$$\mathbf{B} = -c \nabla \times (\Lambda \mathbf{j}) \quad (1.18)$$

$\Lambda$  yada  $n_s$ 'nin fenomenolojik bir parametre olarak göz önüne alınabileceği bu eşitlik, **London Eşitliği** olarak bilinir. London eşitliğinde her iki tarafın rotasyoneli alınıp, Maxwell eşitlikleri ile birleştirilir,  $\nabla \times \mathbf{B} = (4\pi/c) \mathbf{j}$  ve  $\nabla \times \nabla \times \mathbf{B} = \nabla(\nabla \cdot \mathbf{B}) - \nabla^2 \mathbf{B}$  bağıntısı kullanılırsa ,

$$\nabla^2 \mathbf{B} = \frac{1}{\lambda_L^2} \mathbf{B} \quad \text{ve} \quad \nabla^2 \mathbf{j} = \frac{1}{\lambda_L^2} \mathbf{j} \quad (1.19)$$

gibi bir başka önemli sonuca ulaşılır. Burada  $\lambda_L^2 = \frac{mc^2}{4\pi n_s e^2}$  bir karakteristik sabiti göstermektedir.



Şekil 1.10 Süperiletkenin karakteristik özelliği-nüfuz derinliği (Physics 389 F2000).

(1.19) eşitlikleri manyetik alanın süperiletken ara yüzeyinden içine doğru exponansiyel bir azalma göstermesinin matematiksel ifadeleridir. B'nin ara yüzeye paralel olduğu basit lineer tek boyutlu bir durum için, manyetik alan değeri tektir (süperiletken içine nüfuz ettikçe exponansiyel olarak azalır).

$$\lambda_L = \left( \frac{mc^2}{4\pi n_s e^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.20)$$

ve bu  $1/e$ 'ye bağlı nicelik London nüfuz derinliği olarak tanımlanır. Akım yoğunluğu da benzer bir değişim gösterir. Fakat sınır boyunca süreksizliği nedeniyle, sınır için uygun bir değeriyle başlamak söz konusu değildir. J'nin değeri süperiletken malzeme içinde B'nin sıfır olması gerekliliği ile kontrol edilir ve Maxwell eşitliklerinden belirlenir.

London nüfuz derinliği yalnızca süperiletken elektronların yoğunluğuna bağlıdır. Büyüklüğü ise yaklaşık olarak 100-1000Å arasındadır ve yüzey akımlarının

süperiletkeni dışarıdan perdelediği duruma yani Meissner etkisi sonucuna götürür.  $\lambda_L$ 'nin de  $n_s$ 'ye bağlı olmasının bir sonucu olarak sıcaklıkla bir değişim göstermesi beklenmiş ve 1939 yılında Shoenberg<sup>1</sup> tarafından aşağıdaki eşitlikle ifade edilmiştir. Bu bağıntı daha sonra yapılan deneysel çalışmalarla da desteklenmiştir.

$$\lambda_L(T) = \frac{\lambda_L(0)}{\left[1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^4\right]^{\frac{1}{2}}} \quad (1.21)$$

#### 1.4.2 Ginzburg-Landau Teorisi

İlk olarak ortaya atılan London teorisinde kuantum etkiler göz önüne alınmamıştı. Ginzburg-Landau (GL) kuantum teorisi, hem klasik hem de yüksek sıcaklık süperiletkenlerin elektrodinamik, kuantum mekaniksel ve termodinamik davranışlarının birleşimi olan süperiletkenlik olayının başarılı bir tanımıdır. Teori süperiletken elektronların yoğunluğunun sabit olması durumunda makroskopik kuantum modeline indirgenir. Dolayısıyla kuantum mekaniksel yaklaşımda içerir.  $\Psi(r)$ , düzen parametresine bağlı olarak GL teorisinin birinci eşitliği ve sınır koşulu,

$$\alpha\Psi + \beta\Psi|\Psi|^2 + \frac{1}{4m} \left( i\hbar\nabla + \frac{2e}{c} A \right)^2 \Psi = 0 \quad (1.22)$$

bu Birinci Ginzburg Landau eşitliği olup  $\Psi$  için yazılmış bir tür Schrödinger denklemi gibidir.

$$\left( i\hbar\nabla + \frac{2e}{c} A \right) \cdot n = 0 \quad (1.23)$$

aynı şekilde Gibbs Serbest Enerjisi  $\delta A$ 'ya göre minimize edilirse, süper akım yoğunluğu için bir ifade elde edilir.

$$j_s(\vec{r}) = -(iq\hbar/2m)(\Psi^* \vec{\nabla} \Psi - \Psi \vec{\nabla} \Psi^*) - (q^2/mc)\Psi^* \Psi \vec{A} \quad (1.24)$$

<sup>1</sup> D. Shoenberg, Nature, 143, 434 (1939).

bu eşitlik de A vektör potansiyeli için, GL teorisinin II. eşitliğidir. GL eşitliklerinden , sınır koşulları ve Maxwell eşitlikleri kullanılarak farklı kavramlara ulaşılır. Birinci

GL eşitliğinde;  $\vec{A} = 0$  ve  $\beta|\psi|^2 \ll \alpha$  olarak kabul edilirse;  $-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} = \alpha\psi$  gibi bir

denklem elde edilir ki, bu denklemin çözümü;  $\exp(ix/\sqrt{\hbar^2/2m\alpha})$ 'dür. Parantez içindeki terimin paydası her malzeme için sabittir ve Ginzburg-Landau koherens (eşuyum) uzunluğu olarak tanımlanır. Bu nicelik boyutsuz bir büyüklüğe sahiptir ve fiziksel olarak çeşitli tanımları vardır. Bunlardan bazıları aşağıda sıralarsak;

- a) Süperiletken yüzeyindeki düzen parametresi,  $|\psi|=1$  olan süperiletkenin iç bölgesindeki değerinden farklıdır. Bu düzen parametresinin değişim gösterdiği uzunluk her malzeme için farklıdır ve bu karakteristik uzunluk eş uyum uzunluğudur. Yani üzerinde süperiletkenliğin yaratılabildiği veya yok edilebildiği en küçük boyut.
- b) Cooper çiftindeki elektronların birlikte kalabildiği uzunluk
- c) Pippard'a göre; süperelektronların sayısı süperiletken halden normal hale geçerken bir anda değişmez , bu elektron yoğunluğunun değişme aralığı.

$H_c$ ; kritik alanı göstermek üzere, zayıf bir manyetik alanın ( $B \ll H_c$ ) süperiletken bölgeye etkisini belirleyen nüfuz derinliği gözönüne alınıp, süperiletkendeki  $|\psi|^2$ , alan yokluğunda  $|\psi_0|^2$  değerine eşit varsayılırsa; II. GL eşitliği ;

$$\vec{j}_s(\vec{r}) = -(q^2/mc)\psi_0^2\vec{A} \quad (1.25)$$

haline dönüşür. Bu London denklemi ile birleştirilirse, nüfuz derinliği için GL ifadesi de elde edilebilir.

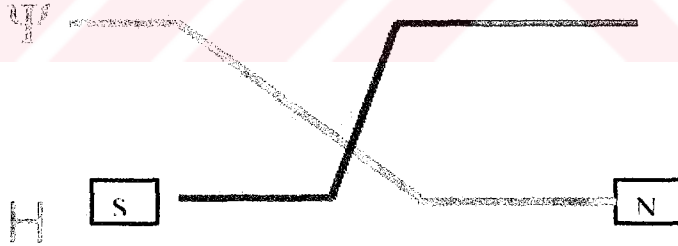
$$\lambda = \left( \frac{mc^2}{4\pi q^2 |\psi_0|^2} \right)^{1/2} = \left( \frac{mc^2 \beta}{4\pi q^2 \alpha} \right)^{1/2} \quad (1.26)$$

Bu süperiletkenliğin iki karakteristik uzunluğunun birbirine oranı, teoride önemli bir parametredir.

$$\kappa = \frac{\lambda}{\xi} = \left( \frac{mc}{q\hbar} \cdot \frac{\beta}{2\pi} \right)^{1/2} \quad (1.27)$$

Şimdi sonuçlarımızı fiziksel olarak yorumlayalım.

(1)  $\kappa \ll 1$ ,  $\lambda \ll \xi$  olduğu durumda. Şekil 1.11, düzen parametresi  $\psi$ 'nin ve manyetik alan  $H$ 'nin ara yüzey yakınında nasıl değiştiklerini göstermektedir. Düzen parametresi  $\xi$  mesafesinde azalırken; alan şiddeti  $\lambda$  mesafesinde değişim gösterir. Sonuçta düzen parametresinin yeterince küçük olduğu ve manyetik alanın girmediği,  $\xi$  kalınlıklı bir bölgenin varlığından söz edilir. Bu bölge süperiletkenin ayrıcalık bölgesi gibidir. Burada manyetik alan yoktur fakat süperiletken bölgeler ile kıyaslandığında, hala küçük bir düzen parametresi vardır. Bunun sonucunda da, sol taraftaki süperiletken bölge ile kıyaslandığında, bölgenin enerjisinde bir artış göstermesi gerekmektedir. Bir başka deyişle; bu bölgenin enerjisi, süperiletken bölgenin enerjisinden, bölge içindeki elektron (Cooper) çiftlerini ayırmak ve böylece  $\psi$  düzen parametresini azaltmak için gerekli ek bir enerji kadar fazla olmalıdır.



Şekil 1.11  $\kappa \ll 1$  için SN arayüzeyinde  $H$  manyetik alanı ve  $\psi$  düzen parametresinin durumu

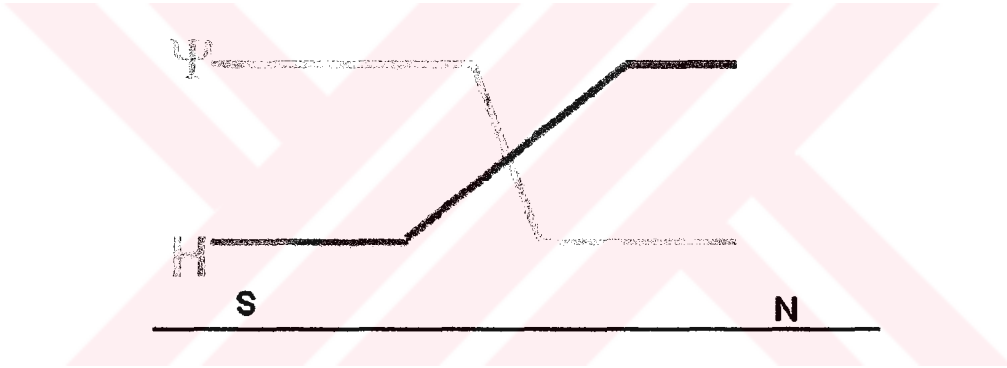
(2)  $\kappa \gg 1$ ,  $\lambda \gg \xi$  ise, bu durumda  $\psi(x)$  ve  $H(x)$ 'in değişimleri Şekil 1.12 de gösterilmiştir. Bu kez, düzen parametresi manyetik alandan çok daha hızlı bir şekilde değişir. Bu nedenle düzen parametresinin yaklaşık 1 olduğu fakat nispeten güçlü bir manyetik alanın hala olduğu, ortalama  $\lambda$  kalınlıklı bir bölge bulunur. Manyetik alanın varlığı,

normal metal ile bu bölge arasında bir kıyaslama yapmamız için bizi zorlar. Bu bölgedeki elektronlar normal bölgedekinden farklı olarak, Cooper çiftleri halindedirler ( $\psi \sim 1$ ). Bu nedenle, bu bölgenin enerjisi sağ taraftaki normal bölge enerjisinden, yoğunlaşma enerjisi kadar daha azdır.

$\kappa \ll 1$  ise,  $\sigma_{ns} > 0$ 'dır. Bu durumda malzememiz **I. Tip Süperiletken** olarak isimlendirilir.

$\kappa > 1$  ise,  $\sigma_{ns} < 0$ 'dır. Böyle malzemeler de **II. Tip Süperiletken** olarak isimlendirilirler.

Açıkça  $\kappa \sim 1$  olan bazı durumlarda,  $\sigma_{ns}$  enerjisi sıfır olmalıdır. Tüm hesaplamalar, bunun  $\kappa = \sqrt{2}$  de ortaya çıktığını göstermektedir.

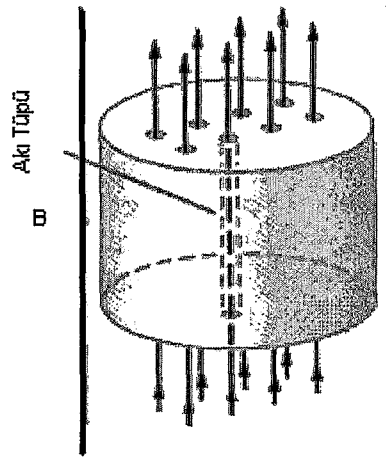


Şekil 1.12  $\kappa > 1$  için, SN arayüzünde H ve  $\psi$ 'nın değişimi

#### 1.4.2.2 II. Tip Süperiletkenler

1961 yılında Kunzler ve grubu,  $J_c \sim 10^5$  A/cm<sup>2</sup> akım yoğunluklu bir tel içine Nb<sub>3</sub>Sn tozları ile doldurulmuş bir Nb tüp oluşturarak II. tip süperiletkenlik çağını başlatmışlardır. O zamana kadar yapılan incelemelerde düşük manyetik alanlarda bile süperiletkenliğin bozulup normal hale geçişin gözlenmiş olmasından dolayı bu telin 8,8 T'lık alanlara kadar süperiletken kalabilmesi (nispeten yüksek manyetik alan şiddeti) onları çok şaşırtmıştır. Böylesi büyük kritik süperiletkenlik parametrelerinin anlaşılabilmesi ise ancak 1950'lerde A. Abrikosov tarafından geliştirilen bir teori ile mümkün olmuştur. Bu teoriye göre; süperiletkenler dış manyetik alandaki davranışlarına göre I. tip ve II. tip olarak iki grupta

sınıflandırılmalıdırlar. Daha önce GL teorisinde de ifade ettiğimiz gibi bu davranış farkının nedeni; süperiletken ve normal faz arasındaki ara yüzeyin enerjisinden kaynaklanmaktadır. II.tip süperiletkenlerde iki tane kritik sıcaklık (yada verilen bir sıcaklık değeri için iki kritik manyetik alan) söz konusudur. Uygulanan alan  $B_{c1}$  alt kritik alanından küçükse malzeme tam olarak süperiletkendir ve I.tip gibi davranır(hiçbir akı malzemeye nüfuz etmez). Uygulanan alan  $B_{c2}$  üst kritik alanı aştığında ise akı örneğin tamamına nüfuz eder normal hale geçiş gözlenir. Bu iki sınır değer arasında ise **karışık (girdaplı) hal** ortaya çıkar. Dış alan alt kritik alanı geçtiğinde girdaplı bölgeler; normal bölgelerde oluşan akı korları şeklinde olur. Uygulanan alanı şiddeti artarak akı korlarının sayısı arttıkça birbirlerinin üstüne binerler ve sonuçta malzeme tümüyle normal hale geçer. Manyetik alan şiddeti, akı korlarının merkezinde maksimum olup, kor dışına doğru malzemeye özgü bir nüfuz derinliği( $\lambda$ ) ile üstel olarak azalır. Geçiş elementleri ile Aktinit serisi bileşikleri II.tip süperiletkenler grubuna girerler. Bu süperiletkenler karışık halde iken, yeterince büyük bir akım uygulanırsa; girdapların akıma dik olarak hareketine neden olabilir. Bu girdap hareketi, akının zamanla değişimi anlamına gelir ve madde içinde direnç oluşturur. Safsızlıklar ekleyerek, girdapları bir yere sabitleyerek(pinning) hareketlerini engellemek; dolayısıyla karışık haldeki bir süperiletken için sıfır direnç oluşturmak mümkün olabilir.



**Şekil 1.13** Herbir akı tüpü kuantize olmuş manyetik akı içerir (Physics 389 F2000).



### 1.4.3 Süperiletkenliğin Mikroskopik Modeli (BCS)

1911'den sonra süperiletkenlerle yapılan deneysel çalışmalarda bu malzemelerin doğasını anlamada kullanılabilecek birçok özellik gözlenmiştir. 1957 yılında Bardeen, Cooper ve Schrieffer,

- 1) Kritik sıcaklıkta ortaya çıkan ikinci mertebe faz geçişini
  - 2)  $T=0$  K civarında  $\exp(-T_0/T)$  olarak değişen ve enerji aralığının bir kanıtı olan elektronik spesifik ısıyı
  - 3) Meissner etkisini ( $B=0$ )
  - 4) Sınırsız iletkenlik etkilerini ( $E=0$ )
  - 5) Kritik sıcaklığın izotop kütlesine bağlılığını,
- bazı alarak bir teori geliştirmişlerdir.

BCS teorisinden önce 1950 yılında, kurşun ve civa süperiletkenlere metalik elementlerin farklı izotopları eklendiğinde, kritik sıcaklığın ortalama atomik kütle ile değiştiği gözlemlendi.

$$T_c \propto M^{-\alpha} \quad (\alpha \sim 1/2)$$

Bu da örgü titreşimlerinin süperiletkenlikte önemli bir rol oynadığını gösterdi. Bu sonuç süperiletkenliğin, örgü iyonlarının hareketleri tarafından oluşturulan bir elektronik etkileşme ortamı ile ilişkili olması gerektiğini savunan Frölich'in önerisinin güçlü bir destekleyicisi oldu. İzotop etkisi olarak bilinen bu olgu; süperiletkenlik olayının açıklanmasında elektronlar ve kristal örgü arasındaki etkileşmenin hesaba katılması gerekliliğini açıkça gösterdi.

Cooper 1956'da;  $E_F$ 'ye kadar tüm halleri dolu olan serbest elektron gazının taban haline iki elektron eklendiğinde; aralarındaki potansiyel küçük ise bağlı bir hal oluşturacaklarını göstererek teori için ilk adımı attıktan sonra 1957'de Bardeen, Cooper ve Schrieffer süperiletkenliğin kuantum teorisinin temelini oluşturabildiler. Bu teorisinin özünü ise aralarında bir tür çekici etkileşme bulunan iki elektronun bağlı bir durum oluşturduğu Cooper çiftidir.

### 1.4.3.1 Cooper Çiftlenimi

Normalde elektronlar Fermi-Dirac istatistiğine uyarlar fakat süperiletken geçiş sıcaklığının altında oluşan Cooper Çiftleri olarak da bilinen elektron çiftleri bozon parçacıkları gibi davranırlar ve bu durum Bose-Einstein yoğunlaşmasına benzer bir durumun ortaya çıkmasına neden olur. BCS teorisine göre; spinleri ve momentumları eşit büyüklükte fakat zıt yönde iki elektron Fröchlich etkileşimi olarak bilinen, fonon etkileşimi aracılığıyla bir sistem oluştururlar. İki elektrondan oluşan böyle bir sistem Cooper çiftidir.

Normal metalik halden süperiletken hale geçiş, bir faz geçişidir ve bu faz geçişi de normal halin kararsızlığı ile birlikte ortaya çıkar. Yukarıda da belirtildiği gibi süperiletkenlik olayı, elektronlar arasında ortaya çıkan bir çekici etkileşmenin sonucudur. Örgü içinde komşu iyonlar arasından geçen bir elektron, bir coulomb çekimi ile iyonlara doğru hareket edebilir. Bu çekim;



**Şekil 1.14** İlk elektron örgüde bozunuma sebep olurken, ikinci elektron bu örgü bozunumu tarafından o bölgeye doğru çekilir.

elektron ve iyonlara zayıf bir şekilde hareket etmelerine neden olacak bir momentum kazandırır. Pozitif yük yoğunluğunun arttığı bu bölge, örgü boyunca momentum taşıyan bir dalga olarak yayılacaktır.

Hareketli pozitif yük yoğunluk bölgesi yakınından geçen ve ilk elektrona zıt momentum ve spine sahip olan ikinci bir elektron çekici Coulomb kuvvetinin etkisinde kalarak fonon (momentum) soğuracaktır. O halde elektronlar zayıf bir şekilde bağlanacaklar ve bir Cooper çifti oluşturacaklardır.

Ancak Cooper çiftlerinin oluşumu rastgele bir olgu değildir ve süperiletken fazda, yeterli sayıda Cooper çiftinin oluşması aşağıda verilen koşullara bağlıdır.

- i. Sıcaklıkla rastgele hareket eden fononların sayısının az olması için sıcaklık oldukça düşük olmalı.
- ii. Elektron ve fonon arasındaki etkileşim büyük olmalı.
- iii. Fermi düzeyi altındaki elektronların sayısı fazla olmalı.
- iv. İki elektron zıt spinlere sahip olmalı.
- v. Dış bir elektrik alan yokken, çiftin elektronları eşit fakat zıt yönlü lineer momentumlara sahip olmalıdır.

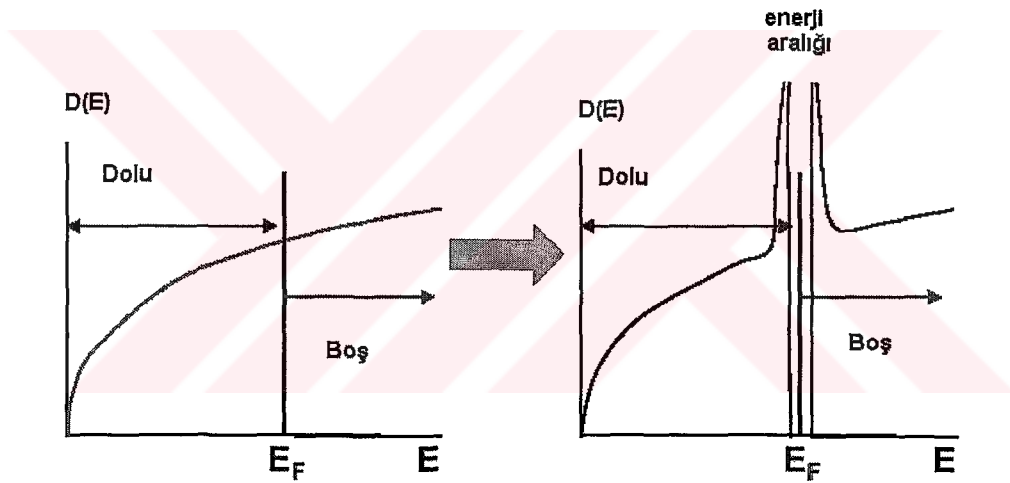
Görüldüğü gibi bu elektron çiftleri arasındaki çekim, fonon değiş-tokuşu ile ortaya çıkmıştır. Örgü; elektron geçtikten yaklaşık ( $\tau \sim 2\pi/\omega_D \sim 10^{-13} s$ ) sonra maksimum deformasyona uğrar. Ve bu süre içinde ilk elektron  $\sim v_F \tau \sim 10^8 cm/s \cdot 10^{-13} s \sim 1000 \text{ \AA}$  kadar ilerler. Pozitif yüklü örgü deformasyonu; ilk elektronun Coulomb itmesini perdeleyecek şekilde bir başka elektronu çekebilir (zaman farkı nedeniyle, elektron-elektron Coulomb itmesi ihmal edilir). Bu durumda, fononların net etkisi elektronları çiftleştirmeye yönelik çekici bir etkileşme oluşturmaktır. Buna da **gecikmiş çiftlenim potansiyeli** denir.

$$V(k, k', q) = \frac{g^2 \hbar \omega_q}{(\epsilon_{k+q} - \epsilon_k)^2 - (\hbar \omega_q)^2} \quad (1.28)$$

Bu eşitlikteki  $\epsilon_k$ ; k dalga sayılı elektron halinin enerjisi,  $\hbar \omega_q$  fonon enerjisi ve g ise elektron ve fononlar arasındaki çekici etkileşim çiftlenim sabitidir. Mükemmel iletkenlik gösteren metallerin oda sıcaklığındaki düşük dirençlerinin nedeni zayıf elektron- fonon etkileşimidir (yani g küçüktür). Mutlak sıfır civarında, bu tür bir zayıf etkileşme Coulomb itmesini perdeleyecek derecede elektronlar arası çekim oluşturamaz.

### 1.4.3.2 BCS Enerji Aralığı

Teori süperiletkenlik davranışını; makromolekülün taban durumu ile uyarılmış durumlar arasındaki enerji aralığının varlığı ile açıklar. Yani süperiletkenliğe geçişte,  $E_F$  civarında elektron uyarılma spektrumunda küçük bir enerji aralığı oluşur. Bir süperiletkenin mutlak sıfır Fermi dağılımı kararsızdır. Çünkü  $E_F$  düzeyi altında  $kT_C$  mertebesindeki elektronlar bu düzeylerden ayrılacak ve çift oluşturacakları  $E_F$  üzerindeki  $kT_C$ 'li hallere sıçrayacaklardır. Elektronların, serbestçe çiftler oluşturabilmeleri için  $E_F$  düzeyinin üzerinde olmaları gerekmektedir. Çünkü bu seviyenin üzerinde oldukça fazla sayıda boş hal bulunur ve momentumlarını değiştiren elektronların kalabilmesi için uygundur.



Şekil 1.15 BCS enerji aralığının iki farklı sıcaklıktaki ( $T > T_c$  ve  $T < T_c$ ) durumu  
(Physics 389 F2000, Lect 25).

Fiziksel olarak ise bu aralık bir Cooper çiftini ayırmak ve iki elektronu normal hallerine uyararak için gerekli olan minimum enerjinin yarısıdır.

$T=0$  K de aralık genişliği ;

$$\Delta(0) = 2 \hbar \omega_D e^{-2/(g(E)V)} \quad (1.29)$$

olur.  $E_g$  enerji aralığı, Cooper çiftlerinden birinin kopması için gerekli minimum enerji olmak üzere; teori enerji aralığının kritik sıcaklığa ( $T=0$  K),

$$E_g = 3.53 kT_C \quad (1.30)$$

şeklinde bağlı olduğunu belirtmektedir. O halde aralık genişliği;

$$2\Delta=3.53 k_B T_c \quad (1.31)$$

$T_C$ 'ye bağılı olarak yazılabilir. Sıcaklık arttıkça aralık genişliği daralır, normal ve süperiletken hal arasında ikinci düzen bir faz geçişinin olduğu  $T= T_C$ 'de sıfır olur. Kritik sıcaklık civarında aralık genişliğinin sıcaklıkla değişimi;

$$\Delta(T)/\Delta(0)=1.74(1-T/T_C)^{1/2} \quad (1.32)$$

BCS teorisi, elementsel (düşük sıcaklık)süperiletkenlerin yapısını tamamen açıklamış ve süperiletken kritik sıcaklığının ancak 30 K'lere kadar ulaşabileceği sonucunu çıkarmıştır. Fakat yapılan deneyler, bakır-oksit süperiletkenlerin ve ağır fermion'un keşfi ile artık bu teorinin yeterince açıklayıcı olmadığını göstermiştir. Yani yüksek sıcaklık süperiletkenlerin birçok özelliğinin BCS formalizminden ortaya çıkmasına rağmen, yine de birçok soru cevapsız kalır.

II.tip süperiletkenlik A.Abrikosov(1957) tarafından kurulan bir teori ile açıklanabilmiştir. Bu teori artan manyetik alan şiddeti ile girdap sayısının nasıl arttığına ve üst üste binen korlarla birlikte süperiletkenlik özelliğinin nasıl kaybolduğu konusuna açıklık getirmiştir.

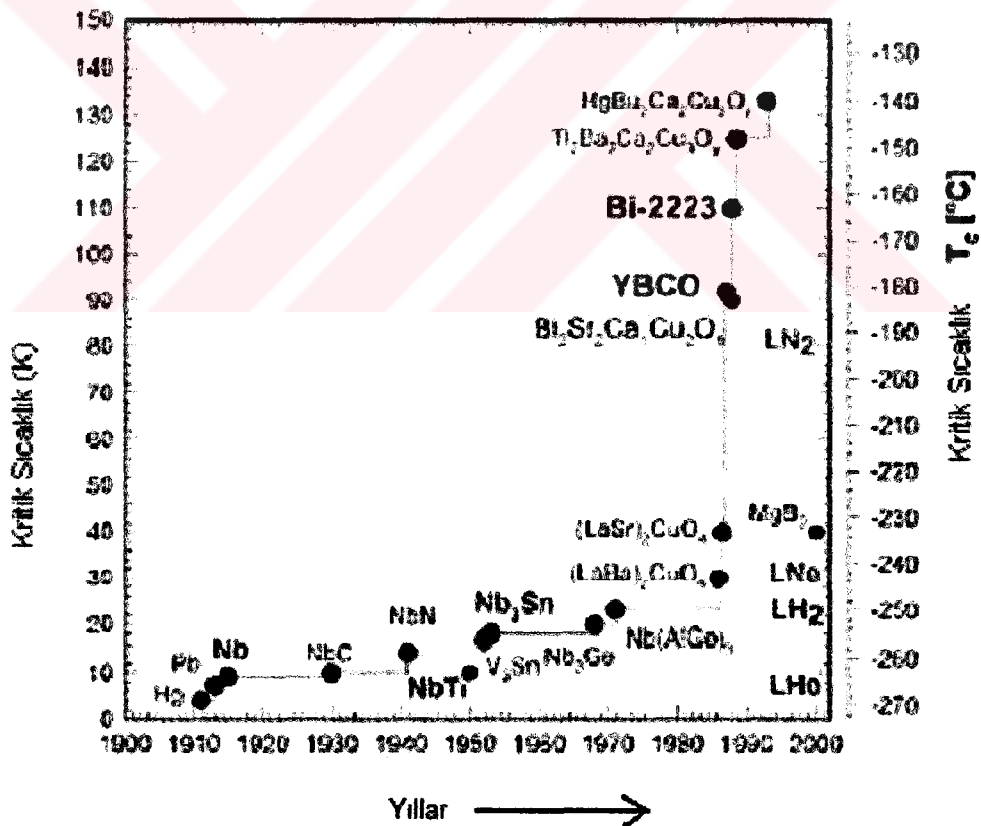
Abrikosov'un bu teorisi, 1950 lerin başlarında V. Ginzburg ve L. Landau tarafından formüle edilmiş ve o zaman da bilinmekte olan süperiletkenliği ve süperiletkenlerdeki kritik manyetik alanı açıklayabilecek şekilde tasarlanmıştır. Ginzburg ve Landau süperiletkenlik ile manyetizma arasındaki etkileşmeyi açıklayarak, malzemedeki süperiletken elektronik sıvı yoğunluğunu bir düzen parametresi, yani dalga fonksiyonu ile tanımlamışlardır. Bu parametrenin yaklaşık 0.71 sayısal değerine karşılık gelen karakteristik değeri için bir kırılma noktası olduğu ve birbirinden farklı iki tür süperiletkenlik bulunduğu anlaşıldı. Bu parametrenin değeri civa için yaklaşık 0.16 ve o zaman için bilinen diğer süperiletkenler için ise bu değere yakın bir değerdirdi. Bu nedenle de kırılma noktasının üzerinde değerler düşünülmesi için bir neden yoktu. Abrikosov tip-II süperiletkenlerinin böyle değerlere sahip olduğunu göstererek teoriyi tamamlamıştır. Yüksek sıcaklık süperiletkenlerin tümü II. tip süperiletkenliğe sahiptir.

## İKİNCİ BÖLÜM

# YÜKSEK SICAKLIK SÜPERİLETKENLERİ

### 2.1. GİRİŞ

Süperiletkenliğin 4 K'de civarda bulunuşundan sonraki yaklaşık 75 yıl boyunca bilim adamlarının amaçları daha yüksek sıcaklıklarda süperiletkenlik gösterebilen yeni malzemeler elde edebilmek oldu. Yapılan araştırmalar sonucunda seksenli yıllara kadar yalnızca bilinen birkaç metal, alaşım ve bir grup seramik malzeme bulundu ve ancak maksimum 23 K'lik bir  $T_c$ 'ye (Nb<sub>3</sub>Ge alaşımı-1973) ulaşılabildi.



Şekil 2.1 Süperiletken kritik sıcaklıklarının zaman içindeki gelişimi.

Farklı teorik beklentilerde, elektron örgü etkileşmelerinin etkin olduğu süperiletkenler için maksimum kritik sıcaklığın maksimum 30 K olabileceğine inanılıyordu . Fakat bu hipotezler, 1986 yılında Bednorz and Müller, yeni bir oksit seramik süperiletken  $(La,Ba)_2CuO_4$ 'de 35K'lik bir kritik sıcaklık bulduklarında yıkıldı. Bundan sonra 1986 yılı, yüksek sıcaklık süperiletkenliği (HTSC) üzerine yapılan çalışmaların başlangıcı sayıldı ve yeni HTS oksitler hızlı bir şekilde ortaya çıkarılmaya başlandı. Bu alanda en önemli olay; 1987 yılında Alabama ve Houston Üniversitesindeki araştırma gruplarının; yitrium, baryum, bakır ve oksijenden  $(YBa_2Cu_3O_{7-x})$  oluşan karışık bir fazda 92 K civarında süperiletkenliği gözlemleri olmuştur. Bunu takip eden 12 ay içinde birçok yeni bileşik ve bileşik sınıfı bulundu. Bunlar arasından, BSCCO  $(Bi_2Sr_2Ca_2Cu_2O_{8+x}(Bi-2212))$ ,  $T_c \sim 85$  K,  $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+x}$  (Bi-2223),  $T_c \sim 110$  K) bileşiğinin farklı fazları ve 127 K de süperiletkenlik gösteren  $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$  bileşiği en çok incelenen ve kullanılan malzemeler olmuştur. Bu malzemelerin bir kısmı; her birinin bizmut yada talyum-oksit düzlemi ile ayrılmış en fazla üç bakır-oksit düzlemine sahip 1-2-3 malzemelerine benzemektedirler. Bununla birlikte  $T_c > 50$  K'li bilinen tüm süperiletkenler, perovskite (kübik, tetragonal yada ortorombik yapı) bakır alaşımlı süperiletkenlerdir.

Bugün ulaşılan rekor HTS kritik sıcaklığı ise  $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+x}$  için, düşük basınçta 133.5 K ve 30 GPa basınç altında 164 K'dir. 1993 yılından beri daha yüksek bir geçiş sıcaklığına ulaşamadı ama  $T_c = 127$  K ile  $Ba_2Ca_{3-y}Cu_{3+y}O_x$ , 40 K ile  $MgB_2$  ve alan indüklemeli  $T_c = 117$  K'lik  $C_{60}$ , 89 K  $T_c$ 'li  $CaCuO_2$  gibi yeni HTS bileşikleri elde edilmeye devam etmektedir.

Bu malzemeleri kullanarak, elektromanyetik beyin dalga dedektörleri, levitasyon trenleri, yüksek çözünürlüklü mikrodalga filtreler ve yüksek alanlı mıknatısların HTS uygulamalarına başlandı.

## 2.2 Yüksek Sıcaklık Süperiletkenlerin Yapısal Özellikleri

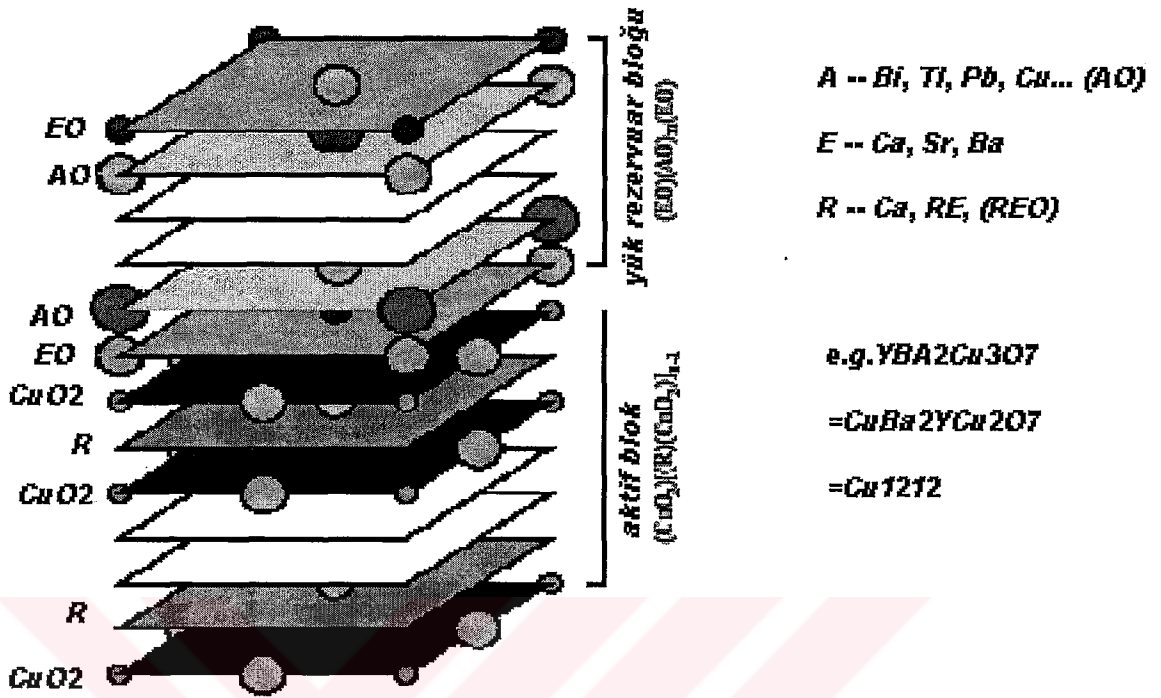
Yeni yüksek  $T_c$ 'li malzemelerinin birçoğu bakır oksit bileşikleridir. Şu ana kadar ayrıntılı olarak incelenen değişik süperiletken bileşikler, perovskit olarak adlandırılan kristal yapı cinsinden sınıflandırılabilirler. İlk sınıf  $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$  kübik

perovskitlerdir ( $a = b = c$ ). Bilindiği gibi bu malzeme ilk yüksek  $T_c$ 'li malzemelerden birisi olup, geçiş sıcaklığı 10 K dir.  $\text{KNiF}_4$  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  $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$  dır. Burada a ile b örgü sabitleri, oksijen düzleminde ölçülmektedir ve c de bu düzleme diktir. Üçüncü sınıf ise ortorombik yapıya sahip ( $a \neq b \neq c$ ),  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  gibi ( $T_c \approx 92$  K) çok tabakalı perovskitlerdir (Şekil 2.6). Bu sınıftaki bileşik metallerin bağıl oranlarından dolayı, bazen 1-2-3 malzemeleri olarak adlandırılmaktadırlar.

Bu malzemelerin kristal yapıları;  $\text{CuO}_2$  düzlemlili 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  $\text{CuO}_2$  düzlemleri boyunca akar. HTS'lerin  $10^{21}/\text{cc}$ 'lik taşıyıcı yoğunluğu; elementel düşük sıcaklık süperiletkenlerinkinin yaklaşık iki katı kadardır. Eşyuum uzunluğu ise LTS'ye göre daha küçüktür ve önceden de söylediğimiz gibi düzlem doğrultusuna göre farklılık gösterir. Yani;  $\text{CuO}_2$  düzlemine dik doğrultuda yaklaşık  $3 \text{ \AA}$ , bu düzlem boyunca  $10 \text{ \AA}$  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,  $\text{CuO}_2$  düzlemine dik doğrultu için 150 T'luk (dünyanın manyetik alanının bir milyon katı) bir kritik manyetik alana sahiptirler (C.W.Chu, 2001) .

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ve  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+\delta}$  bileşiklerinde, bakır düzlemindeki herbir Cu atomu altı tane oksijen atomu ile bağlıdır ve bu malzemelerde iletim p-tipi olarak isimlendirilir.  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$  süperiletken bileşiğindeki herbir bakır atomu ise dört oksijen atomu ile bağlı olduğu için n-tipi süperiletken olarak bilinir.





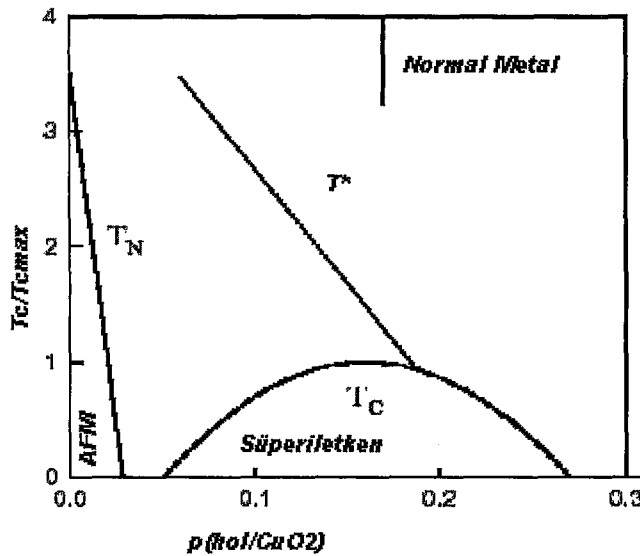
Şekil 2.2. Bakır alaşımlı süperiletkenlerin genel şematik diyagramı(C.W.Chu, 2001, WEB\_5, 2003).

Tüm bakır alaşımlı yüksek sıcaklık süperiletkenlerin perovskite benzer-tabakalı yapıları Şekil 2.2'deki gibi gösterilebilir. Oldukça fazla sayıda olmalarına rağmen;  $A_mE_2R_{n-1}Cu_nO_{2n+m+n}$  genel formülü ile ifade edilebilirler. Buradaki A, E ve R farklı katyonları göstermektedir. Genellikle E = Ba, Sr yada Ca ve R = Ca yada bir toprak alkali metal elementidir.  $A_mE_2R_{n-1}Cu_nO_{2n+m+n}$ , (n-1)R tabakası ile ayrılmış n(CuO<sub>2</sub>) tabakalarının üzerindeki 2(EO) tabakası arasına sokulmuş m(AO) tabaka yığını gösterecek şekilde  $[(EO)(AO)_m(EO)]\{(CuO_2)[R(CuO_2)]_{n-1}\}$  olarak da belirtilebilir. Sonuçta n; birim formül başına (CuO<sub>2</sub>)-tabakalarının sayısını gösterir. (AO) tabakası; bir kompleks oksit tabakası ile yada R tabakası yine kompleks (RO) tabakası ile yerdeğiştirebilir. Bu tabakalar; aktif tabaka  $\{(CuO_2)[R(CuO_2)]_{n-1}\}$  ve yük rezervuar tabakası  $[(EO)(AO)_m(EO)]$  olmak üzere iki gruba ayrılabilir.

Şekil 2.2'deki jenerik faz diyagramından görüldüğü gibi; süperiletkenlik bakır alaşımlarındaki hol-katkılı, yalıtkan antiferromanyetik kaynaklarca indüklenir ve hol-katkılama elektron katkılamadan daha yüksek bir T<sub>c</sub>'ye neden olur. Katkılama;

kimyasal yerdeğiştirme, ekleme yada azaltma gibi çeşitli yöntemlerle gerçekleştirilebilir. Bu sıkıştırma, bir basınç, elektrik alan uygulayarak yada foton radyasyonu ile yapılır. Bunlar arasında kullanılan en yaygın method; yük rezervuar bloğuna (YRB) yapılan kimyasal katkılamadır. Kimyasal katkılama arasına aktif bloğa da (AB) yapılır. Süperiletkenliğin de aktif bloktaki bu ( $\text{CuO}_2$ )-tabakalarında oluştuğu farzedilir.

Aşağıdaki diyagramda da gösterildiği gibi; normalize edilmiş  $T_c$ ,  $T_c/T_c^{\max} = [1 - 82.6(p - p_0)^2]$  eşitliğine göre hol yoğunluğu ile değişim gösterir.  $p=p_0 \sim 0.16$  hol/Cu olduğunda bileşik optimum katkılanmıştır ve kritik sıcaklık maksimum değerindedir. Şekle göre  $p = 0$  için maksimum sıcaklığa sahip, bir antiferromanyetik faz vardır ve  $p$  artarken hızlı bir şekilde düşme gösterir.  $p$ 'nin daha büyük değerleri için süperiletken fazı içeren bir başka faz sınırı ortaya çıkar. Bu faz optimum katkıda maksimumuna sahiptir. Bu noktanın sol tarafı için malzemeler düşük-katkılı ve sağ tarafı için ise yüksek-katkılı olarak isimlendirilirler. Düşük-katkılı bakır alaşımlar, yani  $p < p_0$  durumu için; karakteristik bir sıcaklık değeri ( $T^* > T_c$ ) altında malzeme özelliklerinin büyük bir kısmında anormallikler gösterir. Ve spin yada pseudo aralığı olarak isimlendirilen bir enerji aralığı ortaya çıkar. Optimum değer üzerindeki katkılamada ise direnç normal metalinkine yaklaşır.

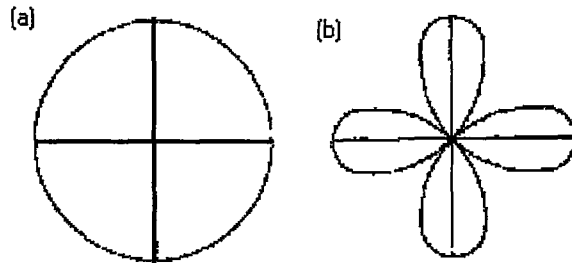


Şekil 2.3 Bakır alaşımlı süperiletkenlerin genel faz diyagramı (WEB\_6, 2004).

### 2.3 Yüksek Sıcaklık Süperiletkenlerinde Elektron Çiftlenimi

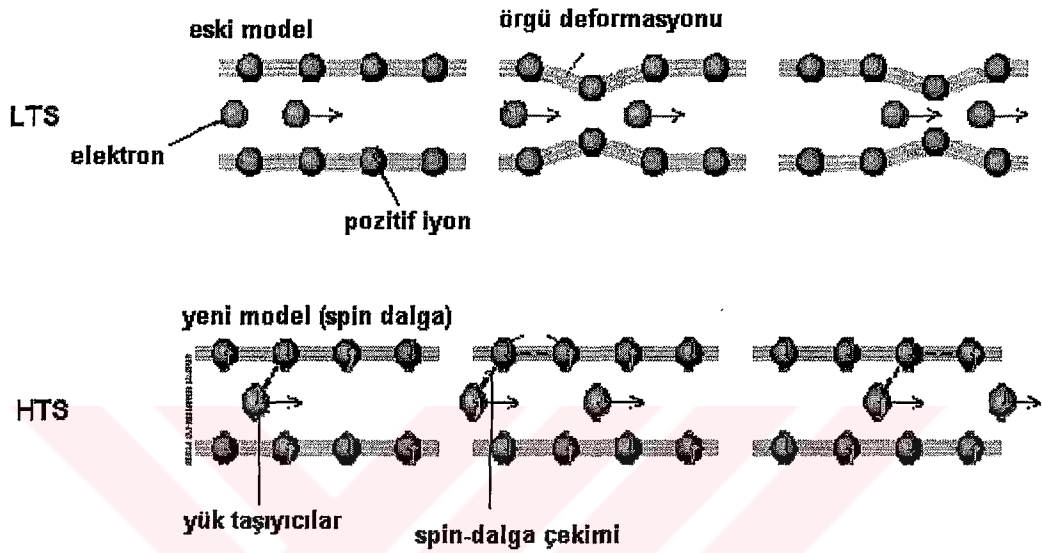
HTS bakır alaşımları II.tip süperiletken olarak sınıflandırılırlar ve yüksek  $T_c$ 'leri, düşük taşıyıcı konsantrasyonları ve tabakalı yapıları nedeniyle alışılmışın dışında davranırlar. GL ve London teorileri ile tanımlanabilirler fakat yine de bu malzemeler için kabul edilen genel bir mikroskopik teori yoktur. (Aoyama-Gakuin University, Tokyo) 39 K'de süperiletkenliği bulunan  $MgB_2$  bileşiğinin de, bir II.tip düşük sıcaklık süperiletkeni mi, yoksa tamamen yeni bir gruptan mı olduğu da hala anlaşılamamıştır.

Yüksek Sıcaklık süperiletken çiftlenimi üzerine yapılan tartışmalar; bu çiftlerin s-dalga yada d-dalga simetrisi göstermesi üzerine odaklanır. BCS teorisinde; Cooper çiftleri tek bir dalga fonksiyonu ile modellenir. Bu dalga fonksiyonunun çözümü ise ikinci elektronun olası yerini sınırlayan küresel bir alanı verir. Bu aynı zamanda s-dalga simetrisi olarak isimlendirilir (Peterson156, Şekil 2.4). Yaygın olarak kullanılan diğer bir simetri çeşidi ise d-dalga simetrisi olarak isimlendirilir ve genellikle elektronların  $45^\circ$  de düzlem köşegeni boyunca hareket edebildiği halleri temsil eder(Şekil 2.4). Bu şekilde ortaya çıkan çiftlenim, çiftlerin birbirinden daha ayrı kalabilmesine ve bunun sonucunda aralarındaki lineer uzaklık artmış olduğundan dolayı çift arasındaki itme kuvvetinin zayıflamasına neden olur (Kirtley 70).



Şekil 2.4 a) İzotropik s-dalga ve b) Anizotropik d-dalga hallerinin elektron çifti dalga fonksiyonlarının şekillenimi.

En önemli d-dalga simetrisel teorilerinden biri, spin-dalga teorisi olarak bilinir. Bu teoride, elektron çiftleri kristal örgüdeki bakır iyonlarının spinlerindeki değişimin sonucuyla oluşurlar. Kirtley, tam olarak pozitif ve negatif yüklerin birbirini çekmesi gibi zıt spinli elektronlarında birbirlerini çekeceğini ileri sürer.

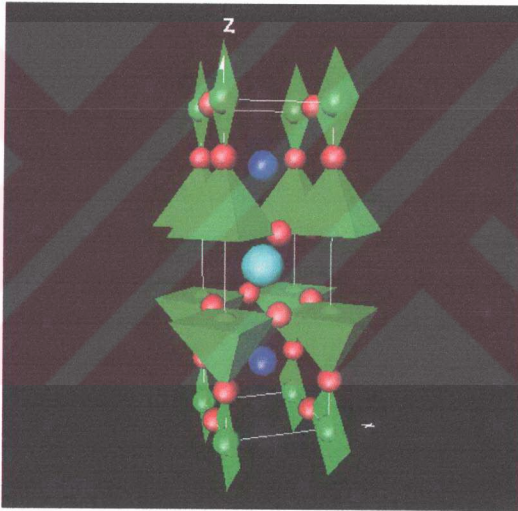


Şekil 2.5 Cooper çiftlerinin eski (fonon) ve yeni (spin dalgaları) model şematik gösterimi (Jarld Schnfidman).

## 2.4 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 'nun Genel Özellikleri

Tüm HTS'ler süperiletkenlik karakterlerinde belirleyici bir rol oynayan CuO<sub>2</sub> bulunan tabakalı bir yapıya sahiptir. Yapıdaki diğer tabakalar, CuO<sub>2</sub> düzlemindeki yük yoğunluğunu düzenleyen rezervuar gibi davranırken, taşıyıcılar yalnızca CuO<sub>2</sub> düzleminde hareket ederler. Bu yüksek-sıcaklık süperiletkenler arasından; YBCO ilk sentezlenen ve halen en yaygın olarak incelenen malzemelerden biridir. Şekilden de görüldüğü gibi her bir YBCO birim hücresi; yitrium atomlarının bir düzlemi ile ayrılmış ve iki BaO tabakası arasında kalmış iki CuO<sub>2</sub> düzlemi içerir. YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (Y-123) malzemesinin süperiletkenlik geçiş sıcaklığı T<sub>c</sub>; hareketli taşıyıcı yoğunluğu p'ye yada CuO<sub>2</sub> düzlemindeki etkin Cu-valans yüküne bağlıdır.

Cu-O tabakalarındaki oksijen dağılımına ve miktarına bağlı olacak şekilde; olası iki simetriye(tetragonal yada ortorombik) sahiptir. Şekilden de görüldüğü gibi; yapıda iki çeşit bakır atomu bulunmaktadır. Bunlardan iki valans elektronu olanlar ( $\text{Cu}^{++}$ ), dört oksijen atomu ile bağlanmış (yeşil kare), diğerleri ise beş oksijen atomuna sahip bir piramit görünümündedirler. Kristal örgü  $a=0.382$ ,  $b=0.389$  ve  $c=1.168$  nm örgü parametrelerine sahip ve  $\text{Pmmm}/4$  kristal simetrisi ortorombik yapıdadır. Bununla birlikte bu malzeme oksijensiz ortamda ısı işleme maruz kalırsa, oksijen atomlarından birini kaybederek benzer bir yapıda fakat çok farklı karakterde olan  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  yalıtkanına dönüşür . Karesel  $\text{CuO}_4$  zincirlerinden kopan elektron nedeniyle kristal örgü artık tetragonal hale dönüşmüştür.



**Şekil 2.6**  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  -süperiletken birim hücre kristal yapısı (WEB\_6, 2004).

Oksijen değişimi ve Cu oksidasyon halleri bu bileşiğin süperiletkenlik davranışları üzerinde oldukça önemli bir role sahiptir. Örneğin; farklı bileşikler için oksijen içeriği (yada boşluk) bakırın oksidasyon halleri ve süperiletkenliğin ön sıcaklığı aşağıdaki gibi özetlenebilir.

**Tablo 2.1** Farklı YBCO fazları için Bakır-Kritik Sıcaklık gösterimi.

Bileşik	$\text{Cu}^{+3}/\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}^{+}$ (oran)	$T_c(\text{K})$
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	1/2/0	~95
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.75}$	0.5/2.5/0	~60
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$	0/3/0	~25
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$	0/2/1	Yarıiletken

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

Normal bölge ile YBCO arasındaki ara yüzey enerjisi negatiftir ve bundan dolayı eşuym uzunluğu( $\xi$ ) girginlik derecesinden( $\lambda$ ) daha küçüktür. Buna göre; grain sınırlarının zayıf bağlantılar gibi davranabilmeleri için boyutlarının yeterli büyüklükte olması gerekir. Buda yüksek  $T_c$  seramik bulk süperiletkenlerde akım yoğunluğunun nispeten daha küçük olmasının açıklaması kabul edilir.

Süperiletkenlerin bakır-oksit katmanlı yapısı güçlü anizotropiye izin vermektedir [A.V.Narlikar]. Yani  $\text{CuO}_2$  tabakaları boyunca taşıyıcıların akışı bu malzemeler için yüksek anizotropinin nedenini oluşturur. Tablo 2-2'de verdiği gibi bu anizotropi a-b düzlemi ve c eksenini boyunca YBCO'nun bazı fiziksel parametrelerinde farklılıklara neden olur.

**Tablo 2.2**  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 'nin bazı fiziksel parametreleri

$\xi^{ab}(0)=15 \text{ \AA}$	$\xi^c(0)=3-5 \text{ \AA}$
$\lambda^{ab}(0) = 100-140 \text{ nm}$	$\lambda^c(0) = 500-800 \text{ nm}$
$J_c^{ab}(0) \text{ (depairing)} = 3-12 \times 10^8 \text{ A/cm}^2$	$J_c^{ab}(0) \text{ (depairing)} = 5-25 \times 10^7 \text{ A/cm}^2$
$\mu_0 H_{c1}^{ab}(0) = 2-23 \text{ T}$	$\mu_0 H_{c1}^c(0) = 8-9 \text{ T}$
$\mu_0 H_{c2}^{ab}(0) = 230-624 \text{ T}$	$\mu_0 H_{c2}^c(0) = 70-122 \text{ T}$

YBCO; diğer seramik süperiletkenlerle kıyaslandığında sayısız avantajlara sahiptir. 77K'den büyük kritik sıcaklığa sahip bilinen kararlı dört elementli tek bileşiktir.

- Toksik elementler yada kararsız bileşikler içermez.
- Tek-fazlı YBCO hazırlamak nispeten daha kolaydır.
- HTS malzemelere oranla daha düşük anizotropiye sahiptirler ve daha güçlü manyetik alanlarda daha yüksek akım yoğunlukları taşıyabilirler.

Ayrıca bu sistemin geçiş sıcaklığı 80K olan YBCO-124(Marsh,1988) ve 50K olan YBCO-247 fazlarında vardır (Bordet,1988). Bu iki faz normal koşullarda oluşturulamazlar. Yani oldukça yüksek oksijen basıncına yada normal basınçta hava ortamındaki ek alkali metal bileşiklerine ihtiyaç vardır. Y124 ,  $YBa_2Cu_4O_8$  yapısında olmak üzere sabit oksijen miktarı içerir.

#### 2.4.1 Kristal kimyası ve iyon katkılama-yerdeğiştirme etkileri

Basit yapıdaki bakır oksit perovskitler, metal değil yalıtıkandırlar. Ve sadece daha karmaşık kristal yapılar oluşturulduğunda (katkılama) metal gibi davranıp süperiletken olma olasılığı gösterirler.

Katyon yerdeğiştirmeli ve oksijen katkılı yüksek sıcaklık süperiletkenlerin özellikleri 1987'den beri ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir. Genelde yüksek sıcaklık bakır alaşımlarının fiziksel (sıcaklığa bağlı direnç, geçiş sıcaklığı, hall etkisi, vb. ) ve yapısal özellikleri, elementel süperiletkenlerinki ile kıyaslandığında, katkılama ve iyon indükleme kusurları, fiziksel yapıdaki küçük bir değişimin, bu malzemelerin elektronik yapısında etkin bir değişim ortaya çıkarabileceğini göstermiştir. Bu da, onların elementel süperiletkenlerden farklı olduğunun en büyük göstergesidir. Atomik yerdeğiştirme yada katkılama etkilerinin ayrıntıları ise bakır alaşımlı süperiletkenlerde henüz tam olarak anlaşılamamıştır ve bu da günümüz araştırmalarının aktif alanını gösterir.

Yabancı atom katkıları araştırılırken, oksijen içeriği kontrol edilmelidir. Çünkü oksijen miktarı  $\text{CuO}_2$  düzlemindeki taşıyıcıların sayısını etkiler ve kritik sıcaklık değerini belirler.

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

YBCO'ya yapılan katkılama incelemelerinin temelde iki sebebi vardır. Bunlardan ilki; malzemenin özelliklerini değiştirmek ve böylece olası süperiletkenlik mekanizması ile ilgili daha fazla bilgi edinmek. İkinci neden ise; malzemenin yoğunluk, grain yapısı ve kırılma gibi fiziksel özelliklerini geliştirebilmektir. YBCO(123) bileşiği, hem anyonik hem de katyonik katkılama 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 tesbit edilmiştir.



## 2.4.2 Antimon (Sb) Katkılama Çalışmaları

YBCO'ya antimon katkılama ile ilgili çalışmalar; yüzde ağırlıkça olarak yapılmıştır. Sb katkısı negatif  $T_c$  etkisi ile 92K olan saf YBCO kritik sıcaklığını azaltmıştır. YBCO seramiklerin süperiletkenlik karakteristikleri, oksijen stokiometrisi ile geliştirilen tetragonal-ortorombik faz geçişi ile yakın ilişkilidir. Bu faz geçişini etkileyen önemli parametreler ısı işlem sıcaklığı ve atmosferik koşullardır. 1991 yılında Paulose tarafından yapılan bir çalışmada; katkısız YBCO'nun normal hava ortamında soğutulması durumunda süperiletkenlik özelliği göstermeyen tetragonal bir yapıda olduğunu fakat ağırlıkça %'de 0.2-2.0 aralığındaki  $Sb_2O_3$  katkılanmış malzemelerin hava ortamında soğutulduklarında ortorombik yapı gösterdiği ileri sürülmüştür. Tetragonal-ortorombik geçişi,  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  bileşiğine  $Sb_2O_3$  eklemenin oksijen absorpsiyon oranını önemli derecede artırdığını gösteren bu kısa zaman periyodunda ortaya çıkar[K.V.Paulose,(1991)]. Ayrıca, %5  $Sb_2O_3$  katkısı; kritik sıcaklık ve grain boyutlarını azaltıp ve porlu yapıyı artırmasına rağmen; kritik akım yoğunluğu için pozitif bir sonuç oluşturur [S.Jin, (1992)]. Bu olumsuz etkilere rağmen kritik akım yoğunluğundaki artmanın nedeni olarak, grain sınırlarındaki güçlü çiftlenim gösterilir.  $Sb_2O_3$  katkısının bir başka pozitif getirisi ise; tetragonal-ortorombik geçişi boyunca hızlandırılmış oksijen soğurma kinetiğidir.

## 2.4.3 Yitriyum Bölgesine Katkılamalar

### 2.4.3.1. Lantanitlerle

Lantanyum, üçüncü geçiş serisindeki ilk elementtir. Ve bu gruptaki elementler (Ce,Pr,Nd,Pm,Eu,Gd,Tb,Dy,Ho,Er,Tm,Yb,Lu) 4f yörüngelerinde 2 ve 14 sayıları arasında değişen elektrona sahiptirler. Y gibi, tümü +3 oksidasyon hali gösterirken; aynı zamanda Ce,Pr ve Tb kararlı +4 haline ve Eu, Sm,Yb kararlı +2 oksidasyon haline sahiptirler. Y 8-fold koordinasyonda  $1.015 \text{ \AA}$  'lık iyonik bir yarıçapa sahiptir. Ayrıca La  $1.18 \text{ \AA}$  dan, Lu için  $0.97 \text{ \AA}$  'a kadar değişen yarıçaplara sahiptirler.

Genellikle; Ce ve Tb nin kararlı tetravalent halinin baskın olması nedeniyle Y yerine katkılanmazlar ve küçük yarıçapa sahip olmasından dolayı Lu, Y ile tamamen yerdeğiştiremez.

Birçok inceleme de Tc değerlerinin Y yerine yapılan bu katkılarla değişmediği; fakat lantanit yarıçapı azaldıkça kritik sıcaklıklarının azaldığı görülmüştür [Tamegai, Nakabayashi, Guillaume ]. Eu'nun molar olarak katkılanması durumunda, katkı miktarı ile Tc'nin artış gösterdiği ve hatta Y'ye göre daha büyük bir yarıçapa sahip Sm'nin katkılanması durumunda ise kritik sıcaklıkta bir değişimin olmadığı gözlenmiştir (J.M.S.Skagle, 1998).

#### 2.4.3.2. Diğer +3 Değerlikli İyonlarla

Sc'nin Y bölgesine katkılanması ile oluşturulan bileşiklerde  $x'$  den bağımsız olan kritik sıcaklıkları ile çözünürlük limiti  $x=0,5$  'tir. Ayrıca  $Y_{0,75}Sc_{0,25}Ba_2Cu_3O_8$  bileşiği için 92K'lik bir  $T_c$  bulunmuştur.  $0 \leq x \leq 0.85$  olmak üzere,  $Y_{1-x}Al_xBa_2Cu_3O_8$  yapısı, artan  $x'$  e bağlı olarak 90.6K'dan 50K'ya doğru azalan bir  $T_c$  sergiler (J.M.S.Skagle, 1998).

#### 2.4.3.3. Kalsiyumla(Ca) Katkılama

Kalsiyumun  $1.12 \text{ \AA}$  olan iyonik yarıçapı Y'ninkine ( $1.015 \text{ \AA}$ ) yakın ve Ba iyon yarıçapına göre ise çok daha küçüktür. Fakat iyon yükleri bakımından Ca'unda divalent olması nedeniyle Ba bölgesine katkılanması beklenebilir. Ama yapılan incelemelerde Ca'un Y ile yerdeğiştirdiği onaylanmıştır. Y bölgesine yapılmış Ca katkı incelemelerinde;  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_8$  de kalsiyum çözünürlüğü  $\sim 0.2-0.25$  olarak bulunmuştur.

Yapılan nötron difraksiyon incelemelerinde de Ca katkısı ile birlikte, örgü parametrelerinden, a ve c artarken b'nin azaldığı gözlenmiştir.

$Y_{1-xy}Ba_{2-x(1-y)}Ca_xCu_3O_8$  yapısında,  $x < 0.2$  için, Ca'un %75-80'ninin Y ile yerdeğiştirirken,  $x=0.5$  için Ca'un %40 'nın Y ile yerdeğiştirdiği belirlenmiştir. X

artıkça daha az Y-Ca yerdeğiştirmesinin söz konusu olduğu ve Ca'un Ba ile de yerdeğiştirmeye başladığı bulunmuştur. Bu da Ca'un bölge tercihinin hazırlama yöntemlerine son derece bağlı olduğu olgusunu ortaya çıkarır. Kritik sıcaklık maksimum değeri; %10 Ca için  $\delta=6.90$  da ve %20 Ca için  $\delta=6.85$ 'de gözlenmiştir. Bu çalışmada  $\delta=7.00$  durumunda YBCO'nun overdoped olduğu ileri sürülür (J.M.S.Skakle, 1998).

#### 2.4.3.4. (+2) Değerlikli İyonlarla Katkılama

$Y_{0.9}M_{0.1}Ba_2Cu_3O_8$  (M=Mg,Ca,Sr,Ba) fazları, kritik sıcaklığın M'nin iyonik yarıçapına bağlı olduğunu göstermiştir. Kritik sıcaklık M=Ba için 95K, Sr için 91.3K Ca için 87.7 K ve Mg için ise 84 K olarak bulunmuştur.  $Y_{1-x}Cd_xBa_2Cu_3O_8$  ( $x=0.1,0.3,0.5$ ) örneklerinin tümü  $T_c=92$  K'ya sahiptirler. Y-Cd yerdeğiştirmesinin olduğu iddia edilsede, XRD sonuçlarından açıkça malzemelerin çok fazlı oldukları ortaya çıkmıştır(J.M.S.Skakle, 1998).

#### 2.4.3.5. Monovalentlerle Katkılama

Y'nin monovalent iyonlarla katkılanmasına ilişkin de bazı incelemeler yapılmıştır.  $1.16 \text{ \AA}$ 'luk iyonik yarıçapı ile Na, Y'ninkine oldukça yakındır. Fakat potasyumun iyonik yarıçapının Ba'dan bile büyük olması, Y bölgesine katkılamının, istenilmeyen bir sonuca yol açacağı düşünölmüştür.  $Y_{1-x}Na_xBa_2Cu_3O_8$  bileşiği için,  $T_c$ 'nin  $x=0.2$ 'ye kadar sabit kaldığı ve daha sonra,  $x=0.5$ 'de 42 K'e kadar düştüğü bildirilmiştir.

$Y_{1-x}A_xBa_2Cu_3O_8$  A=K,Rb,Cs yapısında  $x=0.15$ 'e kadar, hiçbir katkı fazının gözlenmediği ve beklenenin aksine, birim hücre boyutlarının sabit kaldığı gözlenmiştir. Bunlar arasından ulaşılan en yüksek kritik sıcaklık değeri  $Y_{0.95}Cs_{0.05}Ba_2Cu_3O_8$  malzemesi için 95.5 K olarak bildirilmiştir (J.M.S.Skakle, 1998).

### 2.4.3.6 Farklı Katkılamalar

Bunların dışında, Bi ile ilgili de bir kaç araştırma vardır ve In gibi bununda çözünürlüğünün sınırlı olduğu belirtilir. Ga ve Fe için ise;  $x=0.2$ 'e kadar ortorombik bozunmada bir azalma ve  $T_c$ 'de bir düşme sonuçlarını doğuracak şekilde katkılama yapılmıştır. Tl çözünürlüğünün ise  $850^{\circ}\text{C}$ 'de %10,  $900^{\circ}\text{C}$ 'da ise % 50 olacak şekilde sıcaklığa bağlılık gösterir. Ca ve Th birlikte katkılanabilmelerine rağmen; Th ve Zr'un katkılama çalışmalarının ikisi de başarısız olmuştur (J.M.S.Skakle, 1998).

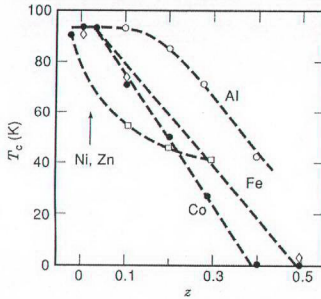
### 2.4.4 Ba- Bölgesine Yapılmış Katkılama Çalışmaları

Nadir toprak elementlerinden La,Nd,Sm,Eu ve Gd elementleri ile de YBCO'ya  $\text{YBa}_{2-x}\text{A}_x\text{Cu}_3\text{O}_6$  bileşiği oluşturacak şekilde katkılamalar yapılmış ve yapı üzerindeki etkileri incelenmiştir. Katkılanma oranlarına göre tüm lantanitler, kritik sıcaklıkta eşit bir azalmaya neden olurlar. Bu da süperiletkenliğe geçişin, Ba bölgesindeki manyetik momentlere zayıf etkidiğini gösterir Ayrıca, ortorombikten tetragonel yapıya doğru bir faz geçişi gözlenmiştir fakat bu geçiş süperiletkenlik karakteristikleri üzerinde önemli etkiye sahip değildir (J.M.S.Skakle, 1998).

### 2.4.5 Cu Bölgesine Yapılmış Katkılamalar

YBCO'da bakır iyon bölgesine yapılan katkılamaların etkisi diğerlerine göre biraz daha komplekstir. Bu karışıklığın ilk nedeni iki farklı Cu iyonunun bulunması, ki bu durumda katkılama elektronik yapı ve süperiletkenlik üzerinde farklı bir etkiye sahip olur. İkinci neden ise; Fe ve Co gibi safsızlıklar  $\text{Cu}(2)\text{-O}(2,3)$  düzlemlerindeki taşıyıcı sayısını değiştirebilen,  $\text{Cu}(1)\text{-O}(1)$  tabakasındaki kısa-menzip düzeni ve oksijen miktarını etkiler. Bakır oksit tabakaları, yüksek sıcaklık süperiletkenlerinin iletken tabakaları olarak kabul edilir. Bu bakır oksit tabakalarının yük durumu, yapıda kusurlar oluşturarak yada özel örgü noktalarına farklı valans değerlerine sahip elementler katkılayarak değiştirilebilir. Geçiş metalleri genellikle YBCO'nun fiziksel özelliklerini geliştirmede kullanılır, bununla beraber büyük bir kısmı aslında

süperiletkenlik üzerindeki belirleyici etkisi ile Cu bölgesine yerleşir. Kamlott ve grubu; birçok geçiş metali ile katkılanmış YBCO örnekler incelemiştir.



**Şekil 2.7** YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3-z</sub>M<sub>z</sub>O<sub>8</sub>'daki M=Ni<sup>+2</sup>, Zn<sup>+2</sup>, Al<sup>+3</sup>, Fe<sup>+3</sup> ve Co<sup>+3</sup> katkı yoğunluklarına karşılık T<sub>c</sub>'deki değişim

Bu araştırmalarda Zr, Ta, Ti, Pt, Rh ve Re için, 90K süperiletkenliği bir değişim göstermemiştir. Yani katkılanan bu geçiş elementleri örgü içine girememiştir.

Nb, V, Fe, Co, Ni, Pd ve Ru elementleri katkıldıklarında ise; kritik sıcaklıkta bir düşme gözlenmiştir. Yani bu katkı atomları Cu ile yer değiştirip, YBCO örgüsüne nüfuz edebilmişlerdir. Nötron saçılım ölçümleri Zn'nin Cu(2) bölgesine, Ga'un Cu(1) zincirine yerleştiğini göstermiştir. Cu(2)-O(2,3) tabakalarındaki Zn atomları, ortorombik faz sergileyen örgü parametreleri üzerinde küçük bir etkiye sahiptir. Ga katkıları için normal faz direnci, Zn katkılı durumdan çok daha hızlı bir artış gösterir. Bu sonuçlar açıkça bakır oksit süperiletkenliğinde temel rolü CuO<sub>2</sub> düzlemlerinin üstlendiğinin göstergesi olarak kabul edilmiştir. Yani yüksek T<sub>c</sub>'ler elde etmek için bakırın 3d<sup>9</sup> hallerindeki spesifik özellikleri önemlidir.

YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3-z</sub>M<sub>z</sub>O<sub>7-8</sub> bileşiklerinin yapısal, manyetik ve süperiletkenlik incelemelerine göre; paramanyetik ve diyamanyetik katkılar yapıda farklı etkiler oluştururlar. Ni, Fe ve Co paramanyetik, Zn ve Al ise diyamanyetik katkılanmayı oluştururlar. +2 değerlikli iyonlar Zn ve Ni, örnek içeriğini değiştirmezler ve CuO<sub>2</sub> düzlemlerindeki halleri doldururken ortorombik fazı korurlar. +3 değerlikli Al, Fe ve Co ise Cu(1) zincir bölgelerini doldururlar. Bu iyonlarla birlikte yapıda oksijen miktarı

artar, katkı bölgesi civarında boşluklar dolar ve z'nin 0.1'den küçük değerlerinde tetragonal faza geçiş gözlenir. Şekil 2.7' de katkılanan malzemelere göre kritik sıcaklık değişimi gösterilmiştir. Cu(2) bölgesine yerleşen Zn katkılı malzemelerde, Cu(1) bölgesine yerleşen Al,Fe,Co'a göre daha hızlı bir düşme gösterir.

İlk sıra geçiş metalleri ve Ga, Al elementleri ile yapılan katkılama sonuçlarında  $YBa_2(Cu_{1-x}M_x)_3O_8$  malzeme ile ilgili olarak birçok çalışma yapılmış ve bu malzemelerin özellikleri incelenmiştir. Hazırlanan örneklerin kritik sıcaklıklarını ise aşağıdaki tabloda özetleyebiliriz (J.M.S.Skagle, 1998).

#### 2.4.5.1. Kobalt (Co) Katkısı

$YBa_2(Cu_{1-x}Co_x)_3O_8$  bileşiğindeki x değeri; 0.33'e kadar çıkarılabilmektedir. Bu malzemede ortorombik-tetragonal (O/T) geçişi  $0.025 < x < 0.033$  değerinde oluşmuştur. Katkılanan Co atomları Cu(1) bölgesindeki atomların yerini alır. Tablo 2.3'den de görüleceği gibi Co katkısı ile birlikte kritik sıcaklıklar tamamen azalır ve  $x=0.15$  değerinde süperiletkenlik tamamen ortadan kalkar. Düşük x değerlerinde kritik sıcaklıktaki azalma çok küçüktür fakat bazı makalelerde; O/T geçişi civarında  $T_c$ 'nin sabit kaldığı yada küçük bir artış gösterdiği bildirilmiştir (J.M.S.Skagle, 1998).

**Tablo 2.3**  $YBa_2(Cu_{1-x}M_x)_3O_8$  yapılarında bulunan kritik sıcaklıklar (J.M.S.Skagle, 1998)

x	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Zn	Ga
0.1		75		84.5	78.9	38	21.2	66.3	<3	
0.033						61	55	80	70	51
0.1				86	92	50	50	73	40 <sup>a</sup>	
0.033						76	73	55	55	
0.033						88	88	80	58	
0.1				86	86	81	81	86		
0.06 <sup>b</sup>	92.5	88.3	91.8	87	88.4			82.5	60	

<sup>a</sup>x=0.041

<sup>b</sup> $YBa_2Cu_3M_{x0.06}O_8$

### 2.4.5.2. Demir (Fe) Katkısı

Demir katkılı malzemeler için O/T geçişi  $x \sim 0.3$  değerinde ortaya çıkar. Ayrıca Eibshütz ve grubu, Fe-katkısı durumunda ortorombik ve tetragonal yapıların birlikte ortaya çıktığını ileri sürmüşlerdir. Fe katkısı arttıkça, domain genişliği artar, yapı hemen hemen tetragonaldır ama her bir domain ortorombik olabilir.

Fe'nin bölge seçimi yine malzeme hazırlamaya bağlılık gösterir. Bazı incelemelerde, yer değiştirmenin Cu(1), bazıları ise Cu(2) bölgesinde olduğu söylenmiştir. Çok düşük oranlarda Fe katkılanması durumunda, atomik yer değiştirmelerin yalnızca Cu(1) bölgesinde, katkı miktarı arttıkça ise Cu(2) bölgesinde de olduğu gözlenmiştir. Bir başka grupta bu bölge tercihinin oksijen miktarına bağlı olduğunu bulmuştur (Takanove Takeda).  $\delta > 6.8$  için, Cu(1) bölgesi, daha düşük oksijen miktarında ise tercihli olarak Cu(2) bölgesi doldurulur. Demir konsantrasyonu ile birlikte oksijen miktarında artar. Ve  $x$  ile kritik sıcaklığın değişimi, Co-katkılı durumunki ile benzerdir (tetragonal fazdaki keskin bir düşmeyi takip eden, ortorombik fazdaki yavaş bir azalma) Ulman, bu ikili aşamayı;  $0.23 < x < 0.10$  demir oranı için  $-5.4$  K ve  $x > 0.10$  oranındaki katkıda ise  $-9$  K olacak şekilde belirlemiştir. %10-15 Fe katkısı için ise; süperiletkenlik tamamen ortadan kaybolur (J.M.S.Skakle, 1998).

### 2.4.5.3. Nikel (Ni) Katkısı

$\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{O}_8$  bileşiğinde çözünürlük limiti  $x=0.04-0.20$  arasındadır. Ni katkılı malzeme azalan simetrisine rağmen ortorombik kalır. Oksijen içeriği ise; sabittir yada küçük bir artış gösterir. Katkı miktarı ( $x$ ) ile doğru orantılı olarak kritik sıcaklıkta da bir azalma gözlenmiştir. Artan Ni miktarı ile; a-eksen örgü parametresi artarken, c eksen örgü parametresi azalır. Ayrıca buna bağlı normal hal direnci  $x$  ile artar (J.M.S.Skakle, 1998).

#### 2.4.5.4. Çinko (Zn) Katkısı

$YBa_2(Cu_{1-x}Zn_x)_3O_8$  yapısındaki Zn katkıları için bildirilen maksimum çözünürlük genelde  $x=0.1$  kadardır. Tüm bileşikler ortorombiktir ve oksijen içeriği sabit kalır yada azalır. Kritik sıcaklık Zn katkısıyla oldukça düşer ( $\sim 10-13$  K kadar). Kritik akım yoğunluğunun maksimumu  $x=0.01$ 'de olmak üzere; YBCO kritik akımı ve akı girdapları artar (J.M.S.Skagle, 1998).

#### 2.4.5.5. Galyum (Ga) Katkısı

$YBa_2(Cu_{1-x}Ga_x)_3O_8$ 'daki Ga'un çözünürlüğü  $x=0.05$  ve  $0.20$  arasındadır. Kayda değer raporların büyük kısmında küçük  $x$  değerlerinde bir O/T geçişinin ( $\sim 0.03-0.06$ ) olduğunu ifade edilir fakat; başka bir çalışmada da,  $x=0.1$ 'de malzeme tetragonal'e doğru kayar ( $b/a=1.001$ ) ve ortorombiklik azalır. Katkılana Ga, Cu (1) bölgesine yerleşir. Ga- katkılı YBCO'da kritik sıcaklık azalır ve  $x=0.033$  için, Ni,Zn,Fe ve Co'dan daha düşük bir  $T_c$ 'ye sahiptir( $\sim 50K$ ) (J.M.S.Skagle, 1998).

#### 2.4.5.6. Alüminyum (Al) Katkısı

Al için çözünürlük limiti düşüktür ve  $x=0.04- 0.10$  aralığında değişim gösterir. Katkı miktarı arttıkça ortorombiklik azalır ve  $x=0.025-0.05$ 'te O/T geçişi gözlenir. Kritik sıcaklık ise  $x$  ile ters orantılı olarak azalır.birçoğunda olduğu gibi Alüminyum da Cu(1) bölgesindeki bakır atomları ile yerdeğiştirir ve oksijen miktarı  $x$  ile artar (J.M.S.Skagle, 1998).

#### 2.4.5.7 Altın (Au) Katkısı

İlk aşamada; oksit oluşumunda altının tamamen etkisiz kalması nedeniyle, katkılama incelemelerinde gözardı edilmiştir. Katkılama, kritik sıcaklık üzerine küçük bir etki yapar ve düşük konsantrasyonlar için  $T_c$  1,5 K kadar artar. Oda sıcaklık direnci azalır fakat, normal hal süseptibilitesi ve üst kritik alanlar yapılan katkılamadan pek etkilenebilirler. Altın da Cu(1) bölgesine yerleşir ve yapı



ortorombik kalır. Ayrıca malzemenin seramik esnekliğini (ductility) geliştirir. Katkılanmış YBCO'da c örgü parametresi önemli derecede artarken, a ve b parametrelerinde ki değişim çok küçüktür (J.M.S.Skagle, 1998).

#### 2.4.5.8 Gümüş (Ag) ve Platinyum (Pt) Katkısı

Cu atomlarına göre daha büyük yarıçapa sahip olan gümüş atomlarında Cu(1) bölgesine yerleşir. %5-10 Ag katkılı malzemelerde yapılan nötron saçılma incelemelerinde Ag-bileşiklerine rastlanmamıştır. Fakat c örgü parametresi oksijen içeriği ile birlikte bir azalma göstermiştir. %5 Ag ve Pt katkılı malzemelerde kritik sıcaklık yüksek fakat yapıda safsızlık fazları bulunmuştur[Strobel.]. Çözünürlük limiti ise, kritik sıcaklıktaki küçük bir azalma ile, %5-10 arasında belirlenmiştir. Farklı gruplarda, Ag katkılamanın kritik sıcaklığı etkilemediğini ve düşük Ag konsantrasyonlarının  $T_c$ 'yi az da olsa artırdığı bildirilmiştir. Gümüş; YBCO sisteminin grain-sınır özelliklerini belirleyen bir katkı olarak kullanılan bir elementtir (J.M.S.Skagle, 1998).

#### 2.4.5.9 Paladyum (Pd) Katkısı

Saf fazda olmasalar da Pd-katkılı  $YBa_2Cu_{2.5}Pd_{0.5}O_8$  malzemelerle de araştırma yapılmıştır. Pd'da birçoğunda olduğu gibi Cu(1) bölgesindeki bakır atomları ile yerdeğiştirir. Malzemedeki safsızlık fazları ( $BaCuO_2$  ve  $Y_2BaCuO_5$ ) Pd atomları içermez ve  $\delta=6.8$  ile nominal stoikometri ile uyum sağlar. Kritik sıcaklıkta ise; başlangıç 77 K ve sıfır noktasında 49K olmak üzere bir azalma gözlenir. Daha düşük katkılama oranlarında ise;  $[YBa_2(Cu_{0.999}Pd_{0.001})_3O_8]$  kritik sıcaklıkta  $T_c(ilk)=105K$  ve  $T_c(0)=92K$  olmak üzere, kayda değer bir artış gözlenmiştir (J.M.S.Skagle, 1998).

### 2.4.5.10 Lityum ve Magnezyum Katkısı

$YBa_2(Cu_{1-x}Li_x)_3O_8$  bileşiğindeki lityumun çözünürlüğü; 0.04'den 0.10'a kadar değişim gösterir. Azalma miktarında farklılıklar olsa da, katkı ile birlikte kritik sıcaklıkta bir düşme gözlenir.  $x=0.05$  katkısı için bazı makalelerde  $T_c \sim 75K$  olarak bildirilirken, bazılarında ise 10K'den daha düşük bir  $T_c$  bildirilmiştir. Li atom yarıçapı Cu atomunkine yakındır ve başlangıçta yalnızca Cu(1), katkı miktarı arttıkça Cu(2) bölgesine de yerleşir.

Magnezyum için ise; çözünürlük limiti 0.04- 0.2 arasında değişir ve kritik sıcaklığı azaltır. Örneğin,  $x=0.20$  iken  $T_c(\text{orta})=66K$  değeri gözlenir. Ayrıca bakır bölgesine yapılan diğer katkılama çalışmalarında; Nb ve Ta'un önemli derecede, Silisyumun ise tamamen yapıya girmediği belirlendi. Molibden için ise çözünürlük limiti;  $0 < x < 0.04$  aralığındadır, Cu(1) bölgesine yerleşir ve  $x=0.035$  değeri için kritik sıcaklık 50K'ya kadar düşer. Sn katkılama durumunda;  $YBa_2(Cu_{1-x}Sn_x)_3O_8$  bileşiği  $0 \leq x \leq 1$  aralık değerlerinde tek fazlı ve katkı değeri 0.033 değerini aştığında ise süperiletkenlik göstermez.

YBCO ile reaktif olmayan bazı elementler de vardır ki bu elementler yapıya eklendiğinde, örgüdeki elementlerden herhangi birinin yerine geçmez ve grainler arasındaki bölgede kalır. Bu durumda ise, grain sınır özelliklerini değiştirerek malzemenin süperiletkenlik özelliklerini önemli derecede etkiler. Gümüş de, YBCO' nun grain sınır özelliklerini değiştirmede yaygın olarak kullanılan bu tür bir katkı malzemesidir (J.M.S.Skalle, 1998).

### 2.4.6 Oksijen Boşluklarının Etkisi

Yüksek sıcaklık süperiletkenlerin elektronik özellikleri üzerine, oksijenin etkisi oldukça fazladır. Normalde bir oksijen atomu bir başka atomdan iki tane elektron alır. Oksijen eksikliği söz konusu olduğunda ise, serbest ve kristal içinde herhangi bir yere gidebilen iki tane fazla elektron olacaktır.

Oksijen boşlukları, kristal örgüdeki serbest taşıyıcıların sayısını değiştirir. Fermi düzeyindeki hal yoğunluğu ( $N_0$ ), süperiletkenliğin anahtar parametresidir. Yani geçiş sıcaklığı  $T_c$ ;  $N_0$ 'a  $\exp(-1/N_0V)$  olarak bağlıdır. Bir başka deyişle, oksijen boşluklarının  $N_0$ 'da neden olduğu küçük değişimler, kritik sıcaklıkta bir değişim olarak ortaya çıkacaktır. Yük-iletim modeline göre oksijen eksilmesi CuO zincirinde ortaya çıkar.  $\text{CuO}_2$  tabakaları kimyasal olarak değişmez kalırken,  $\text{CuO}_{1-8}$  yapıları oluşur. Kritik sıcaklık üzerine yabancı atom katkılarının etkisi ile ilgili araştırmalar sürecinde, oksijen miktarı kontrol edilmelidir. Çünkü oksijen miktarı,  $\text{CuO}_2$  düzlemlerindeki taşıyıcıların sayısını etkiler ve  $T_c$ 'nin değerini belirler (J.M.S.Skagle, 1998).

## ÜÇÜNCÜ BÖLÜM

# DENEYSEL YÖNTEMLER

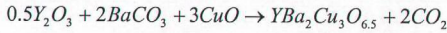
### 3.1 YBCO Süperiletken Bulk Örneklerin Hazırlanması

$Y_{1-x}Sb_xBa_2Cu_3O_y$  ve  $YBa_2Cu_{3-x}Sb_xO_y$  süperiletken malzemeleri, yaygın ve kullanışlı bir metod olan katıhal reaksiyon yöntemi ile hazırlanmıştır. Süperiletken bileşikler elde etme amacıyla kullanılan başlangıç malzemeler olarak  $Y_2O_3$  (%99.9-Merck Co.),  $BaCO_3$  (%99.9-Merck Co.),  $CuO$  (%99.9 Aldrich Co.) ve  $Sb_2O_3$  (%99.9 Aldrich Co.) karbonat ve oksit bileşikleri seçilmiştir.

Malzemelerin hazırlanma aşaması dört adımda ilerledi. İlk aşama, kimyasalların hassas elektronik bir terazide ( $\pm 0.0001g$ -Scaltec) katyonik oranlarda tartılıp, karıştırılarak öğütülmesi işlemidir. Hazırlanan bileşiklerdeki  $x$  değeri 0.00-0.20 aralığında olmak üzere belli oranlarda, bakır (Cu) ve yitrium (Y) bölgelerine kısmi yerdeğiştirmeler yapıldı. Böylece; Y-bölgesine dört, Cu-bölgesine dört farklı moleküler katkılama oranı elde edilecek şekilde, iki farklı grup ve saf YBCO örneklerle birlikte dokuz farklı örnek hazırlandı. Hazırlama aşamasındaki öğütme işlemi için, agat havan kullanıldı.

İkinci aşama olarak da; kristal yapıyı oluşturmak ve toz karışımının içindeki karbondioksit, oksit ve yabancı maddeleri sıcaklıkla ayrıştırıp yapıdan uzaklaştırmak için ilk termo-kimyasal işlem, yani kalsinasyon yapıldı. Kalsinasyon için; hazırlanan toz malzemeler, alümina kaplar içinde, Nabertherm marka kalsinasyon fırınında  $900^\circ C$ 'de 15 saat hava ortamında ısıtma işlemi bırakıldılar. Kalsinasyon fırınında istenilen ısıtma artış oranı ayarlanıp, merkeze göre sıcaklık farkı  $\pm 1^\circ C$  olduğundan dolayı aynı anda birden fazla malzemeyi kontrollü bir ısıtma ile kalsine edebildik. İlk kalsinasyondan sonra, bu kimyasalları tekrar yarım saat kadar öğütüp, daha homojen bir yapı için ikinci bir kalsinasyon işlemine aldık.

Bu ısıl işlemlerde olması beklenen reaksiyon ise;



kimyasal formül ile gösterilebilir. İkinci kalsinasyon sonunda renkleri gri ile siyah arasında değişen farklı kimyasal tozlar elde edildi. Üçüncü adımda ise; bu tozlar onbeşer dakika tekrar öğütülüp, 500 MPa basınçlar altında sıkıştırılmış tabletler oluşturuldu. Bu işlem için ise; Graseby Specac marka, maksimum 1500 Mpa basınç oluşturabilen press aletini kullandık. Sonuçta, yarıçapları yaklaşık 13 mm ve kalınlıkları 1-1.5 mm olan tabletler elde ettik.

Dördüncü ve son aşama olarak, bu yüksek basınçlarda sıkıştırılmış malzemelerin Protherm marka PTF 12/50/450 model tüp fırın içinde ve hava ortamında sinterleme işlemini gerçekleştirdik. **Sinterleme**, üretilen malzemenin erime sıcaklığı civarında sabit bir sıcaklıkta uzun süre ısıtılma işlemidir. Bu işlem, süperiletken fazı elde etmek, bileşimi oluşturan atomlar arasındaki bağları kuvvetlendirmek, polikristalleri meydana getirmek ve kristal kusurlarını ortadan kaldırmak için yapılmaktadır. Yani bu işlem süresince, tanecikler oluşmakta ve örneğin mekaniksel özellikleri gelişmektedir.

YBCO süperiletken bileşiklerinin yaklaşık 900°C civarında erimeye ve ayrılmaya başlamasını gözönünde bulundurarak(L.Zhang-2001), sinterleme sıcaklığını 940°C ve sinterleme süresini 25 saat olarak seçtik. Sinterleme sürecinin başlangıcını dakikada 7°C'lik bir sıcaklık artışı sağlayarak 940°C'ye yükselterek başladık. Fakat soğutma işlemi; hava ortamında, kontrolümüz dışında ve ancak ~12 saatlik bir süre içinde oda sıcaklığına düşecek şekilde gerçekleşti.

Saf YBCO örnekler için bildirilen kritik sıcaklık değerleri, hazırlama koşullarına bağlı olarak 80K ile 100K arasında değişmektedir. Fakat yinede belirlenen en yaygın ortalama değer 92K'dır. Bu çeşitliliğin temel nedeni; malzemeyi hazırlama koşullarıdır.

İkinci bir kalsinasyonun ve oksijen ortamındaki ısı işlemlerin süperiletkenlik özellikleri üzerinde pozitif bir etkiye sahip olduğu bildirilmiş olsa da, laboratuvar olanakları dahilinde bunu gerçekleştiremedik. Fakat; hava ortamında kendiliğinden soğutulmuş malzemeler için de sıvı azot sıcaklığı üzerinde, kritik sıcaklıkların elde edilebildiği yapılan çalışmalarda gözlenmiştir (Kocabaş,K.).

Bu malzeme hazırlama işlemini takiben; örneklerin elektriksel ve yapısal özelliklerini belirlemek için; x-ışın difraktometre analizleri, malzeme iç ve dış yüzey morfolojisi için, SEM fotoğrafları ve EDAX analizleri, manyetik süseptibilite değişimi ve son olarak ta yoğunluk incelemeleri yapılmıştır.

## 3.2 Karakterizasyon Sistemleri

### 3.2.1 AC Manyetik Süseptibilite Ölçümü

Yüksek sıcaklık süperiletkenlerin tanecikli yapısı ve bu tanecikler arasındaki zayıf bağlar, malzemelerin manyetik alana karşı çok duyarlı olmalarında temel etkenlerdir. Yeni oluşturulan bir malzemenin gerçekten bir süperiletken olup olmadığının gösterilmesi için yapılabilecek en uygun incelemeler hem direnci hem de süseptibiliteyi ölçmek olacaktır. Çünkü bu iki ölçüm, bir süperiletkenin en temel iki özelliği olan sıfır direnç ve sıfır manyetik indüksiyon olgularının kanıtı niteliğindedirler.

Dört-nokta direnç ölçümünde, akım malzeme içerisinde az miktarda bile olsa sıfır dirence sahip bir yol bulduğunda bu yolu takip edecektir. Bu akış yolu malzemenin tümünün sıfır direnç göstermesine sebep olacak veya malzeme içerisinde birden fazla faz varsa bu ölçüm esnasında yüksek sıcaklık fazı, düşük sıcaklık fazını perdeleyecektir. Yani hacimsel bilgi elde edilmesinde direnç ölçümlerinin yetersizliği ortaya çıkar. Bu nedenle yeni hazırlanmış bir malzemenin AC-manyetik süseptibilite ölçümünün yapılması şarttır. Süseptibilite ölçümü, malzemenin diyamanyetik geçişini gözlemek için yapılır. Süseptibilite ( $\chi$ ), malzemede oluşan manyetizasyonun (M), dışarıdan uygulanan manyetik alana göre değişimidir.

Uygulanan alan dc ise, numunenin toplam manyetik momenti zamandan bağımsız yani;

$$M = \chi H \quad (3.1)$$

olur. Dış bir ac manyetik alan ( $H(t) = h_0 \sin \omega t$ ) içindeki süperiletken malzemenin alan etkisiyle ortaya çıkan manyetizasyonunu ise;

$$M(t) = h_0 \sum_{n=1}^{\infty} [\chi'_n \sin(n\omega t) - \chi''_n \cos(n\omega t)] \quad (3.2)$$

ile genelleştirilir. Denklemdaki  $\chi'$ , harmonik alınganlığın faz içi bileşenini ve  $\chi''$ 'ise, faz dışı bileşenini ifade eder.

Manyetik süseptibilite ölçümünde kullanılan yöntem, karşılıklı indüktans tekniğidir. AC Süseptometre de denilen bu sistemin temelinde, eş eksenli ve eşit sarım sayılı ikincil bobinler ile bu bobinlerin içine yerleştirildiği birincil bobin vardır. Birincil bobin bir alternatif akımla beslenirse, ikincil bobinlerde bir gerilim indüklenir. Elbette herhangi birinde malzeme yoksa, eşit ve ters sarımlı bu bobinlerin uçları arasındaki gerilim sıfır olacaktır.

Süperiletken örnek ikincil bobinlerden biri içine yerleştirildiğinde, bunlar arasındaki denge bozulur. Örneğin bulunduğu bobinde akı değişimi söz konusu olur ve bir gerilim farkı ikincil bobinlerin uçlarından ölçülür. Bu gerilim örnek manyetizasyonunun zamanla değişimi ile orantılıdır.

$$V(t) \propto \frac{dM(t)}{dt} \propto \omega h_0 \sum_{n=1}^{\infty} n [\chi'_n \cos n\omega t + \chi''_n \sin n\omega t] \quad (3.3)$$

Burada  $\omega h_0 \propto V_0$  'dır ve süperiletken yokken bobindeki gerilimi ifade etmektedir. O halde birinci harmonikler dikkate alınrsa, elde edilecek gerilim doğrudan,

$$V(t) = V_0 (\chi' \cos wt + \chi'' \sin wt) \quad (3.4)$$

olur.  $M = \chi H$  ve dışarıdan uygulanan alan da  $H(t) = h_0 \sin wt$  ise, birincil harmonikler ölçülebilir nicelikler olarak ifade edilebilirler.

$$\chi' = \frac{\alpha V'}{Hf}, \quad \chi'' = \frac{\alpha V''}{Hf} \quad (3.5)$$

bu ifadelerdeki  $\alpha$ , bobinlerin sarım sayısına ve uzunluğuna bağlı ( $\alpha = 10^8 \sqrt{L^2 + d^2} / 8\pi^2 NL$ ), kalibrasyon sabiti,  $f$  ac manyetik alanın frekansı,  $V'$  ve  $V''$  değerleride örneğin gerilim değerini gösterir.

### 3.2.1.1 AC Manyetik Süseptibilite Ölçüm Sistemi

Sistem; örnek tutucu, sıvı azot kabı ve bobin sisteminden oluşur. Elektriksel ölçüm içinde Lock-in amplifikatör (Stanford Research Systems Model SR830 DSP), ohmmetre (Omega Configuration Panel) ve bilgisayar kullanıldı.



Şekil 3.1 AC-Süseptibilite Ölçüm Sistemi (İYTE-Karakterizasyon Lab.)

Kriyostat; vakuma alınabilen bir boru ve bunun içine girebilen örnek tutucu olarak görev yapan ince çubuktan oluşur. Örnek tutucu içinden direnç-sıcaklık



sensörünün (Cernox) ve ısıtıcının elektriksel bağlantı telleri geçmektedir. Kriyostatın alt kısmına bobin sistemi sabitlenmiştir.

Lock-in amplifikatör ise, çok hassas bir ölçü aletidir. Amplifikatör, girişine gelen sinyalleri bir referans sinyali ile kıyaslayarak dc voltaj olarak bir milyon kez büyütüp çıkışına iletir. Ayrıca birincil bobine akım sürmek için kullanılan sinyal jeneratörü görevini de görür. Ölçüm sistemimiz İzmir İleri teknoloji Enstitüsü'nde hazırlanmış ve ölçümlerimizin tamamı orada yapılmıştır.

### 3.2.2 X-Işın Difraktometre (XRD) Analizleri

Kristallerle etkileşen x-ışınları birim hücre içerisinde düzenli bir şekilde dizilmiş atomlar tarafından Bragg yansıma şartını sağlayan belirli doğrultulara yönlendirilirler. Kristalde; gelen ışın demetine göre tümü farklı açılarda yönelmiş birçok farklı atom düzlemi olduğuna göre, çıkan ışın demetinin, tamamıyla tüm açılarda yansıması beklenir. Kristalden difraksiyona uğrayan x-ışını demetleri arasındaki faz farkı atomların birim hücre içerisindeki dizilişlerine bağlıdır.

Katı malzemelerin çoğu kristaldirler ve katıyı oluşturan atomlar , özel bir yapı oluşturacak şekilde tüm yönlerde periyodik olarak tekrarlanmak üzere bir düzene sahiptirler.

Bir örgü,  $ia+jb+kc$  gibi benzer dönüşümlerle gösterilen düzenli noktalar grubudur. Burada, a,b ve c lineer olmayan birim vektörler ve i, j, k ise tamsayılardır. Birim hücre olarak bilinen bu paralel yapılar; a,b,c kristalografik eksenler,  $\alpha, \beta$  ve  $\gamma$  ise bu eksenler arasındaki açıları gösterecek şekilde tanımlanır.

X ışınları kristal malzeme üzerine düştüğünde, kristaldeki atomlar saçılma merkezleri gibi davranırlar. Kristallerin periyodiklik doğası nedeniyle, saçılma merkezleri birbirinden d kadar uzaklıktaki paralel düzlemlere periyodik olarak dizilmesi ile ilişkili olarak gözönüne alınabilir. Bu düzlemlere belli açılarda gelen x ışınları koherent ve aynı fazlı saçılmalar gösterirler. Bu koherent saçılma, X ışın

saçılması olarak bilinir ve saçılma için gerekli geometrik koşul **Bragg eşitliği**'dir ve  $n\lambda = 2d\sin\theta$  ile verilir. Burada  $n$  bir tamsayı,  $\lambda$  gelen x-ışınlarının dalgalı boyu,  $\theta$  ise gelen ve saçılan ışın demetleri arasındaki açıyı ifade etmektedir.

Malzemenin atomik düzlemleri, monokromatik X-ışın demetinin saçılmasında ve bir desen oluşumunda saçıcı olarak görev alır ve malzemeden saçılan ışın demeti, difraktometriyi saran silindirik bir film üzerine kaydedilir. Buradaki amaç;  $d_{hkl}$ - $I_{hkl}$  verilerindeki hem yapısal hemde geometrik bilgiyi kullanmaktır. X-ışın difraksiyonu biri tek kristal ve diğeri toz difraksiyonu olmak üzere temelde iki teknikte gerçekleştirilir.

Tek kristal x-ışın difraksiyon tekniği oldukça güçlüdür. Bu teknikte kristal, her bir  $hkl$  düzlemi ayrı ayrı incelenebilecek şekilde yönlendirilebilir.

Öte yandan, X-ışın toz difraksiyonundan elde edilen veriler daha hızlı elde edilir ve karışık kristal fazların belirlenmesinde oldukça kullanışlıdır. Toz difraksiyon metodu; üç boyutlu  $hkl$  bilgisini tek boyutlu  $d_{hkl}$  bilgisine indirger .

Hazırladığımız malzemelerin XRD sonuçları  $2\theta = 20^\circ$ - $70^\circ$  arasındaki açı aralığında,  $CuK_\alpha$  radyasyonu ile; X'pert Pro Philips Analytical Difraktometresinin kullandığı İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü'nden alınmıştır. Elde edilen verilerin safsızlık fazları belirlenmesinde de, A.M.T.Bell (Ek-A) tarafından önceden belirlenmiş sonuçlarla karşılaştırma yapılmıştır. YBCO bileşiklerinde genelde oluşan safsızlık fazları ise;  $YBa_2CuO_5$ ,  $YBa_2CuO_4$ ,  $CuO$  ve  $BaCuO_2$  bileşikleri olarak belirlenmiştir.

Ayrıca toz-difraksiyon paket programını (PDP) kullanarak da, malzemelerin örgü parametreleri hesaplanmıştır. Bilindiği gibi  $YBa_2Cu_3O_8$  bileşiği için  $\delta$  oldukça önemli bir parametredir.  $\delta=6$  için tetragonal bir yapı yani  $a=b=3.86 \text{ \AA}$ ,  $c=11.82 \text{ \AA}$  ve  $\delta=7$  için ise ortorombik yani örgü parametreleri  $a=3.82 \text{ \AA}$ ,  $b=3.89 \text{ \AA}$ ,  $c=11.68 \text{ \AA}$  değerlerine sahiptir. Bu yüzden  $\delta$ , YBCO'nun kristal yapısının belirlenme aşamasında oldukça önemlidir ve  $c$  örgü parametresine bağlı olarak aşağıdaki formülden hesaplanır (J.M.Traquada et al., Phys.Rev.B, 1988).

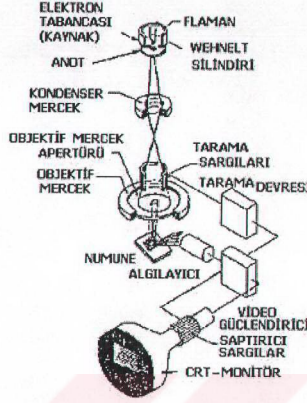
$$y = 7 - \delta = 7 - \left( \frac{c - 11.68}{0.1501} \right) \quad (3.6)$$

### 3.2.3 SEM-Taramalı Elektron Mikroskop Fotoğrafları ve EDAX Analizleri

Bazı kristal yapılar içinde değişik nedenlerle yönelimi çevresinden farklı bölgeler vardır ki bu bölgeler; grain olarak tanımlanmaktadır. Grainler oluşumları esnasında çevrelerindeki atomik yerleşime uyum sağlayabilmek için kendi atomik düzenimlerini de kısmen değiştirirler. Bu durumda kısmen farklı yönelimli aynı cins iki kristalin ara yüzeyinde tam uyumun sağlandığı ve sağlanamadığı noktaların oluşturduğu desen Moiré deseni olarak tanımlanmaktadır.

Taramalı Elektron Mikroskopunda (SEM) görüntü, yüksek voltaj 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.

Hazırlanan polikristal örneklerin yapısındaki elementlerin ağırlıkça yüzde oranlarının belirlenmesi amacıyla ise EDAX analizleri yapılır. Yapıdaki element atomlarının klm-kabuklarındaki enerji spektrum ışımalarını, x-ışını yansımalarıyla veren EDAX analizi, on tane örneğin iç ve dış yüzeyin farkı noktalarından alındı.



Şekil 3.2 SEM- Şematik diyagramı (WEB\_7, 2004).

### 3.2.3.1 SEM'in Çalışma Prensibi

Taramalı Elektron Mikroskobu Optik Kolon, Numune Hücresi ve Görüntüleme Sistemi olmak üzere üç temel kısımdan oluşmaktadır (Şekil 3.2)

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 elektromanyetik 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 electron ve ışınları toplayan dedektörler, bunların sinyal çoğaltıcıları ve numune yüzeyinde electron demetini görüntü ekranıyla senkronize tarayan manyetik bobinler bulunmaktadır.

SEM' de sivi ve toz rnekleer disinda iletken olsun yada olmasın tum malzemeler incelenebilir. Ayrıca; toz halinde ki malzeme de uygun kosullarla bulk haline getirilerek incelenebilir.



## DÖRDÜNCÜ BÖLÜM

### DENEYSEL SONUÇLAR ve BULGULAR

#### 4.1 Yitriyum Yerine Kısmi Antimon(Sb) Katkısının YBCO sisteminin Süperiletkenlik Özellikleri üzerine Etkisi

##### 4.1.1 XRD Ölçüm Sonuçları

Yitriyum yerine antimon oksit ( $Sb_2O_3$ ) katkılı örneklerin x-ışını kırınım desenleri Şekil 4.1'de sırayla gösterilmiştir. Bu ölçümün yapılmasındaki temel amaç, hazırlanan yeni malzemelerin kristal yapısı hakkında bilgi edinmektir. Saf örnekte olduğu gibi 0.05'ten 0.20'ye kadar katkılama yapılmış diğer dört malzeme için, hava ortamında soğutulmuş olmalarına rağmen ortorombik yapının temel fazları oluşmuştur.  $Sb_2O_3$  katkı miktarı arttıkça, XRD desenlerindeki Y(123)'e ait piklerde genel olarak büyük bir değişim de gözlenmemiştir. Fakat  $x = 0.05$ 'ten itibaren  $2\theta = 30.06, 43.10, 53.60$  ve  $62.40$  saçılma açılarında şiddeti giderek artan, oldukça belirgin yabancı pikler ortaya çıkmıştır. Bu piklerin  $YBa_2SbO_6$  bileşiğine ait olduğunu belirledik. Antimon'un Y(123) yapısındaki bakır atomları yerine geçerek yeni bir bileşiğin ortaya çıkmasından dolayı, yapıdan ayrılan bakır atomları, EDAX sonuçlarını da doğrulayacak şekilde, yapıda ( $2\theta=35.50^\circ$ ) CuO fazları oluşturmuşlardır. Fakat  $YBa_2SbO_6$ 'nin aksine katkı miktarı artarken, bu piklerde belirgin bir artış gözlenmemiştir.

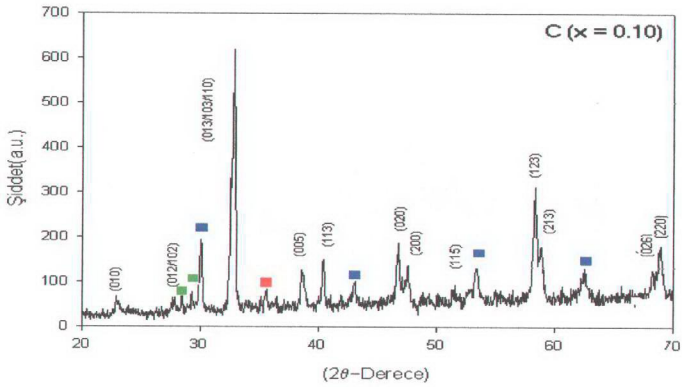
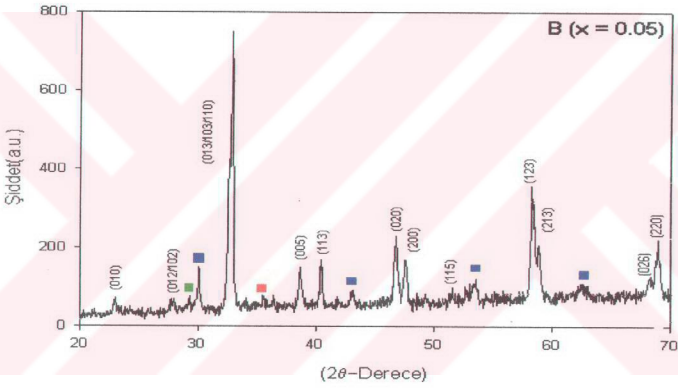
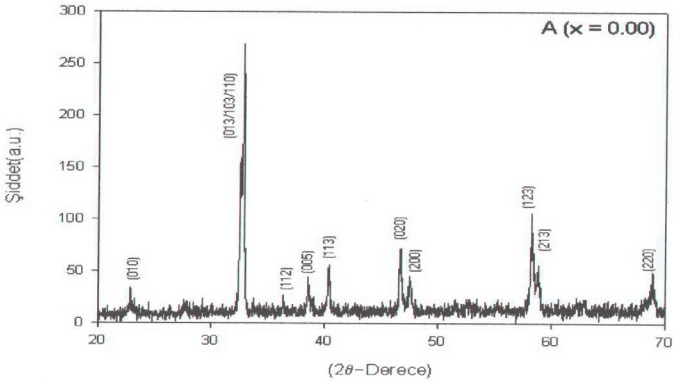
Ayrıca katı hal reaksiyon tekniği ile hazırlanmış 123 bileşikleri için genelde bildirilen  $BaCuO_2$  ( $2\theta = \sim 29.30^\circ$ ) fazları da tüm örnekler de ortaya çıkmıştır. Bunların şiddeti de CuO pikleri gibi değişim göstermemiş, neredeyse sabit kalmıştır. Örneklerdeki katkı miktarı artarken, ikincil fazların ortaya çıktığı ve E örneğinin XRD deseninde belirgin bozulmalar olduğu gözlenmiştir.

XRD desenlerindeki piklerin (hkl) indislerini belirlemek için Ek-A'da da verilen referans değerlerden yararlandık. Her bir örneğin birim hücre örgü parametrelerini bulmak için ise; indisler ve yoğunluklarının aracılığıyla PDP-toz difraksiyon paket programını kullandık. Elde edilen veriler Çizelge 4.1'de ayrı ayrı gösterilmiştir. Ayrıca;  $YBa_2Cu_3O_y$  süperiletken malzemeleri için oldukça önemli bir parametre olan oksijen miktarını (y) belirlemek içinde XRD'den bulunan c örgü parametresini kullandık.

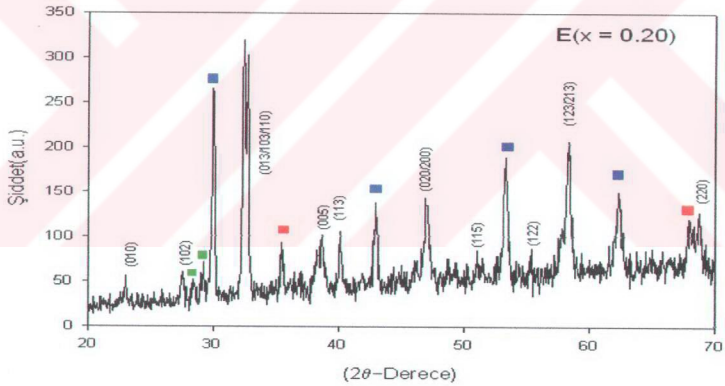
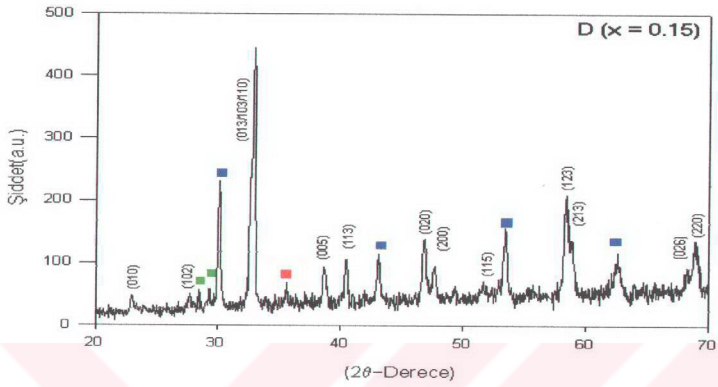
$$y = 7 - \delta = 7 - \left( \frac{c - 11.68}{0.1501} \right) \quad (4.1)$$

eşitliğine göre hesaplanan malzemelerin birim hücrelerindeki oksijen içeriği, süperiletkenlik şartı olan 6.5 ile 7.0 arasında bir değere sahip olduğu ve bu beş örnek arasında fazla bir farklılığın olmadığı görülmüştür. Bu oksijen miktarına bağlı olarak örneklerin süperiletkenliğinin iyi olması gerektiğini söyleyebiliriz. Yapıdaki bu molar oksijen oranının, yalnızca sinterleme sürecindeki oksijen basıncına değil aynı zamanda sinterleme sıcaklığına, kalsinasyon süresine ve ısı işlemlerdeki ortamdaki oksijene de oldukça bağlı olduğu bildirilmiştir (Binner&Al-Dawery,1998).

Daha önce de belirttiğimiz gibi, bazı çalışmalarda ısı işlemler sürecinde oksijenin gerekliliğinden bahsedilmiştir, fakat yaptığımız çalışmada; ısı işlemlerin tümü ve soğutma aşaması tamamen hava ortamında yapılmıştır. Özellikle, K.V.Paulose et al., tarafından yapılan bir çalışmada vurgulanan; saf YBCO örneğin soğutulma aşamasındaki oksijen gerekliliğinin aksi kesin olarak ispatlanmıştır.







Şekil 4.1  $Y_{1-x}Sb_xBa_2Cu_3O_y$  süperiletken örneklerin X-ışın difraksiyon desenleri.

■- $YBa_2SbO_6$  fazı, ■- $BaCuO_2$  fazı, ■- $CuO$  fazı

#### 4.1.2 AC Manyetik Süseptibilite Ölçüm Sonuçları

Seramik yüksek sıcaklık süperiletkenler, birkaç mikron büyüklüğünde küçük tanecikler ve bunlar arasındaki zayıf bağlardan oluşmaktadır. Süperiletken olmayan safsızlıklar, kırıklar, çatlaklar, tortular ve bazen de daha düşük  $T_c$ 'li süperiletken fazlar, bu zayıf bağları oluşturabilirler(Clem,1988).

Düşük genlikli dış manyetik alanlarda yapılan ac manyetik süseptibilite-sıcaklık ilişkisi, bu malzemelerin grain yapısı hakkında önemli bilgiler içerir. Bu ölçüm eğrilerinden süperiletken geçişin başladığı sıcaklık ve diyamanyetik hale geçen çok küçük hacimdeki fazları tespit etmek mümkündür.

Yüksek  $T_c$ -oksit süperiletkenlerin  $\chi'$ -T eğrilerinde iki tür diyamanyetik geçiş gözlenmektedir. Bunlardan ilki, nispeten daha yüksek sıcaklıklardaki grainlere ait faz geçişini, ikincisi ise daha düşük sıcaklıklarda oluşan tanecikler arası diyamanyetik geçişini göstermektedir. **Meissner etkisi** tamamıyla ikinci diyamanyetik geçiş sonunda oluşur. Tanecikler arası diyamanyetik geçiş te; örnek yüzeyinde dolaşan süperakım tam bir perdeleme oluşturur. Ayrıca önemli bir konu, ikinci diyamanyetik geçiş dış manyetik alana oldukça duyarlıdır ve artan alan şiddetiyle bu geçiş düşük sıcaklıklara doğru kayar. Fakat dış alanın artmasından tanecik içi bileşen etkilenmez. Bir yüksek sıcaklık süperiletkenin elektromanyetik davranışını analiz ederken her iki bölge özelliklerinin ayrı ayrı incelenmesi şarttır.

$Y_{1-x}Sb_xBa_2Cu_3O_y$  ( $0.05 \leq x \leq 0.20$ ) süperiletken malzemelerin AC manyetik süseptibilitenin reel kısmının sıcaklıkla değişim eğrileri Şekil 4.2'de gösterilmiştir. Yapılan bütün ölçümler aynı frekans ve genlikli manyetik alanda gerçekleştirilmiştir.

Yukarıda bahsedilen iki kademeli geçiş, katkısız örneğimizde de açıkça gözlenebilir. Grainlerin süperiletken hale geçmeye başladığı ilk diyamanyetik geçiş sıcaklığı ( $T_{c,onset}$ ) ~92K civarındadır. YBCO süperiletken malzemeler için 80 K ile 100 K arasında değişen değerler bulunmasına rağmen bulunan en yaygın değer 92 K'dir. Grainler arası bölgenin süperiletkenliğe geçiş sıcaklığı ise ~90 K olarak

gözlenmektedir. Bu sonuçlar, daha önce yapılmış direnç-sıcaklık sonuçları ile de uyum sağlarlar. Daha öncede belirtildiği gibi; yapılan ilk çalışmalarda malzemelerin süperiletkenlik göstermesindeki temel gereklilik olarak, ısıl işlemlerin oksijen ortamında gerçekleşmesi şart koşulsa da; hava ortamında gerçekleştirilmiş saf YBCO örnekler için de 90 K (Behera et.al., 1997), 92 K (K.Kocabaş et.al., 1996) ve 96,48 K (A.Yıldız, 2003) olan kritik sıcaklıklar elde edilmiştir.

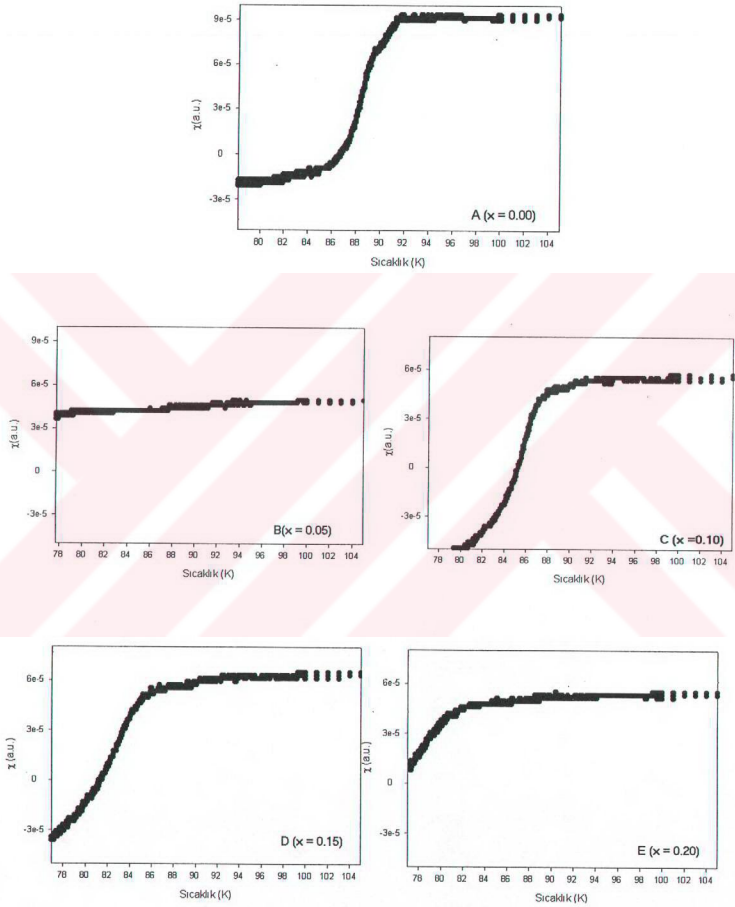
1991 yılında Paulose tarafından yapılan bir çalışmada; katkısız YBCO'nun normal hava ortamında soğutulması durumunda süperiletkenlik özelliği göstermeyen tetragonal bir yapıda olduğunu, fakat ağırlıkça %'de 0.2-2.0 aralığında Sb-katkılanmış malzemelerin, hava ortamında soğutulduklarında ortorombik yapı gösterdiği ileri sürülmüştür. Tetragonal-ortorombik geçişi ise,  $YBa_2Cu_3O_{7.8}$  bileşiğine  $Sb_2O_3$  eklemenin oksijen absorpsiyon oranını önemli derecede artırdığını gösteren bu kısa zaman periyodunda ortaya çıkar [K.V.Paulose et al., 1991].

Yttriyum yerine yapılan antimon (Sb) katkısı ile hazırlanan malzemelerin kritik sıcaklıklarında belirgin değişimler gözlenmiştir.  $x = 0.05$  molar oranında katkılanmış B örneğimizde, sıvı azot sıcaklığına kadar bir süperiletken davranış gözlenmemiştir. B örneğinin bu farklılığı daha sonra incelenecek olan SEM sonuçlarıyla da doğrulanmıştır. Yine benzer bir çalışmada %5  $Sb_2O_3$  katkısının; YBCO malzemelerin kritik sıcaklık ve grain boyutlarını azaltıp ve porlu yapıyı artırdığı belirtilmiştir [S.Jin et al., 1992].

Katkı oranı arttıkça süperiletkenliğin olumsuz yönde etkileneceğini beklerken  $x = 0.10$   $Sb_2O_3$  katkılı C örneğinde, grainler arasında kuvvetli bir bağlanmanın olduğunu gösterecek şekilde keskin bir süperiletkenlik geçişi göstermiştir. Kritik sıcaklığı (~88 K) saf YBCO örneğe göre düşük olmakla birlikte, geçiş aralığı oldukça daralmıştır.

$x = 0.15$  ve  $x = 0.20$  antimon katkılı örneklerimizde daha düşük sıcaklıklarda (D için  $T_c \sim 86-87$  K, E için  $T_c \sim 82-83$  K) olmakla beraber, sıvı azot sıcaklığı üzerinde süperiletkenlik ortaya çıkmıştır. D örneğinin süseptibilite eğrisinden C

örneğine çok yakın bir davranış sergilediğini ve kritik sıcaklığının çok küçük bir düşme gösterdiğini görürüz.

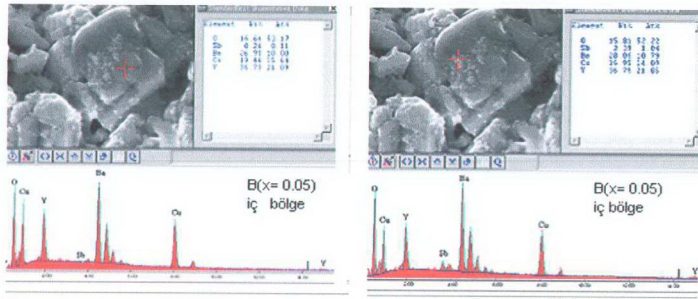


**Şekil 4.2**  $Y_xSb_{1-x}Ba_2Cu_3O_y$  ( $0.05 \leq x \leq 0.20$ )seramik malzemelerin ac-manyetik süseptibilite-sıcaklık değişim eğrileri

### 4.1.3 SEM ve EDAX Sonuçları

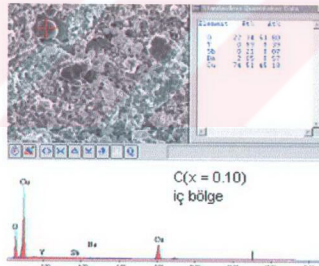
Seramik süperiletkenlerdeki yüksek geçiş sıcaklığı ve düşük kritik akım yoğunluğunun başlıca sebebi tanecikli yapılarıdır. Bu çok küçük tanecikli yapılar da çeşitli büyütmelemlerle alınmış SEM mikrofotografı ile oldukça açık olarak gözlemlenebilir. Yttriyum atomu yerine kısmen antimon katkılı olduğumuz 1.grup malzemelerimizin 8000 büyütme ile alınmış SEM mikrofotografı Şekil 4.4'de gösterilmiştir. Fotoğraflar hem malzemenin iç bölgesinden hem de yüzeyden alınmıştır. Bu fotoğraflardan da görüldüğü gibi, seramik süperiletkenlerin temel özelliklerinden en belirgin olanı parçacıklı (grain) yapılarıdır. Genel olarak bakıldığında yüzey ve iç bölge fotoğrafları arasında önemli farklılık gözlenmez. Örnek yapısındaki tüm grainler düzensiz (rastgele) yönelmiş ve grain sınırları birbirleri ile zayıf bağlar oluşturacak şekilde temas halinde gözükmektedir. Bu da zaten yüksek sıcaklık süperiletkenlerin en karakteristik özelliklerinden biridir.

SEM fotoğrafları genel olarak incelendiklerinde saf YBCO(A) örneğin 2 mikrondan daha küçük boyutlara sahip yaklaşık kübik şekilli ve homojen yapıya sahip olduğu görülür. Fakat  $x = 0.05$  Sb katkılı B örneğimizde (özellikle iç bölge fotoğrafı) bu yapının homojenliğinin büyük oranda bozulduğu ve XRD sonuçlarından da ortaya çıkan safsızlık fazlarının neden olduğu çok daha küçük boyutlarda kümeleşmiş yapılar gözlenir. Malzememizde tanecik ve tanecikler arası bölgeler bozulup ayırdedilemez hale gelmiştir. Bu ayrıca; manyetik süseptibilite sonuçlarını da açıklamada da etkin bir rol oynamıştır. Yapıdaki grainlerin boyutları nispeten büyüye de A örneğine göre kayda değer oranda farklılaşma ve kirlenme söz konusudur. Yapılan EDAX analizi ile B örneğinden itibaren ortaya çıkan iğnemi yapıların Sb içerdiği görülür (Şekil 4.3).



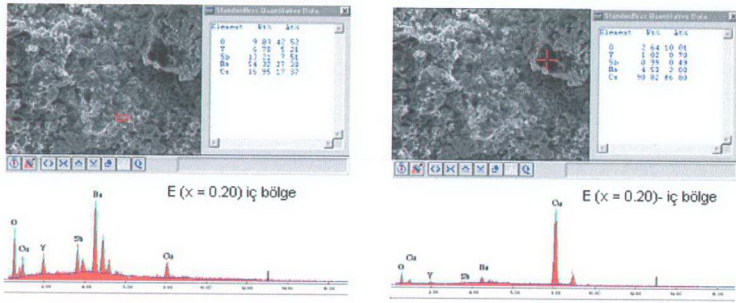
Şekil 4.3 B örneğinin farklı iki bölgesi için EDAX analiz sonuçları.

$x = 0.10, 0.20$  değerlerine karşılık gelen katkılı C ve D örneklerinde de A'ya göre farklılıklar vardır. Yapıdaki boşluklar nispeten azalmış fakat temel grainler üzerinde iğnemi yapılar ortaya çıkmıştır. Ayrıca yapılan EDAX analizlerinde, şekil 4.4'den de görüldüğü gibi, yapıda  $\text{CuO}$  fazlarının (koyu renkli bölgeler) da belirgin bir şekilde ortaya çıktığı gözlenmiştir.



Şekil 4.4 Cu atomlarının yapıda farklı bölgelerde  $\text{CuO}$  olarak gözlenir.

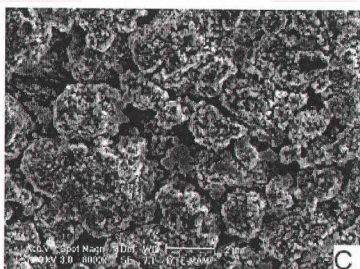
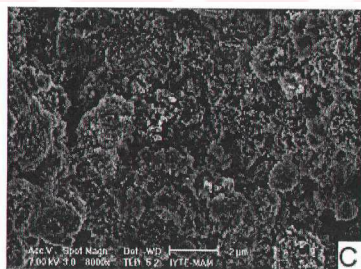
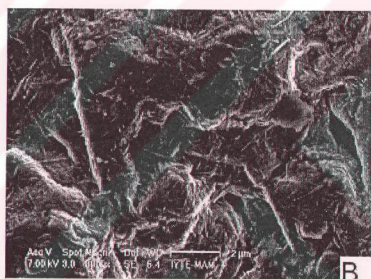
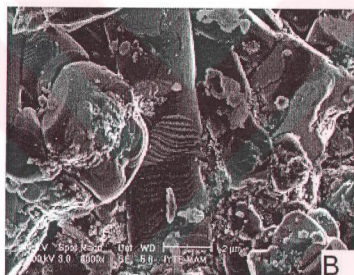
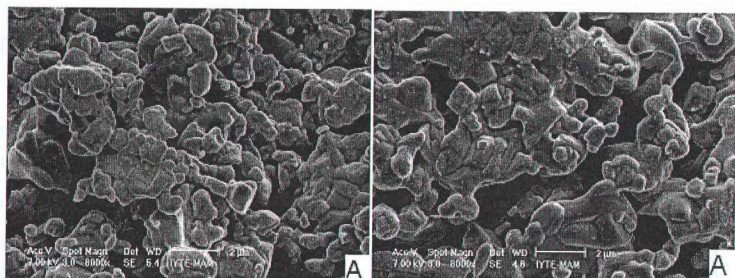
C ve D örneğinde grain boyutları artarken E örneğinde ise bu iğnemi yapılar ek olarak grain boyutlarının küçüldüğünü gözlemleriz. Ayrıca süperiletkenliğe negatif etki yaptığını düşündüğümüz Cu ve  $\text{YBa}_2\text{SbO}_6$  fazlarının E örneğinde oldukça belirginleştiği, yapılan EDAX analizlerinde ortaya çıkmıştır (Şekil 4.5).



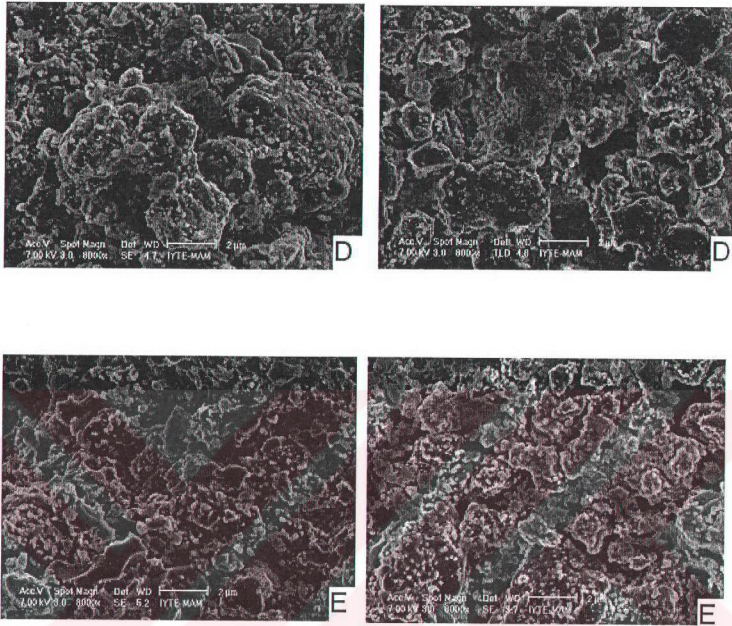
**Şekil 4.5** YBa<sub>2</sub>SbO<sub>6</sub> ve CuO fazları oldukça belirginleşir.

Genel olarak bakıldığında, katkı miktarı arttıkça grain boyutlarının küçülüp büyük boşlukları doldurduğu ve daha yoğun bir görünüm kazandığı görülür. Ayrıca  $x = 0.10, 0.15, 0.20$  örnekleri için tabakamsı yapının yerini, daha küçük boyutlu ve granüler bir yapı almıştır. Fakat yine de bu son üç malzeme B örneğine göre çok daha homojen ve düzenli yapılarıdır.

Bu mikrofotografalarda dikkati çeken nokta; katkılama miktarı ile doğru orantılı bir yapısal bir değişim beklenirken B örneğindeki oldukça farklı ve homojen olmayan bir yapının oluşmasıdır. Ki bu sonuç manyetik süseptibilite sonuçları ile desteklenmiştir.







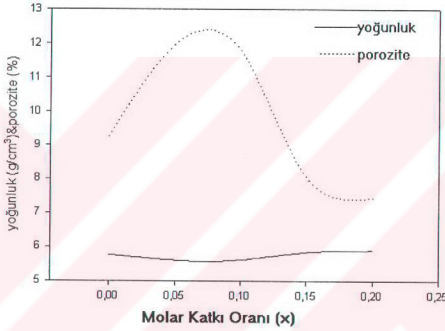
Şekil 4.6  $Y_{1-x}Sb_xBa_2Cu_3O_y$  ( $0.05 \leq x \leq 0.20$ ) örnekleri için sırayla iç bölge ve üst yüzey SEM görüntüleri

#### 4.1.4 Yoğunluk ve Porozite Ölçüm Sonuçları

Yitriyum bölgesine kısmen katkılama yaptığımız birinci grup örneklerimize ait yoğunluk sonuçlarımız ve yapıdaki boşlukların tüm örnek hacmine göre oranı Tablo 4.1'de gösterilmektedir. Yeni oluşturulmuş bulk örneklerimizin yoğunluklarını, Arşimet prensibinden; saf sudaki ve hava ortamlarındaki ağırlık farkına göre belirledik. Saf su içine konan malzemeye bir kaldırma kuvveti etki eder. Bu kuvvetin değeri, malzeme ile yerdeğiştiren saf suyun ağırlığına eşittir. Her iki ortamda malzeme ağırlığını ölçebilmek için, Sartorius marka yoğunluk ölçüm kitini, Scaltec marka hassas terazi üzerine kurarak ve;

$$\rho = \frac{W(h)[\rho(s) - \rho(h)]}{0.99983[W(h) - W(s)]} + \rho(h) \quad \rho(h) = 0.0012 \text{ g/cm}^3 \quad (4.2)$$

eşitliğini kullanarak hesapladık. Buradaki  $\rho(h)$ ,  $W(h)$  ve  $\rho(s)$ ,  $W(s)$  nicelikleri, sırayla hava ve saf su yoğunlukları ve bu ortamlardaki ağırlıklarını göstermektedir. Şekil 4.7'de de görüldüğü gibi yitrium bölgesine yapılmış kısmi  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  katkılarının için  $C(x = 0.10)$  örneğine kadar yoğunluk değerlerinde düzensiz ve küçük bir azalma olmuştur. Katkılamanın bir miktar daha arttığı D ve E örneklerinde ise; saf örnek yoğunluğu bile aşılmıştır.



**Şekil 4.7**  $\text{Y}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  ( $0.05 \leq x \leq 0.20$ ) örneklerin yoğunluk ve porozitelerinin katkı miktarı ile değişim eğrileri.

Bir bakıma grainler arasındaki iletimin göstergesi olan ve buna bağlı olarak süperiletkenlik doğasında belirleyici rol alan yoğunluk ölçüm sonuçlarından; düşük yoğunluk değerlerine neden olan ve süperiletkenliği negatif yönde etkilediği düşünülen grainler arası boşlukların özellikle B örneğinde son derece fazla olduğu söylenebilir. Ayrıca bu örneğin süseptibilite eğrilerinde de diyamanyetik geçiş gözlenmemesi yoğunluk değerleri ile kritik sıcaklık verileri arasında bir uyum gösterir.

D ve E örneklerinin yoğunluk ve porozite sonuçlarına bakıldığında ise; yapıda oluşan yeni safsızlık fazlarının boşlukları doldurduğunu söyleyebiliriz. Özellikle E örneğinde; EDAX ve SEM sonuçlarında da görülen Cu ve Sb'li bileşikler yapıdaki

boşlukların büyük bir kısmını doldurmuştur ve böylece yeni örnekler daha yoğun bir görünüm ve yapı kazanmıştır.

Süperiletken grainler arası zayıf bağlantıyı ifade eden büyük boşluk oranları, süperiletken için istenmeyen bir durumdur ve uygun pelletleme basınçları ile minimuma indirilebilir. Yapılan bir çalışmada 20-30 kbar basınç uygulanarak malzemede %100'lük yoğunluk elde edilebilmiştir (Poole,1998).  $Y_{1-x}Sb_xBa_2Cu_3O_y$  grubu için elde edilen yoğunlukların saf YBCO örgü parametrelerine göre belirlenmiş  $6.357 \text{ g/cm}^3$  teorik yoğunluğa göre oranları;  $x=0.00$  için % 90.77, 0.05 için % 88.09, 0.10 için % 88.25, 0.15 için % 91.87 ve 0.20 için ise % 92.65 olarak bulunmuştur.

**Tablo 4.1**  $Y_{1-x}Sb_xBa_2Cu_3O_y$  ( $0.05 \leq x \leq 0.20$ ) malzemelerinin ölçülmüş bazı yapısal karakteristikleri

X	$T_{c,1}(K)$	$T_{c,2}(K)$	$a(A^\circ)$	$b(A^\circ)$	$c(A^\circ)$	$y(c)$	$\rho(g/cm^3)$	P(%)	$\Delta m(g)$
0.00	92	90	3.8230	3.8864	11.6807	6.995	5.77	9.27	0.011
0.05	--	--	3.8230	3.8864	11.6807	6.995	5.60	11.97	0.009
0.10	88	--	3.8230	3.8864	11.6807	6.995	5.61	11.79	0.006
0.15	86-87	--	3.8230	3.8864	11.6807	6.995	5.84	8.04	0.006
0.20	82-83	--	3.8230	3.8864	11.6806	6.996	5.89	7.42	0.013

## 4.2 Bakır Bölgesindeki Kısmi Antimon(Sb) Katkısının YBCO sisteminin Süperiletkenlik Özellikleri üzerine Etkisi

### 4.2.1 XRD Sonuçları

Seramik süperiletkenlerin tümünde CuO zincirleri ve CuO<sub>2</sub> düzlemlerinin varlığı, Cu atomunun önemini açıkça göstermektedir. Aslında Cu-O düzlemleri herhangi bir metalik özelliğe sahip değildir. Ancak CuO düzleminden elektronlar uzaklaştırılıp ve bandda boşluklar oluşturulduğunda süperiletkenlik ortaya çıkar. Bu durumda yeni bileşikler oluşturmak amacıyla yapılan katkılmalarda, katkılanacak elementin çok iyi seçilmesi gerekir. Yani atom iyon çapları ve değerlik miktarı önemli etkenlerdir.

Bizde tekrar Cu tabakalarının önemini bir kez daha vurgulamak için hazırladığımız ikinci grup örneklerde yapıdaki bakır atomlarını molar oranda eksiltip yerine antimon katkılادیk. Oluşan yeni malzemelerin kristal yapılarını incelemek için yapılan XRD ölçüm grafikleri Şekil 4.8'de gösterilmiştir.

XRD desenlerine genel olarak bakıldığında, katkı ile birlikte YBCO seramik süperiletkenin temel fazlarında bir değişimin olmadığı görülür. Bu da daha önce yapılmış çalışmaların ışığında beklediğimiz bir sonuçtur [K.V.Paulose et al., 1991]. Bu piklerden A ve B örneklerine ait genel YBCO fazı olan(112) piki C örneğinden itibaren açıkça gözlenmez. Manyetik süseptibilite sonuçlarına bakıldığında, bu fazın süperiletkenlik için önemli bir pik olduğunu düşündürmüştür. Çünkü C örneğinden itibaren süperiletkenlik büyük oranda etkilenmiş ve neredeyse 77 K'ya kadar gözlenememiştir.

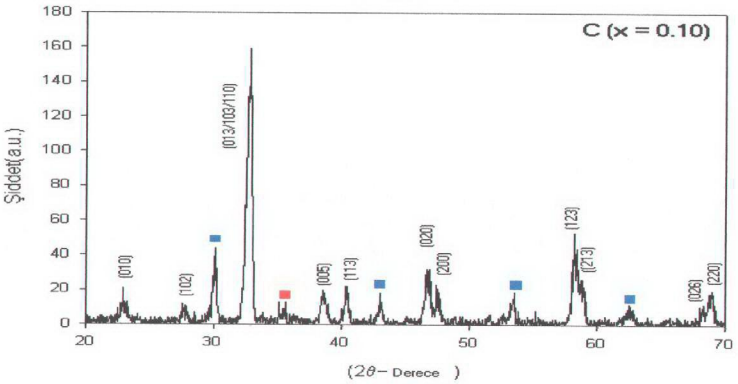
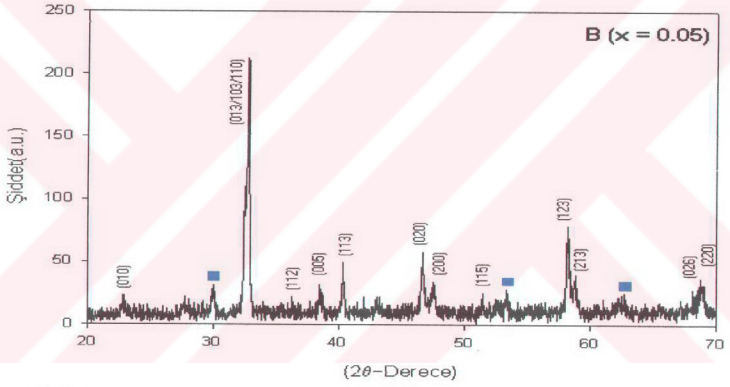
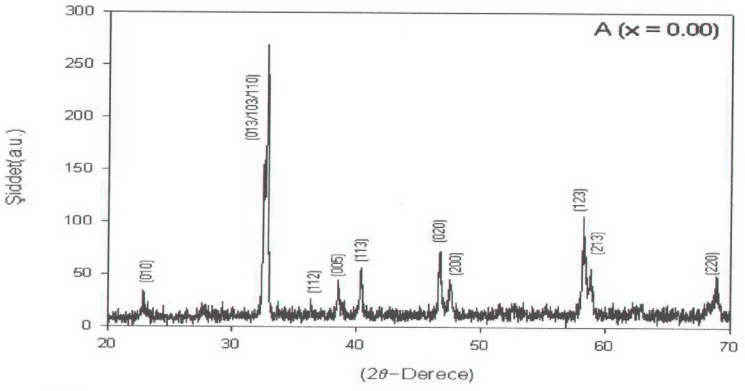
Yabancı piklere baktığımızda, yitrium bölgesine yaptığımız katkılama olduğı gibi;  $x = 0.05$ 'ten itibaren  $2\theta = 30.06, 43.10, 53.60$  ve  $62.40$  saçılma açılarında şiddeti giderek artan, oldukça belirgin YBa<sub>2</sub>SbO<sub>6</sub> bileşiğine ait süperiletken olmayan fazların bu örneklerde de oluştuğunu görürüz. Buna bağlı olarak bağımsız kalan Cu atomlarının oluşturduğu CuO'ya ait bir fazın B örneğinde ortaya çıkmaması bu fazların yapıda çok etkin olmadığını gösterir.

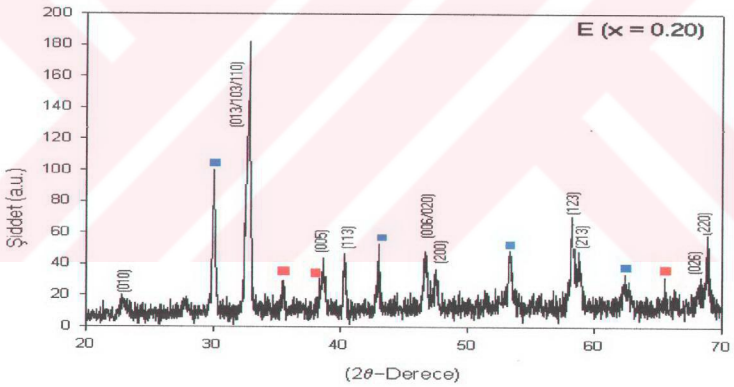
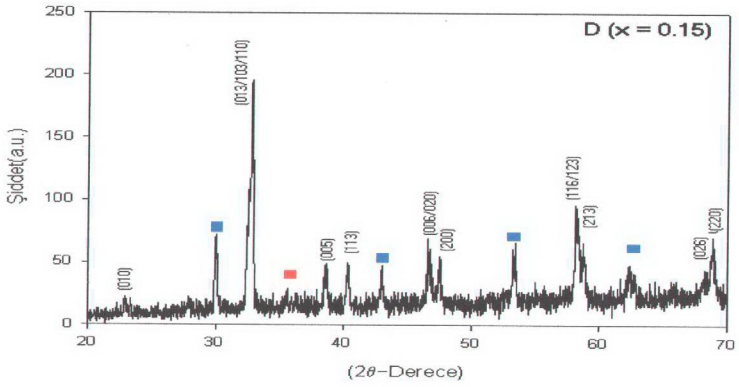
Fakat  $C(x = 0.10)$  ve  $D(x = 0.15)$  örneklerinde etkin olarak yapıda ve yaklaşık  $35.50^\circ$  saçılma açısında gözlenir. Ayrıca katkının arttığı D örneğinde şiddetinde bir artış da sözkonusudur. En yüksek katkının yapıldığı E örneğinde ise şiddetleri pek yüksek olmamakla birlikte iki farklı saçılma açısında da ortaya çıkmıştır.

Önemli bir başka sonuç; katı hal reaksiyon yöntemin ile hazırlanmış 123 bileşikleri için genelde oluşan ve birinci grup örneklerimiz için  $29^\circ$  civarında gözlenen  $BaCuO_2$  fazlarının bu gruptaki örneklerimizde gözlenmemesidir. Yine süseptibilite sonuçlarına bakıldığında;  $BaCuO_2$  fazlarının XRD desenlerinde gözlenecek kadar yapıda etkin olmasının süperiletkenliği iyi yönde etkilediğini söyleyebiliriz.

Ayrıca bu XRD desenlerinden hesaplanmış a ve b sabitlerinin Sb katkısıyla değişmediği görülür. Özellikle C ( $x=0.10$ ) örneğinde olmak üzere c örgü parametresi küçük bir artış göstermiştir. Bunun nedeninin de  $0.76 \text{ \AA}$  iyonik yarıçapa sahip  $Sb^{+3}$  iyonunun,  $0.72 \text{ \AA}$  yarıçaplı  $Cu^{+2}$  iyonu yerine geçmiş olabileceğine bağlarız.

Bu sonuçları kullanarak bulduğumuz oksijen miktarı (y) hesaplandığında birim formül 7.00 değerine çok yakın sonuçlar bulduk. Örnekler arasında genelde çok büyük bir farklılık yoktur ve y için en küçük değer ise C örneğimizde bulunmuştur. Yani katkı ile birlikte süperiletkenlikte önemli bir rol oynayan c örgü parametresi de azalmıştır. D ve E örneğinde ise tekrar artış göstermekle birlikte yine de A ve B örneklerine göre düşüktür. Bu sonuçlar; daha sonra verilecek olan süseptibilite eğrileri ve kritik sıcaklık değerleri ile uyumludur.





**Şekil 4.8**  $\text{YBaCu}_{3-x}\text{Sb}_x\text{O}_y$  süperiletken örneklerin X-ışın difraksiyon desenleri

■ -  $\text{YBa}_2\text{SbO}_6$  fazı, ■ -  $\text{CuO}$  fazı.

#### 4.2.2 AC Manyetik Süseptibilite Sonuçları

Y(123) süperiletken malzemelerimizde Cu miktarı azaltılıp yerine  $x = 0.05, 0.10, 0.15$  ve  $0.20$  molar oranlarda Sb katkılarımızın ikinci grup örneklerimize ait AC süseptibilite- sıcaklık değişim eğrileri Şekil 4.9'da gösterilmektedir.

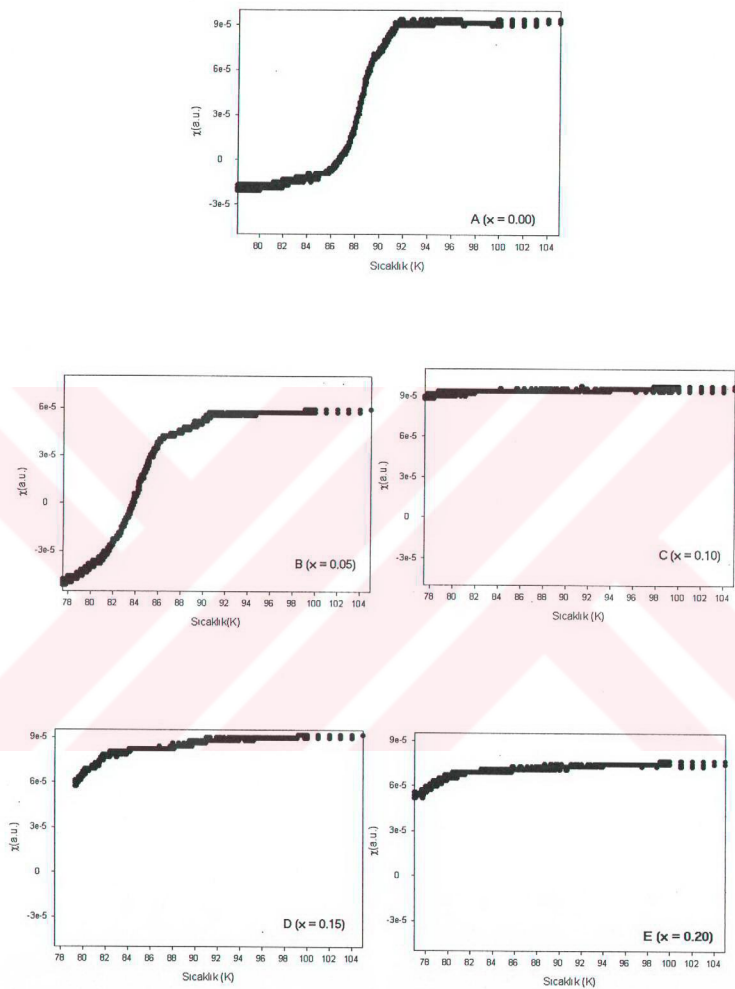
YBaCu<sub>0.95</sub>Sb<sub>0.05</sub>O<sub>y</sub> (B) örneğimizin süseptibilite verilerine bakıldığında önceden belirttiğimiz iki kademeli geçişin, saf YBCO örneğe göre daha belirgin olduğu ve diyamanyetik geçişin daha geniş bir sıcaklık aralığını kapsadığı açıkça görülmüştür. Grainlerin süperiletkenliğe geçişini gösteren I.diyamanyetik geçiş sıcaklığını  $T_{c1} \sim 90.5$  K iken örneğin tamamının süperiletkenliğe geçiş yaptığı sıcaklığı  $T_{c2} \sim 86.5$  K olarak belirledik. Bu sonuca bakarak Sb katkısının yapıdaki YBCO-temel fazlarını çok fazla bozmasa da, kritik sıcaklık üzerinde olumsuz etkisi olduğunu söyleyebiliriz.

$x = 0.10$  katkı oranını gösteren C örneğimizde sıvı azot sıcaklığı üzerinde süperiletkenliğe geçiş gözlenememiştir. Artış göstermeyip, 78 K civarında çok küçük de olsa bir azalmanın başlaması, daha düşük sıcaklıklarda süperiletkenlik gösterebileceği olasılığını düşündürmüştür.

D ve E örneklerinde de geçiş başlangıcı daha belirgin olmakla beraber I. diyamanyetik geçiş sıcaklıkları olarak sırayla;  $T_{c1} \sim 84.5$  K ve  $T_{c1} \sim 81$  K olarak bulunmuştur. Yoğunluk sonuçları da incelendiğinde, bu son iki örnek için belirgin bir azalmanın olduğu dolayısıyla grainler arası boşlukların artmasıyla birlikte II.diyamanyetik geçişi etkilediği sonucu çıkartılabilir.

Bu sonuçlara bakarak, malzeme kalitesinin birinci gruptaki örneklere göre düştüğünü ve bakır oksit tabakalarının süperiletkenlik üzerindeki etkin rolunu tekrar ispatlamış olduk.



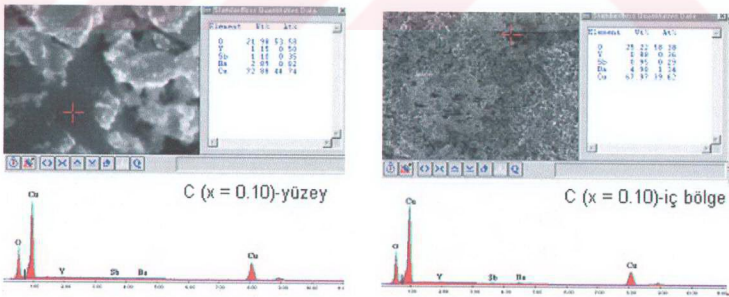


Şekil 4.9  $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Sb}_x\text{O}_y$  ( $0 \leq x \leq 0.20$ ) süperiletken örneklerin AC-manyetik süseptibilite-sıcaklık değişim eğrileri

### 4.2.3 SEM ve EDAX Sonuçları

Bakır yerine Sb katkılanmış örnekler için SEM mikrofotografı 8000 büyütme ile alınmıştır (Şekil 4.12). Yüksek sıcaklık süperiletkenlerinin temel özelliği olan granüler yapı, bu ikinci grup örneklerimizin tümünde gözlenmiştir.

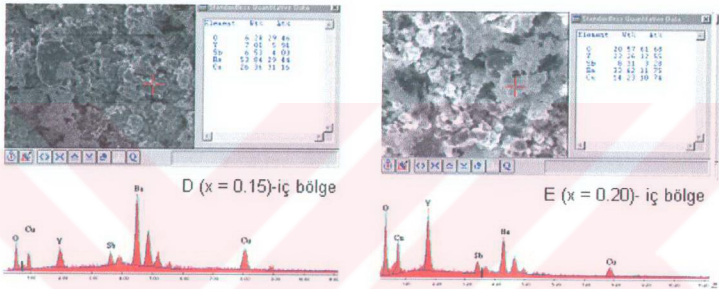
A örneği homojen ve grainler arası boşluklara sahip bir yapı sergilerken, B örneğinin grain boyutlarının çok fazla değişmemesiyle birlikte üzerlerinde iğnemi yapılar ortaya çıkmıştır. Bu iğnemi yapı boyutlarının grain boyutlarına oranla oldukça küçük olmasına rağmen, bu yapılar kritik sıcaklık üzerinde olumsuz bir etki gösterir.  $x = 0.10$  katkı oranına sahip, C örneğimizde de çok sayıda iğnemi yapıların yer aldığını söyleyebiliriz. Özellikle C örneğine ait sem fotoğraflarından, iç bölge ve yüzey arasında belirgin bir yapı farklılığının olduğunu söyleyebiliriz. İç bölge, dış yüzeye oranla oldukça yoğun görülmekle birlikte iç ve dış yüzeyde siyah bölgelerin aslında boşluk değil, CuO ve Cu ait yeni yapılar olduğunu EDAX (Şekil 4.10) analizlerinden açıkça görürüz. Manyetik süseptibilite sonuçları göz önüne alındığında oluşan bu yeni fazların kritik sıcaklık üzerindeki negatif etkisi de doğrulanmış olur. Ayrıca C örneği için elde edilmiş en büyük yoğunluk değerini ise bu safsızlık fazlarının boşlukları doldurmuş olmasına bağlarız.



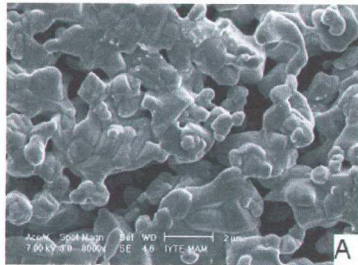
**Şekil 4.10**  $YBa_2Cu_{3-x}Sb_xO_y$  ( $0 \leq x \leq 0.20$ ) süperiletken örneklerinden  $x = 0.10$  molar katkılama yapılmış  $YBa_2Cu_{3-x}Sb_xO_y$  grubundan C örneğinin iki farklı bölgesi için EDAX analizleri

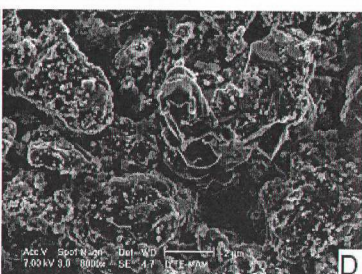
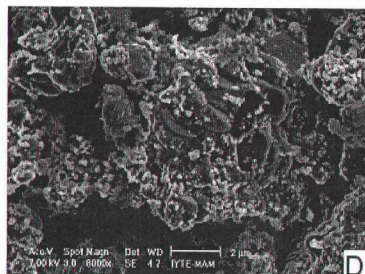
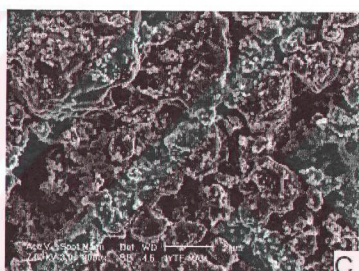
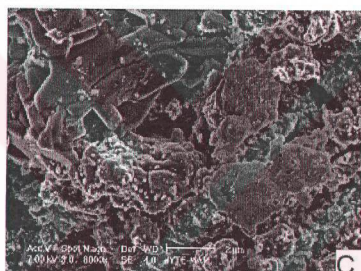
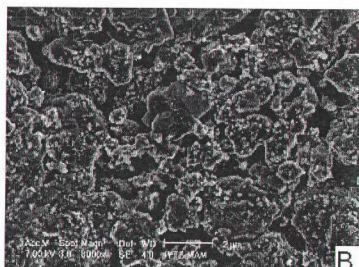
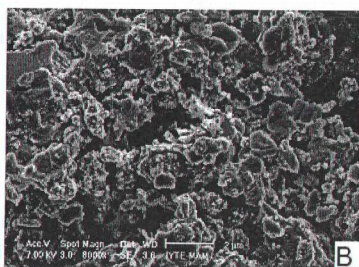
Ayrıca SEM görüntüleri, artan katkı oranı ve azalan bakır atomları ile birlikte yapıda belirgin bozukluklar ortaya çıktığını, D ve E örneklerinde grainler arası boşluklar için belirgin bir artış olduğunu açıkça gösterir.

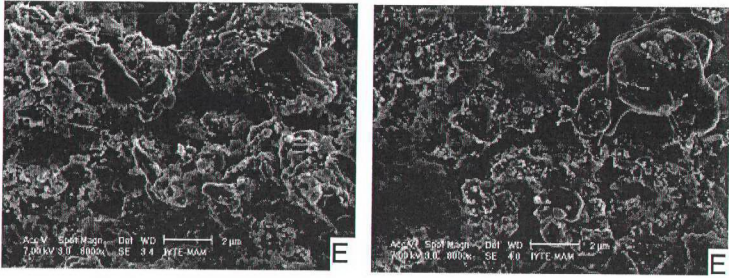
EDAX analizlerinden de C, D ve E örneklerinde Sb'nin yeni bir bileşik oluşturduğunu ve yapıdan ayrılan bakırın da belirli bölgelerde oksitli yada saf olarak toplandığını görürüz.



**Şekil 4.11**  $YBa_2Cu_{3-x}Sb_xO_y$  grubundan D(0.15) ve E(0.20) örneklerinin EDAX analizleri







Şekil 4.12  $YBa_2Cu_{3-x}Sb_xO_y$  ( $0 \leq x \leq 0.20$ ) süperiletken örneklerin sırayla iç bölge ve üst yüzey SEM görüntüleri

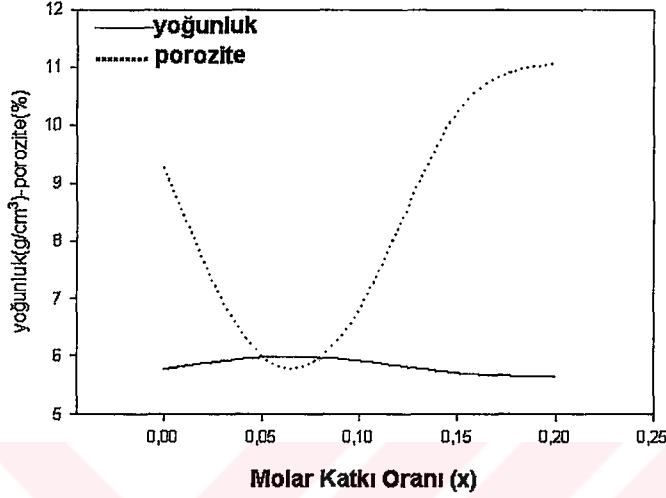
#### 4.2.4 Yoğunluk ve Boşluk (Porozite) Ölçüm Sonuçları

YBCO malzemelerde Cu atomlarının azaltılıp yerine Sb eklenmiş ikinci grup örneklerimizin yoğunluk ölçüm sonuçları ve daha önceden belirlenmiş teorik  $6.357 \text{ g/cm}^3$  yoğunluk değerinden (A.Kuczowski & B.Kusz, 1998) hesaplanmış yapıdaki boşluk yüzdesi Tablo 4.2’de sıralanmıştır. Yoğunluk ölçümünde daha önce de belirtildiği gibi; yoğunluk ölçüm kiti kullanılmış ve yoğunluk değerleri katı cismin saf su ve hava ortamındaki ağırlık farklarına göre hesaplanmıştır (Arşimed Prensibi).

Bu sonuçlara genel olarak bakıldığında katkılama ile doğrusal bir yoğunluk değişiminin olmadığı görülür. B( $x = 0.05$ ) ve C(0.10) örnekleri için yine bizim hazırladığımız saf YBCO’dan daha yüksek yoğunluklar bulunurken D(0.15) ve E(0.20) örnekleri için yaklaşık saf örnek kadar yada daha küçük değerler hesaplanmıştır.

Yani süperiletkenlik için pozitif bir etki oluşturduğu düşünülen yüksek yoğunluk değerlerine B ve C örneklerinde ulaşılmıştır.  $0.76 \text{ A}^\circ$  iyonik yarıçapa sahip  $Sb^{3+}$  iyonunun  $0.72 \text{ A}^\circ$  iyon yarıçaplı  $Cu^{2+}$  iyonu ile yer değiştirmesi ya da oluşan yeni fazların YBCO’daki boşlukları doldurmasının bu sonuçtaki temel etkenler olduğunu düşünmekteyiz. Ki kritik sıcaklık değerlerindeki düşmenin temel nedeni de  $Sb^{3+}$  iyonunun  $Cu^{2+}$  iyonu yerine geçmesine bağlıdır.

Katkı atomlarının  $x = 0.15$  ve  $0.20$  olduğu son iki örneğimiz, D ve E için SEM mikrofotograflarından da gördüğümüz gibi boşluklar yeniden artmaya başlamıştır. Yoğunluklarının saf örnek yoğunluğuna yakın değerler aldığı B ve C'deki boşluklar ise kayda değer bir düşüş göstermiştir (Şekil 4.13)



**Şekil 4.13**  $YBa_2Cu_{3-x}Sb_xO_y$  ( $0 \leq x \leq 0.20$ ) süperiletken örneklerin yoğunluk ve porozitelerinin katkı miktarı ile değişim eğrileri.

Genel olarak hazırladığımız örneklerde;  $x = 0.00$  için teorik değer % 90.77,  $x = 0.05$  için % 94.07,  $x = 0.10$  için % 93.13,  $x = 0.15$  için % 89.82 ve  $x = 0.20$  için ise % 88.88 deneysel sonuçlar elde ettik.

**Tablo 4.2**  $YBa_2Cu_{3-x}Sb_xO_y$  ( $0 \leq x \leq 0.20$ ) süperiletken örneklerin ölçülmüş bazı yapısal karakteristikleri

X	$T_{c,1}$ (K)	$T_{c,2}$ (K)	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$y(c)$	$\rho(g/cm^3)$	P(%)	$\Delta m(g)$
0.00	92	90	3.8230	3.8864	11.6807	6.995	5.77	9.27	0.011
0.05	90.5	86.5	3.8230	3.8864	11.6807	6.995	5.98	6.00	0.013
0.10	--	--	3.8230	3.8864	11.6812	6.992	5.92	6.81	0.014
0.15	84.5	--	3.8230	3.8864	11.6809	6.994	5.71	10.23	0.087
0.20	81	--	3.8230	3.8864	11.6809	6.994	5.65	11.07	0.030

## BEŞİNCİ BÖLÜM

### SONUÇ

#### 5.1 Genel Sonuç

Yüksek sıcaklık süperiletkenler arasından; YBCO ilk sentezlenen ve halen en yaygın olarak incelenen malzemelerden biridir. Literatürde bulunan birçok katkılama çalışmaları; Y(123)'ün kimyası üzerine sağlıklı ve işe yarar bilgiler edinilmesinde yardımcı olmuştur.

Bakır oksit tabakaları, yüksek sıcaklık süperiletkenlerinin iletken tabakaları olarak kabul edilir. Bu bakır oksit tabakalarının yük durumu, yapıda kusurlar oluşturarak yada özel örgü noktalarına farklı valans değerlerine sahip elementler katkılayarak değiştirilebilir. Geçiş metalleri genellikle YBCO'nun fiziksel özelliklerini geliştirmede kullanılır, bununla beraber büyük bir kısmı aslında süperiletkenlik üzerindeki belirleyici etkisi ile Cu bölgesine yerleşir. Kamlot ve grubu; birçok geçiş metali ile katılanmış YBCO örnekler incelemişlerdir.

Bizde bu tezde;  $YBa_2Cu_3O_y$  seramik süperiletkeni ile yüksek sıcaklık süperiletkenlerdeki belirsizliği az da olsa ortadan kaldırdığımızı düşündüğümüz bir çalışma yaptık. İncelememizde; yitrium ve bakır yerine yarı-metalik özelliğe sahip antimonu (Ek-B), oksit fazında yani  $Sb^{+3}$  değerliğine sahip bir iyon olarak molar oranlarda kısmen katkıladık. Her iki grupta da  $Y_2O_3$ ,  $BaCO_3$ ,  $CuO$  ve  $Sb_2O_3$  kimyasal tozlarının birlikte karıştırıldığı katı-hal reaksiyon yöntemini kullandık. Örneklerin manyetik ve yapısal özellikleri hakkında bilgi edinebilmek için yaptığımız karakterizasyonda; AC manyetik süseptibilite- sıcaklık değişimi, X-ışın difraksiyonu (XRD), saçılmış elektron mikroskobu (SEM), EDAX ve yoğunluk ölçüm sonuçlarından yararlandık. Yani kritik sıcaklık, geçiş aralığı, kristal ve mikroyapı, manyetik alan tepkisi, oksijen miktarı, yoğunluk ve porozite gibi süperiletkenliğin en temel özelliklerinin değişimini inceledik.

Birinci grup malzemelerimiz için; yitrium bölgesine  $x = 0.00, 0.05, 0.10, 0.15$  ve  $0.20$  olmak üzere YBCO'ya yapılan beş farklı kısmi katkılama ile  $Y_{1-x}Sb_xBa_2Cu_3O_y$  örnekleri hazırladık. Yaptığımız beş farklı örneğin AC süseptibilite sonuçlarından elde edilen kritik sıcaklıklar; saf YBCO için  $\sim 92K$  iken  $x = 0.10$  (C) için  $\sim 88 K$ ,  $x = 0.15$  (D) için  $\sim 87 K$  ve  $x = 0.20$  (E) için  $\sim 83 K$  olarak bulunmuştur. Bu sonuçlara bakıldığında katkı miktarı ile ters orantılı değişen bir kritik sıcaklığın olduğunu yani yitrium yerine katkılanmış antimonun  $T_c$  üzerinde negatif bir etki oluşturduğunu çok genel bir sonuç olarak söyleyebiliriz. Fakat  $x = 0.05$  katkısını gösteren B örneğimizin sıvı azot sıcaklığına kadar bir kritik sıcaklık değerine sahip olmaması bu söylenen genel sonuç üzerine bir şüphe uyandırır. Bu örnekte yapılan diğer karakterizasyon ölçümlerine bakarak bu sonuçtaki temel etkenin ne olduğu konusunda bazı yorumlar yapabiliriz.

Örneklerin kristal yapısı ve malzemede oluşan temel fazların belirlenmesinde büyük görevlere sahip olan XRD desenleri incelendiğinde yalnızca A örneğinin tek fazlı olduğu görülür. Ama diğer örnekler için de ortrombik YBCO fazları yapıda hala etkin pikler olarak kalmışlardır. Örneklerin örgü parametreleri, özellikle süperiletkenlik üzerinde etkin bir rolü olan c örgü parametresi sabit kalmış ve yalnızca E örneğinde çok küçük bir artış göstermiştir. Bu da yapıdaki katkı oranı artarken oksijen miktarının sabit kaldığının bir göstergesidir. Bu veriler ışığında birim hücre( $YBa_2Cu_3O_6$ ) oksijen mol miktarının  $6.5$  ile  $7$  arasında bir değere sahip olmasına rağmen; malzemelerdeki süperiletkenliğin çok iyi olmamasından, oksijenin süperiletkenlik için yeterli bir koşul olmadığı sonucunu çıkartabiliriz. Katkı miktarı artarken yapıdaki süperiletkenlik fazlarında ve şiddetlerinde önemli bir değişim olmamıştır. Fakat yapıya antimonun girmesiyle birlikte dört farklı saçılma açısı değerinde ortaya çıkan ve şiddeti gittikçe artan pikler gözlenmiştir. Bu pikler antimonun süperiletken olmayan  $YBa_2SbO_6$  bileşiğine ait piklerdir ve süperiletkenlik özelliklerine sahip olmadıkları için süperiletkenliğe negatif bir etki yapmışlardır. Daha önceden belirtilmiş kritik sıcaklık değerleri ile de zaten doğrulanmıştır. Son olarak da, katı hal reaksiyon tekniği ile hazırlanmış ve süperiletkenliğe olumlu etkilerinin olduğu düşünülen  $BaCuO_2$  fazlarının C, D ve E örneklerinde (310) ve



(011) piklerinin gözlenmesine rağmen; B örneğinde sadece (011) pikinin oluşması dikkatimizi tekrar süseptibilite eğrilerindeki farklılığa çeker.

Mikroyapı fotoğraflarının SEM görüntülerine ve EDAX sonuçlarına bakıldığında; antimon katkılı malzemelerde A örneğine göre kirlenmelerin olduğu ve ortamda oldukça fazla yeni yapıların oluştuğunu görürüz. SEM sonuçlarından genel bir sonuç çıkarmak gerekirse; katkı miktarı arttıkça tanecik(grain) boyutunun küçülüp büyük yapısal boşlukları doldurduğunu ve örneklerin daha yoğun bir görünüm kazandığını söyleyebiliriz. Ayrıca C, D ve E örneklerinden A örneğindeki daha çok tabakamsı yapının yerini nispeten küçük boyutlardaki parçacığimsı yapılar almıştır. Fakat yinede bu beş örnek arasındaki en büyük farklılık oldukça düzensiz ve kirlili bir yapıya sahip B örneğinde gözlenmiştir.

Son olarak yaptığımız karakterizasyon ölçümünde ise bulk örneklerin yoğunluğunu belirledik. Ve saf YBCO örneklerde teorik yoğunluğun ancak % 90.77'sine ulaşabildik Fakat B ve C örnekleri için ise saf örnekten de daha düşük yoğunluk sonuçları bulduk. Öncelikle  $x = 0.05$  katkılama yapılmış B örneğimizde grainler arası boşlukların oldukça büyük olduğunu ve az miktarda eklenmiş antimonun süperiletkenliği ters yönde etkilediğini söyleyebiliriz. C örneğindeki AC süseptibilite-sıcaklık grafiklerindeki keskin düşme ise, bu malzeme içinde grainler arası iletimin güçlü boşlukların ise az olduğunu gösterir.

Tez çalışmamızın ikinci kısmında ise; +3 değerlikli antimonu +2 ve +1 değerliklerini alabilen bakır atomu yerine kısmen katkıladık.  $YBa_2Cu_{3-x}Sb_xO_y$  ( $0.00 \leq x \leq 0.20$ ) oluşturmak için yine katıhal reaksiyon yöntemi kullanıp, saf örnekle birlikte beş örnek hazırladık. Tüm HTS'ler süperiletkenlik karakterlerinde belirleyici bir rol oynayan  $CuO_2$  tabakalı bir yapıya sahiptir. Yapıdaki diğer tabakalar,  $CuO_2$  düzlemindeki yük yoğunluğunu düzenlerken, taşıyıcılar yalnızca  $CuO_2$  düzleminde hareket ederler. Katkılama atomları Cu ile yer değiştirip YBCO örgüsüne girerse kritik sıcaklıkta düşme gözlenir. Bizde Cu tabakalarının önemini bir kez daha vurgulamak ve antimonun etkisini araştırmak için bu ikinci grup olarak

adlandırdığımız beş örneğin temel karakteristiklerini inceleyip, bazı yorumlar yaptık.

Örneklerimizin ilk karakterizasyonunda; süperiletken parametreler ile yapısal sonuçların birleştirilmesinde kullandığımız XRD desenlerinden yararlandık. Genel olarak incelediğimizde ortorombik Y(123)'e ait temel pikler bu farklı dört örneğimiz için de oluşmuştur. İlk grupta oluşan  $YBa_2SbO_6$ 'a ait pikler yine aynı açı değerlerinde ve aynı sayıda oluşmuştur. Yine ilk grupta olduğu gibi katkı miktarı arttıkça da şiddetinde az da olsa artış gözlenir. Yapıda yalnız kalan bakır atomlarının oluşturduğu CuO fazlarına ait piklerde C örneğinden itibaren yapıda etkin bir şekilde gözlenebilmiştir. Bu grup XRD desenlerinin ilk gruptakilerden temel farklılığı, temel piklerinin 29 derece civarında gözlemlendiği  $BaCuO_2$  fazlarının XRD desenlerinde oluşmamasıdır. Süseptibilite eğrilerine baktığımızda da bu fazların süperiletkenlikte gerçekten önemli olduklarını söyleyebiliriz. Çünkü ikinci grup örneklerimizden yalnızca A ve B örneklerinde diyamanyetik geçiş tamamlanabilmiştir (sıvı azot sıcaklığına kadar). Ayrıca XRD desenlerine göre belirlediğimiz c örgü parametrelerinden hesaplanan birim formül ( $YBa_2Cu_3O_6$ ) oksijen içeriği de 7'ye çok yakındır.

AC-süseptibilite sonuçlarından;  $x=0.05$  katkılı B örneğimizin  $\sim 90.5$  K'de I. diyamanyetik geçişini ve  $\sim 86.5$  K'de de II. diyamanyetik geçişi gözlemlendi. D ve E örnekleri için sırayla  $T_{c1} \sim 84.5$  K ve  $T_{c2} \sim 81$  K değerleri bulundu. Fakat C örneğinde sıvı azot sıcaklığı üzerinde süperiletkenlik gözlenememiş ve 78 K civarındaki küçük bir düşme, daha düşük sıcaklıkta süperiletkenlik geçişinin olabileceğinin bir belirtisi olarak düşünülür. Yine de, süseptibilite sistemimiz tamamen el yapımı olduğu ve alınan ölçümlerin ilk olması nedeniyle, her iki grup örnek sonuçlarımızda da bazı deneysel hatalar olabilir.

SEM görüntülerini incelediğimizde ise; malzemelerin granüler yapısının pek değişmediği fakat katkı ile birlikte yapıda safsızlık fazlarının oldukça artıp, yapıda belirgin deformasyonlar oluşturduğunu görürüz. EDAX analizlerinden de C, D ve E örneklerinde Sb'nin yeni yapılar ( $YBa_2SbO_6$ ) oluşturduğunu ve yapıdan ayrılan

bakırında belirli bölgelerde oksitli yada saf olarak toplandığını görürüz. Ayrıca; D ve E örneklerinde grainler arası boşluklarda belirgin bir artışın olduğu yoğunluk ölçüm sonuçları ile de doğrulanmıştır.

Örneklerin son olarak incelediğimiz özellikleri olan yoğunluk ölçüm sonuçlarında; katkı miktarı artmış malzemelerin yoğunluklarında lineer bir değişim gözlenmemiştir. Özellikle C örneği için yoğunluk ve kritik sıcaklık değeri arasında bir çelişki söz konusu olmuştur. Çünkü yoğunluk; grainler arası iletimin derecesini veren boşlukların bir göstergesidir ve süperiletkende yoğun yapılar istenen bir özelliktir. Fakat  $x = 0.10$  katkı oranına karşılık gelen C örneği azot sıcaklığı üzerinde bir süperiletkenlik geçişi göstermemiştir. Bunun nedenininde; yapıdaki boşlukları, süperiletken olmayan bakır ve oksitlerinin ve  $YBa_2SbO_6$ 'ın etkin bir şekilde doldurduğunu gösteren EDAX analizlerinden belirleriz. Ki bu yeni yapıların süperiletken fazlar arasındaki iletimi tamamen etkileyip süperiletkenliği ortadan kaldırdığı düşünülebilir.

D ve E örnekleri için ise; yapıdaki boşlukların arttığını SEM görüntülerinden ve buna bağlı olarak ta yoğunluk değerlerinin azaldıklarını, hesaplanmış verilerle doğrulayabiliriz.

Tüm çalışmanın genel bir özeti verilirse ilk olarak; önceki bazı çalışmalarda bildirildiği gibi, saf YBCO örneklerde süperiletkenlik elde edebilmek için ısıl işlemlerin mutlaka oksijenli bir ortamda gerçekleşmesine gerek yoktur. Kalsinasyon ve sinterleme işlemlerinin tümünü hava ortamında yaptığımız örneklerimiz için de yaygın olarak bulunan  $\sim 92$  K kritik sıcaklığa ulaşılabiliriz.

İkinci olarak; kabul edilenlerin aksine XRD sonuçlarından bulduğumuz c örgü parametrelerinden belirlenen oksijen miktarı ile kritik sıcaklığın birebir bağlantılı olmadığını söyleyebiliriz. Bunlardan başka; yarı metalik antimon katkılı olduğu bölgeden bağımsız olarak (bakır yada yitrium) yapıda;  $YBa_2SbO_6$  süperiletken olmayan fazları oluşturur ve bu oluşan yeni fazlarla birlikte örneklerin gerek manyetik gerek de yapısal süperiletkenlik özellikleri yavaş yavaş kaybolur. Yani

yitrium bölgesine katkıladığımız antimon iyonları ilk grupta da Cu atomları ile yerdeğiştirmiştir. Buradaki temel etkenin ise; iyon yarıçapları olduğunu düşünmekteyiz çünkü yitrium, iyon yarıçapı antimon ve bakıra göre çok daha büyüktür, bu nedenle de XRD desenlerinde yitriumun yerine kısmen yada tamamen antimonun geçtiği fazlar görülmez. İkinci grupta ise; özellikle süperiletkenlikte temel rol oynadığı düşünölen Cu atomları yerine katkılama yaptığımız örneklerde  $x = 0.10$  katkısından itibaren belirgin bozulmalar olmuştur ki; bu da bakır tabakalarının önemini tekrar ortaya çıkarır.

Birim formölde (Y123) oksijen içeriğinin yaklaşık 7 çıkmasına bakarak da; Cu(1)-O zincir bölgesine yönelme eğiliminde olan +3 değerliğe sahip antimonun buradaki bakır atomları ile yerdeğiştirdiğini ve buradaki düzeni bozarak oksijen konsantrasyonunu arttırdığını görürüz. Yani her iki grupta da  $Sb^{3+}$   $Cu^{1+}$  yerine geçmiştir fakat ikinci grupta bakırın eksilmesi Cu(2)-O düzlemlerini de etkilemiştir. Örgüdeki yük dağılımı ve örgü yapısal değişiminden dolayı; YBCO'ya katyon katkılama genel olarak  $T_c$ 'yi düşürür.

## EK-A

A.M.T. Bell (1990) tarafından hesaplanmış  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  fazına ait XRD pikleri.

Dalgaboyu No. 1 = 1.54050 Angstroms

No	h k l	$2\theta$	d	Rel. Int.
1	0 1 0	22.862	3.8864	8.00
2	1 0 2	27.868	3.19987	9.30
3	1 1 0	32.833	2.7254	98.43
4	1 0 3	32.802	2.7279	100.00
5	1 1 2	36.344	2.4698	4.11
6	1 1 3	40.306	2.2328	22.72
7	1 0 4	38.770	2.3207	3.91
8	0 0 5	38.502	2.3361	11.38
9	0 2 0	46.704	1.94432	29.74
10	2 0 0	47.525	1.9115	28.14
11	1 1 5	51.476	1.7737	7.17
12	1 2 0	52.801	1.7323	1.12
13	0 0 7	54.980	1.6687	2.00
14	0 2 3	52.592	1.7387	1.55
15	1 2 2	55.264	1.6608	2.71
16	1 2 3	58.244	1.5827	36.74
17	2 1 3	58.772	1.5697	32.25

## EK-B

**Antimon(III) Oksit**

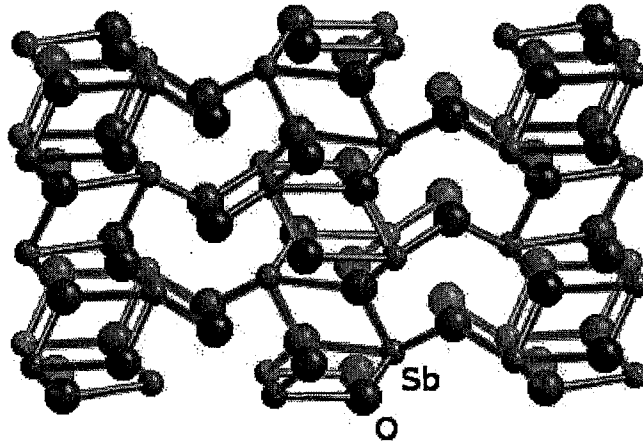
- **Formül:**  $\text{Sb}_2\text{O}_3$
- **Formül ağırlığı:** 291.518
- **Sınıf:** oxide

**Fiziksel Özellikleri**

- **Görünüm:** kristalimsi katı
- **Renk:** beyaz
- **Erime noktası:**  $655^\circ\text{C}$
- **Kaynama noktası:**  $1425^\circ\text{C}$
- **Yoğunluk:**  $5580 \text{ kg m}^{-3}$

Element	%	Formal oksidasyon hali	Formal elektronik konfigürasyonu
O	16.46	-2	$[\text{He}].2s^2.2p^6$
Sb	83.54	3	$[\text{Kr}].4d^{10}.5s^2$

antimony(III) oxide



**Katılmal Yoğunluğu:**  $[\text{kg m}^{-3}]$ : 6697

**İyonik Yarıçapı (Sb(III)):** $[\text{pm}]$ :90

## KAYNAKLAR

- Abdi, Amensisa (2001). Electrodynamics of Superconductors in Weak Fields. Department of Physics University of Cincinnati, Ohio, (review article)
- Avcı, İ. (2002). Yüksek Sıcaklık Süperiletken YBCO İnce Filimlerin Hazırlanması ve Josephson Kavşaklarının Elde Edilmesi. İzmir: Yüksek Lisans Tezi.
- Babacan, A. (1996). Yüksek Sıcaklıkların Süperiletken (YSS) Malzemelerin Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi. Tokat: Yüksek Lisans Tezi.
- Bardeen, J. et.al., (1957). Theory of Superconductivity. Physical Review, 108(5), 1175-1204.
- Belevtsev, B.I. et.al., (2000). Effect of  $\gamma$ -Irradiation on Superconductivity in Polycrystalline  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . Phys. Stat. Sol. (a), 181, 437-450.
- Bell, A.M.T., (1990). Calculated x-ray diffraction patterns and theoretical densities for phases encountered in investigations of Y-Ba-Cu-O superconductors. Supercond. Sci. Technol., 3, 55-61.
- Chakraborty, A. K.et.al., (1994). Effects of Substituting Mercury for Yttrium, Barium and Copper on the Superconducting Transition Temperature of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ . Journal of Materials Science: Materials In Electronics, 5, 22-24.
- Cryot, M. (2001). Superconductivity and high- $T_C$  superconductors. Ann. Phys. (Leipzig), 10 1-2, 75-77.
- Delin, K.A. & Orlando T.P.(1993). Superconductivity. In the Electrical Engineering Handbook , ed. R.C. Dorf, pp.1114-1123.CRC Press, Boca Raton, FL.

- Drobac, D. & Marohnic, Z. (1999). Multipurpose Measuring Device Based On AC Susceptometer, FIZIKA A (Zagreb), 8, 165-172.
- Fröhlich, H. (1950). Theory of the Superconducting State. I. The Ground State at the Absolute Zero of Temperature. Physical Review, 79(5),845-856.
- Ginzburg, V.L. (2000). Superconductivity: The Day Before Yesterday, Today and Tomorrow. Journal of Superconductivity, 13(5), 665-677 .
- Goodstein, D.L. et.al., (1988). Heat Capacity of a Current Carrying Superconductor. Physics Letters A, v245 (5), 477.
- Harnois, C. et.al., (2001). Relations between microstructure and superconducting properties of Ce + Sn doped YBCO. Journal of the European Ceramic Society, 21, 1909-1912.
- Jonsell, S. (2003). Superconductivity. Dept. Of Physics, Umea University, (review article)
- Kakani, S. L. & Hemrajani, C. (1990). Recent Advances in Superconductivity. Florida: Krieger Publishing Company.
- Khosroabadi, H. et.al., (2002). Structural and electronic properties of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  under high pressures. Physica C, 370, 85-93.
- Kocabaş, K. et.al. (1998). Characterization of Sb Doped YBaCuO Superconducting Ceramics, Tr. Journal of Physics, 22, 65-68.
- Kresin, V.Z. & Wolf, S.A. (1990). Fundamentals of Superconductivity. New York: Plenum Press.



- Kumari, M.R. et.al., (2002). Effect of Oxygen Partial Pressure on the Nucleation Kinetics of Orthorhombic YBCO. Cryst. Res. Technol., 37(11), 1172-1179.
- Lam, C.C. (1997). A TEM study on the formation of stacking faults by consecutive irradiation of energetic electrons in the Ca-doped YBCO system. Supercond. Sci. Technol., 10, 807-812.
- Lee, Peter J. (2001). Engineering Superconductivity. Applied Superconductivity Center University of Wisconsin-Madison: Wiley Interscience John Wiley & Sons, Inc.
- Lin, T.X. et.al.,(1991). Investigation of the microstructure of a high- $J_c$  bulk Y-Ba-Cu-O superconductor. J.Phys. Condens. Matter, 3, 6875-6880.
- Meingast, C. et.al., (2001). Phase Fluctuations and the Pseudogap in  $YBa_2Cu_3O_x$ . Physical Review Letters, 86 (8), 1606-1609.
- Murugesan, M.et.al., (1994). Transport Properties of  $Sb_2O_3$  Doped Laser Ablated  $YBa_2Cu_3O_{7.8}$ . Physica C, 234, 339-342.
- Nikoghosyan, S.K. et.al., (2000). Time Evolution Effect of Critical Transition Temperature in Electron Irradiated  $YBa_2Cu_3O_y$  Ceramics. Phys. Stat. Sol. (a), 178, 765-770.
- Ovid'ko, I.A. (2001). Physical Mechanisms of Reduction of Critical Current Density Across Grain Boundaries In High- $T_C$  Superconductors. Mater. Phys. Mech., 3, 108-112.
- Park, S.R. et.al., (2003). Fate of the Peak Effect in a Type-II Superconductor: Multicriticality in the Bragg-Glass Transition. Physical Review Letters, 91 (16), 167003-1-4

- Paulose, K.V.et.al., (1991). High Temperature Superconductivity in air Quenched  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  doped with  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . *Appl.Phys. Lett.*,59 (10), 1251-1253
- Perry, J.K. (2000). Importance of Static Correlation in the Band Structure of High-Temperature Superconductors. *J. Phys. Chem. A*, 104, 2438-2444.
- Pikramenou, Z. (1998). Yttrium 1996. *Coordination Chemistry Reviews*, 172, 99-110.
- Poole, C.P., Farach, H. & Creswick, R. J. (1995). *Superconductivity*. USA: Academic Press.
- Ruvalds, J. (1996). Theoretical prospects for high-temperature superconductors. *Supercond. Sci. Technol.*, 9, 905-926.
- Saha, Subir et.al., (1992). Properties of co-sintered silver contacts to pure and silver-doped bulk YBCO superconductors. *Supercond. Sci. Technol.*, 5, 703-706.
- Salamati, Hadi et.al., (2001). Investigation of weak links and the role of silver addition on YBCO superconductors. *Supercond. Sci. Technol.*, 14, 816-819.
- Skakle, J.M.S. (1998). Crystal chemical substitutions and doping of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  and related superconductors. *Materials Science and Engineering*, R23, 1-40.
- Steele, G. (2001). The Physics of High Temperature Superconductors. (review article)
- Şakiroğlu, S. (2002). Investigation of various substitution effects on BiPbSrCaCuO type high-temperature superconductors. İzmir: Ms.Sc.Thesis.

- Tepe, M. (1997). AC Manyetik Süseptibilite Ölçüm Yöntemiyle Yüksek Sıcaklık Süperiletkenlerine Katkı Maddelerinin Etkisinin İncelenmesi. İzmir: Doktora Tezi.
- Tinkham, M. (1996). Introduction to superconductivity. McGraw-Hill, Inc.
- Tyagi, A.K.et.al. (1997). About the Substituion for CuO in YBCO High Temperature Superconductor. Mater.Sci.Eng., B45, 88-97.
- Van, P. (2002). Weakly Nonlocal Irreversible Thermodynamics- The Ginzburg-Landau Equation. Technische Mechanik, Band 22, Heft 2, 104-110.
- Veneva, A. et.al., (1998). A study of the effect of KClO<sub>3</sub> addition on the AC susceptibility and microstructure of high-temperature ( $T_c^{onset}$  at 105 K) YBCO ceramic superconductors. Physica C, 308, 175-184.
- Vlakhov, E. et.al., (1994). Synthesis and Superconductivity of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> Ceramics Doped with Sb, Ag and Te. J.Mater.Sci.Lett., 13, 1654-1656.
- Waldram, J. R. (1996). Superconductivity of Metals and Cuprates. Bristol: IOP Publishing Ltd.
- Wang L. and Dhali S.K. (1993). Measurement of the critical current of high-T<sub>C</sub> superconductors. Supercond. Sci. Technol., 6, 199-202.
- Watanabe, N. et.al., (1994). Effects of Ni substitution on the superconducting and Raman spectra in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub>O<sub>8</sub>. Physica C, 234, 361-367
- Whelan, C. (2003). BCS Theory of Superconductivity. (review article)

- Wu, M.K.et.al., (1987). Superconductivity at 93K in a New Mixed-Phase Y-Ba-Cu-O Compound System at Ambient Pressure. Phys. Rev. Lett., 58(9), 908-910.
- Xu, Y. et.al. (1990). Substitutions for Cu in  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x)\text{O}_{7-8}$  (M = Fe, Co, Al, Cr, Ni and Zn). Physica C, 169, 205-216.
- Yang, J.R. et.al., (1998). The Effect of excess  $\text{Y}_2\text{O}_3$  addition on the levitation force of melt processed YBCO bulk superconductors. Physica C,(305),269-274.
- Yıldız, A. (2003). Dopant and Substitution Effects on YBCO Based Superconductors. İzmir: Ms.Sc.Thesis.
- Zhang L. et.al., (2001). Two phase transitions in Zn-doped YBCO superconductor. Physica C, 357-360, 194-196.
- WEB\_1. (2004). <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu>, 2003.
- WEB\_2. (2004). <http://bengal.missouri.edu/~kosztini/courses>, 2004.
- WEB\_3. (2004). <http://www.teachers.web.com.ch>, 2003.
- WEB\_4. (2004). <http://physa.snu.ac.kr/~ssphy2002-1>, 2004.
- WEB\_5. (2004). <http://www.nobel.se/physics/symposia>, 2003.
- WEB\_6. (2004). <http://tau.ac.il/~supercon>, 2004.
- WEB\_7. (2004). <http://www.istanbul.edu.tr>, 2004.