T.C.
KASTAMONU ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SOL-GEL YÖNTEMİYLE ÜRETİLEN Zn GEÇİŞ METALİ KATKILI $YBCO$ (123) SÜPERİLETKENLERİNİN YAPISAL, ELEKTRİK VE MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Gökçen ASLAN AYDEMİR

Danışman	**Dr. Öğr. Ü. Elif AŞIKUZUN**
Jüri Üyesi	**Prof. Dr. Özgür ÖZTÜRK**
Jüri Üyesi	**Prof. Dr. Şükrü ÇELİK**

YÜKSEK LİSANS
FİZİK ANA BİLİM DALI
KASTAMONU – 2018

TEZ ONAYI

Gökçen ASLAN AYDEMİR tarafından hazırlanan " **Sol-Gel Yöntemiyle Üretilen *Zn* Geçiş Metali Katkılı *YBCO* (123) Süperiletkenlerinin Yapısal, Elektrik Ve Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi**" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri üyeleri önünde savunulmuş ve oy birliği ile Kastamonu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Fizik Ana Bilim Dalı**`nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman	Dr. Öğr. Üyesi Elif AŞIKUZUN Kastamonu Üniversitesi	
Jüri Üyesi	Prof. Dr. Özgür ÖZTÜRK Kastamonu Üniversitesi	.....
Jüri Üyesi	Prof. Dr. Şükrü ÇELİK Sinop Üniversitesi	.....

31/05/2018

Enstitü Müdür V. Doç. Dr. Mehmet Altan KURNAZ .....

TAAHHÜTNAME

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildirir ve taahhüt ederim.

İmza

Gökçen ASLAN AYDEMİR

ÖZET

Yüksek Lisans

SOL-GEL YÖNTEMİYLE ÜRETİLEN Zn GEÇİŞ METALİ KATKILI $YBCO$ (123) SÜPERİLETKENLERİNİN YAPISAL, ELEKTRİK VE MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Gökçen ASLAN AYDEMİR

Kastamonu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Ana Bilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Elif AŞIKUZUN

Bu çalışmada, nano boyutlu malzemelerin hazırlanmasında yaygın olarak kullanılan yöntem olan sol-gel yöntemi ile Zn (Çinko) katkılı $YBCO-123$ süperiletken numuneleri üretilmiştir. Yapılan katkılanmanın yapısal, elektrik ve mekanik özellikleri üzerine etkileri detaylı bir şekilde incelenmiştir. Karşılaştırma yapmak için aynı şartlarda katkısız numune de üretilmiştir. Üretilen süperiletken numunelerin faz analizi ve örgü parametrelerinin belirlemesi için X ışınları kırınımı analizi (XRD), mikroyapı incelemeleri için ise taramalı elektron mikroskobu (SEM) ölçümleri yapılmıştır. Süperiletkenlik özelliklerini belirlemek için özdirenç, mekanik özelliklerini belirlemek için ise mikrosertlik ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Vickers mikrosertlik, elastik modülü, gerilme ve kırılma dayanımı değerleri de katkılı ve katkısız numuneler için ayrı ayrı hesaplanmıştır. Ardından mikrosertlik ölçümlerinin deneysel sonuçları, Kick's yasası, PSR modeli, EPD modeli, Hays Kendall (HK) yaklaşımı ve IIC modeli kullanılarak analiz edilmiş ve IIC modeli en başarılı model olarak belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: $YBCO$, Zn, sol-jel metodu, süperiletkenlik, IIC modeli

2018, 84 sayfa
Bilim Kodu: 202

ABSTRACT

MSc.

INVESTIGATION OF THE STRUCTURAL, ELECTRIC AND MECHANIC PROPERTIES OF Zn TRANSITION METAL DOPED $YBCO$ (123) SUPERCONDUCTORS PRODUCED BY SOL-GEL METHOD

Gökçen ASLAN AYDEMİR
Kastamonu University
Institute of Science and Technology
Department of Physics

Supervisor: Dr. Elif AŞIKUZUN

In this study, Zn doped $YBCO-123$ samples are produced by the sol-gel method is the most widely used method for preparing nano size materials. The effect of the zinc (Zn) doping on structural, electrical and mechanical properties of the $YBCO-123$ superconductors is investigated in detail. For comparison, undoped sample is prepared in the same conditions. X-ray diffraction analysis (XRD) is used to determine phase analysis and lattice parameters of the superconducting samples and scanning electron microscope (SEM) measurements are made for microstructure properties. The resistivity measurement for superconducting properties and microhardness measurement for mechanic properties are carried out. Vickers microhardness, young modulus, fracture toughness and yield strength values are calculated separately for doped and undoped samples. And then experimental results of microhardness measurements are analyzed using the Kick's law, PSR model, EPD model, the Hays- Kendall (HK) approach and IIC model and IIC model is determined as the most successful model.

Key Words: $YBCO$, Zn, sol-gel method, superconducting, IIC model

2018, 84 pages
Science Code: 202

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezimin bütün aşamalarında her türlü yardımı ve desteği esirgemeyen, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım danışmanım, çok değerli hocam Dr. Öğr. Üyesi Elif AŞIKUZUN' a sonsuz saygılarımı ve teşekkürlerimi sunuyorum.

Yüksek lisans tez savunma sınavıma jüri üyesi olarak katılarak beni onurlandıran saygıdeğer hocalarım Prof. Dr. Özgür ÖZTÜRK ve Prof. Dr. Şükrü ÇELİK' e şükranlarımı sunarım.

Tez çalışmam süresince bilgi ve tecrübesini esirgemeyen arkadaşım Öğr. Görevlisi Fatih BULUT' a teşekkürü borç bilirim.

Manevi desteklerini her zaman üzerimde hissettiğim başta annem Berrin ASLAN olmak üzere ve eşim Emrah AYDEMİR' e teşekkür ederim.

Gökçen ASLAN AYDEMİR
Kastamonu, Mayıs, 2018

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET iv
ABSTRACT v
TEŞEKKÜR vi
İÇİNDEKİLER vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ ix
ŞEKİLLER DİZİNİ xi
TABLOLAR DİZİNİ xiii
1. GİRİŞ 1
1.1. Süperiletkenliğin Keşfi ve Tarihsel Gelişimi 1
2. SÜPERİLETKENLİK İLE İLGİLİ KURAMSAL TEMELLER 7
2.1. Süperiletkenliğin Temel Özellikleri 7
2.1.1. Kritik Sıcaklık (T_c) 7
2.1.2. Kritik Manyetik Sıcaklık (H_c) 9
2.1.3. Kritik Akım Yoğunluğu (J_c) 11
2.2. Meissner Olayı 11
2.3. Josephson Etkisi 13
2.4. Sızma Derinliği (λ_L) 14
2.5. Eş Uyum Uzunluğu (ξ) 15
2.6. I. ve II. Tip Süperiletkenler 16
2.7. Sıfır Direnç Özelliği 19
3. SÜPERİLETKENLİK İLE İLGİLİ TEORİLER 21
3.1. BCS Teorisi 21
3.2. London Teorisi 23
3.3. Ginzburg-Landau Teorisi 25
4. SÜPERİLETKEN SİSTEMLER 27
4.1. $LaSrCuO$ $(LSCO)$ Sistemi 27
4.2. $TlBaCaCuO$ $(TBCCO)$ Sistemi 28
4.3. $HgBaCaCuO$ $(HBCCO)$ Sistemi 29
4.4. MgB_2 Sistemi 30
4.5. $BiSrCaCuO$ $(BSCCO)$ Sistemi 31
4.6. $YBaCuO$ $(YBCO)$ Sistemi 32

5. BUGÜN VE YARIN SÜPERİLETKENLİK 35
6. LİTERATÜR TARAMASI 38
7. ANALİZLERDE KULLANILAN CİHAZLAR 41
7.1. X-Işını Difraksiyonu (XRD) 41
7.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılım Spektroskopisi (EDS) 42
7.3. Elektriksel Direnç $(R-T)$ Ölçümleri 43
7.4. Vickers Mikrosertlik Ölçümleri 44
8. MATERYAL VE YÖNTEM 47
8.1. Giriş 47
8.2. Süperiletken Malzeme Hazırlama Teknikleri 47
8.2.1. Katı Hal Tepkime Yöntemi 47
8.2.2. Eritme-Döküm Yöntemi 49
8.2.3. Çökeltme Yöntemi 50
8.2.4. Sol-Gel Yöntemi 50
8.3. Numunelerin Üretilmesi 53
8.3.1. Zn Katkılanmış $YBCO-123$ Malzemelerinin Hazırlanması 53
8.3.2. Malzemelerin Preslenmesi 55
8.3.3. Malzemelerin Sinterlenmesi 56
8.4. Deneysel Ölçümler 56
8.4.1. X-Işını Difraksiyonu Analizi 56
8.4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi 59
8.4.3. Elektriksel Direnç $(R-T)$ Analizi 62
8.4.4. Vickers Mikrosertlik Analizleri 64
8.4.4.1. *Meyer Kanununa Göre Analiz* 68
8.4.4.2. *PSR Modeline Göre Analiz* 70
8.4.4.3. *EPD Modeline Göre Analiz* 71
8.4.4.4. *HK Yaklaşımına Göre Analiz* 73
8.4.4.5. *IIC Modeline Göre Analiz* 75
9. SONUÇLAR 78
KAYNAKLAR 80
ÖZGEÇMİŞ 84

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Ag	Gümüş
Al	Alüminyum
Ba	Baryum
Be	Berilyum
Ca	Kalsiyum
Cd	Kadmiyum
Co	Kobalt
Cu	Bakır
Er	Erbiyum
Eu	Evropiyum
Fe	Demir
Ga	Galyum
Ge	Germanyum
Gd	Gadolinyum
H_c	Kritik manyetik sıcaklık
H_{c1}	Alt kritik manyetik alan
H_{c2}	Üst kritik manyetik alan
Hf	Hafniyum
Hg	Cıva
Ho	Holmiyum
In	İndiyum
Ir	İridyum
J_c	Kritik akım yoğunluğu
K	Kelvin
La	Lantan
Lu	Lütesyum
Mg	Magnezyum
Mo	Molibden
Nb	Niyobyum
Nd	Neodimyum
Ni	Nikel
O	Oksijen
Os	Osmiyum
Pa	Protaktinyum
Pb	Kurşun
Re	Renyum
Rh	Rodyum
Ru	Rutenyum
Sm	Samaryum
Sn	Kalay
Sr	Stronsiyum
Ta	Tantal
T_c	Kritik sıcaklık
Th	Toryum

Ti	Titanyum
Tl	Talyum
U	Uranyum
V	Vanadyum
W	Volfram
Y	İtriyum
Zr	Zirkonyum
ξ	Eş uyum uzunluğu
κ	Ginzburg-Landau parametresi
Ω	Özdirenç (ohm)
λ_L	Sızma derinliği
φ	Süperiletken yüzeyler arasındaki faz farkı
a, b, c	Örgü parametreleri
BCS	Bardeen, Cooper ve Schrieffer
$ÇBE$	Çentik boyutu etkisi
EDS	Enerji dağılım spektroskopisi
GL	Ginzburg-Landau eşitliği
MR	Manyetik rezonans
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
$TÇBE$	Ters çentik boyutu etkisi
XRD	X-ışını difraksiyonu

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.1. Onnes' e göre düşük sıcaklıklarda elektriksel direncin sıcaklıkla bağımlılık grafiği 2
Şekil 1.2. Cıvanın özdirencinin mutlak sıcaklıkla değişimi 3
Şekil 1.3. a) Manyetik alanın şematik gösterimi, b) Meissner olayı..... 4
Şekil 1.4. Süperiletkenliğin T_c' ye göre tarihsel gelişim grafiği 6
Şekil 2.1. T_c, H_c ve J_c ile çevrelenen süperiletkenlik yüzey faz diyagramı 7
Şekil 2.2. Süperiletken ve metal malzemeler için direncin sıcaklıkla değişimi.. 8
Şekil 2.3. Süperiletken bir malzemede ΔT, $T_c(0)$, T_c niceliklerinin direnç-sıcaklık grafiği 9
Şekil 2.4. Kritik manyetik alanın (H_c) sıcaklık (T_c) ile değişimi grafiği..... 10
Şekil 2.5. Kritik akım yoğunluğu (J_c) ile sıcaklığın süperiletken ve normal durum bölgeleri..... 11
Şekil 2.6. Kritik sıcaklık (T_c) altında uygulanan manyetik alanın şematik olarak gösterimi 12
Şekil 2.7. Süperiletken malzemenin manyetik alanı dışarlaması..... 13
Şekil 2.8. Josephson etkisini gösteren Josephson eklemi 13
Şekil 2.9. Manyetik alanın süperiletken bir numunenin içine doğru nüfuz etmesi gösterimi..... 15
Şekil 2.10. I. Tip süperiletkenler için numune sınırındaki eş uyum uzunluğu ile sızma derinliği ilişkisi..... 16
Şekil 2.11. II. Tip süperiletkenler için numune sınırındaki eş uyum uzunluğu ile sızma derinliği ilişkisi..... 16
Şekil 2.12. a) I. Tip süperiletkenlerde, b) II. Tip süperiletkenler için sıcaklığa bağlı kritik manyetik alan değişimi 17
Şekil 2.13. I. Tip ve II. Tip süperiletkenlerin manyetik alan içerisindeki davranışlarının gösterimi 18
Şekil 2.14. Süperiletkenliğe geçişte kritik sıcaklığın tayin edilmesi 20
Şekil 3.1. a) İki elektronun çekici etkileşiminden dolayı örgünün bozulması, b) Karşılıklı fonon değişiminden kaynaklanan elektron-elektron etkileşimi 21
Şekil 3.2. Cooper çiftinin şematik gösterimi..... 22
Şekil 3.3. İki elektron arasında örgünün bozulması ile oluşan çekici etkileşimin şematik gösterimi..... 22
Şekil 4.1. Perovskit yapının şematik gösterimi..... 27
Şekil 4.2. $LSCO$ bileşiğinin kristal yapısı..... 28
Şekil 4.3. $TlBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+3}$ $(n = 1 - 2 - 3)$ sisteminin kristal yapıları . 29
Şekil 4.4. $Hg - 1212$ ve $Hg - 1223$ sisteminin kristal yapısı..... 30
Şekil 4.5. MgB_2' nin kristal yapısı 31
Şekil 4.6. $Bi - 2201$, $Bi - 2212$, $Bi - 2223$ fazlarının kristal yapıları 32
Şekil 4.7. $YBCO$ süperiletken sisteminin a) Ortorombik, b) Tetragonal kristal yapısının gösterimi 34
Şekil 5.1. Hızlı tren resmi 35
Şekil 5.2. MR cihazı resmi..... 36

Şekil 5.3. Cern çalışmalarında kullanılan sistemlerden biri olan parçacık hızlandırıcı 36
Şekil 5.4. Süperiletken plastik kullanılarak yapılan devre elemanı 37
Şekil 7.1. BRUKER D8 ADVANCE model difraktometre 41
Şekil 7.2. FEI marka QUANTA FEG 250 model taramalı elektron mikroskobu 42
Şekil 7.3. Taramalı elektron mikroskobunun çalışma diyagramı 43
Şekil 7.4. JANIS marka CCS450 model kryostat sistemi 44
Şekil 7.5. SHIMADZU HVM-2 mikrosertlik cihazı 45
Şekil 7.6. Vickers mikrosertlik ölçüm sisteminin şematik gösterimi 46
Şekil 8.1. Katı hal tepkime yöntemi ile numune hazırlamanın şematik gösterimi 49
Şekil 8.2. Sol-jel yöntemi basamakları ve ortaya çıkan ürünlere ait mikro yapı örnekleri 51
Şekil 8.3. Sol-jel yönteminin uygulama alanları gösterimi 53
Şekil 8.4. Malzemelerin ölçümünde kullanılan hassas terazi resmi 55
Şekil 8.5. SPECAC marka presleme cihazı resmi 55
Şekil 8.6. PROTHERM programlanabilir tüp fırın resmi 56
Şekil 8.7. Numunelere ait XRD grafiği 57
Şekil 8.8. a) Katkısız $Zn_{0.00}$ numunesine ait SEM görüntüsü, b) $Zn_{0.01}$ numunesine ait SEM görüntüsü, c) $Zn_{0.05}$ numunesine ait SEM görüntüsü, d) $Zn_{0.10}$ numunesine ait SEM görüntüsü, e) $Zn_{0.20}$ numunesine ait SEM görüntüsü, f) $Zn_{0.50}$ numunesine ait SEM görüntüsü 59
Şekil 8.9. a) Normalize özdirenç-sıcaklık grafiği, b) $Zn_{0.50}$ numunesi için normalize özdirenç-sıcaklık grafiği… 63
Şekil 8.10. Numunelere ait mikrosertliğin uygulanan yüke bağlı olarak değişim grafiği 65
Şekil 8.11. Numunelerin Meyer kanununa göre $\ln F - \ln d$ grafiği 69
Şekil 8.12. Numunelerin PSR modeline göre $F/d - d$ grafiği 70
Şekil 8.13. Numunelerin EPD modeline göre $F^{1/2} - d_p$ grafiği 72
Şekil 8.14. Numunelerin HK yaklaşımına göre $F - d^2$ grafiği 74
Şekil 8.15. Numunelerin IIC modeline göre $\ln H_v - \ln(F^{5/3}/d^3)$ grafiği 76

TABLOLAR DİZİNİ

Sayfa

Tablo 2.1. Birtakım metal ve alaşımlar için süperiletken geçiş sıcaklığı..... 8
Tablo 2.2. Bazı elementler için H_c değerleri..... 9
Tablo 2.3. Bazı HT_c süperiletken sistemler için T_c ve H_c değerleri..... 9
Tablo 2.4. I. Tip süperiletkenler ve T_c değerleri 18
Tablo 2.5. II. Tip süperiletkenler ve T_c değerleri..... 19
Tablo 8.1. Toz bileşiklerin özellikleri..... 54
Tablo 8.2. Numunelerin katkılama oranları ve gramajları..... 54
Tablo 8.3. Numunelere ait a, b ve c örgü parametreleri ile tanecik boyutu..... 58
Tablo 8.4. Numunelere ait T_c ve ΔT_c değişimleri 64
Tablo 8.5. Numunelere uygulanan yüke bağlı olarak hesaplanan H_v, E, Y ve K_{IC} değerleri 67
Tablo 8.6. Meyer kanununa göre hesaplanan n ve $\ln A_K$ değerleri 69
Tablo 8.7. $F/d - d$ grafiğine göre hesaplanan α, β ve H_{PSR} değerleri 71
Tablo 8.8. $F^{1/2} - d_p$ grafiğine göre hesaplanan $A_1^{1/2}, d_e, H_{EPD}$ ve H_v değerleri..... 72
Tablo 8.9. $F - d^2$ grafiğine göre hesaplanan A_{HK}, W_{HK}, H_{HK} ve H_v değerleri .. 74
Tablo 8.10. $\ln H_v - \ln(F^{5/3}/d^3)$ grafiğine göre hesaplanan $m, \ln K$, H_{IIC} ve H_v değerleri..... 77
Tablo 8.11. Tüm sertlik modellerine göre hesaplanan mikrosertlik değerleri 77

1. GİRİŞ

1.1. Süperiletkenliğin Keşfi ve Tarihsel Gelişimi

Fizikte birtakım durumlar etkileşimler sonucunda oluşmaktadır. Maddelerin yapı taşları ve bunlar arasındaki güçlerin ilişkisi olmayan termal hareketi arasındaki durumu buna örnek gösterebiliriz [1]. Yükselen sıcaklıklarla termal hareket enerjileri alçak sıcaklıklarda ayarlanmış durumların özelliğini kaybetmesiyle güçlerin etkileşme enerjileri büyük ölçüde değişmektedir. Buradaki durum tüm faz geçişlerini desteklemektedir. Maddenin basit yapı taşları faz geçişlerinin esnasında değişmekte ve yepyeni özellikler meydana çıkmaktadır. Bununla birlikte elverişli koşullardaki deneylerin neticesinde teknolojik olarak mühim buluşlara imza atılabilir. Süperiletkenlik ise mühim buluşlardan biridir.

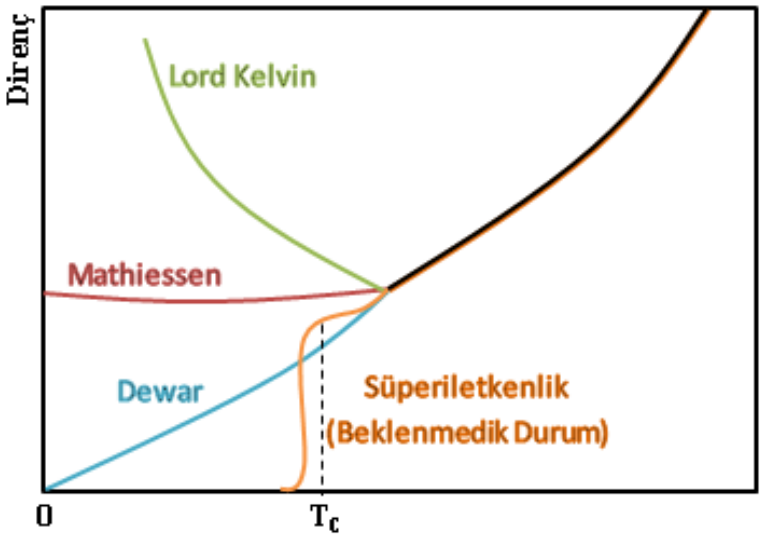
Leiden Üniversitesi Düşük Sıcaklık Laboratuvarlarında çalışan Heike Kamerlingh-Onnes 1908 yılında asal gazlar sınıfından olan Helyumu sıvılaştırmayı başarmıştır [2]. Atmosfer basıncında Helyumun kaynama noktası $4{,}2\,K$' dir. Helyumun sıvılaştırılması, en elverişli sıcaklık aralığında salt sıfır noktası yakınlarına genişletilebilmektedir.

Onnes işe ilk önce metallerin elektriksel direncini araştırmakla başlamış ve o zamanlardaki şartlarda elektriksel iletim ile ilgili fikirlerin oldukça zayıf olduğu bir dönemdi. Onnes' in elektronların yük taşınımından etkilendiğini bilim insanları o zamanlar konuşuyorlardı. Bundan başka çoğu metalin elektriksel direncinin sıcaklık bağımlılıklarını ölçmüş ve azalmakta olan sıcaklıkla oda sıcaklığına yakın bu dirençlerin doğrusal bir şekilde azaldığını fark etmişlerdi. O dönemlerde alçak sıcaklıkta metallerin elektriksel direnciyle alakalı benimsenmiş üç ilke bulunuyordu. Dewar, aşırı alçak sıcaklıkta atomların durağan duruma gelebileceği fikriyle elektriksel direncin salt sıfıra ulaşacağını ve bu teoriye göre herhangi bir madde, salt sıfıra soğutulamayacağından dolayı direncinin sıfıra ulaşmasının imkânsız olacağını ileri sürmüştür. Lord Kelvin de, sıcaklıkları azalmakta iken direncin minimum seviyeye ulaşacağını ve yine yükselmeye başlayacağını öne sürmüştür. Salt sıfır

durumunda maddelerin içerisindeki elektronların hareketsiz kalacağı için salt sıfıra yaklaşıyorken dirençlerinin sonsuz bir değere gidebileceğini düşünmekteydi.

Matthiesen ise salt sıfıra yaklaşmakta iken dirençlerin sonlu değerlerde kalacağını, sıcaklıklar düşmekte iken maddelerin içerisindeki safsızlıklardan ötürü dirençlerin üstünlüğünü öngörüyordu. Onnes altın, platin gibi malzemelerle uğraşmaya başlayarak bunları etkili saflıkta elde edilebilir kılmıştı. Onnes örneklerinin elektriksel direnci sıfır sıcaklığına ulaşmasında sonlu değerler aldıklarını ve kalıcı direnç dediği bu olayın örneklerinin saflığına bağlı olduğunu belirtmiştir. En saf örneğinin en küçük direnç işareti göstermekte olduğunu dile getirdi. Onnes elde ettiklerinin yanı sıra sıvı helyumun sıcaklık aralığında saf platin ya da saf altının varlığında küçük direnç işaretlerinin kaybolmakta olacağı fikrine sahipti. Bu sonuçlarla birlikte cıvaya yoğunlaştı. Onnes 1913 yılında yapılan Uluslararası Soğutma Konferansında bunun gibi birçok tartışmayı ve kendi yaptığı deneylerin olduğu bir rapor sundu [3].

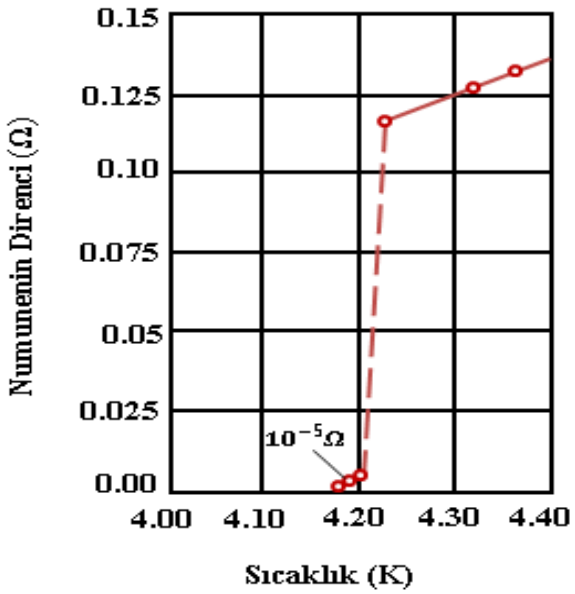
Sıvı helyumun kaynama noktasında sahip olduğu ölçüm aletleriyle az miktarda direnç ölçeceğini ve alçak sıcaklıklarda sıfır değerine ulaşacağını bekliyordu. Şekil 1.1.' de alçak sıcaklıklardaki metallerin elektriksel dirençleri ile alakalı düşünceler ve buna göre Onnes' in düşüncesinin grafikleştirilmiş hali bulunmaktadır.



Şekil 1.1. Onnes' e göre düşük sıcaklıklarda elektriksel direncin sıcaklıkla bağımlılık grafiği

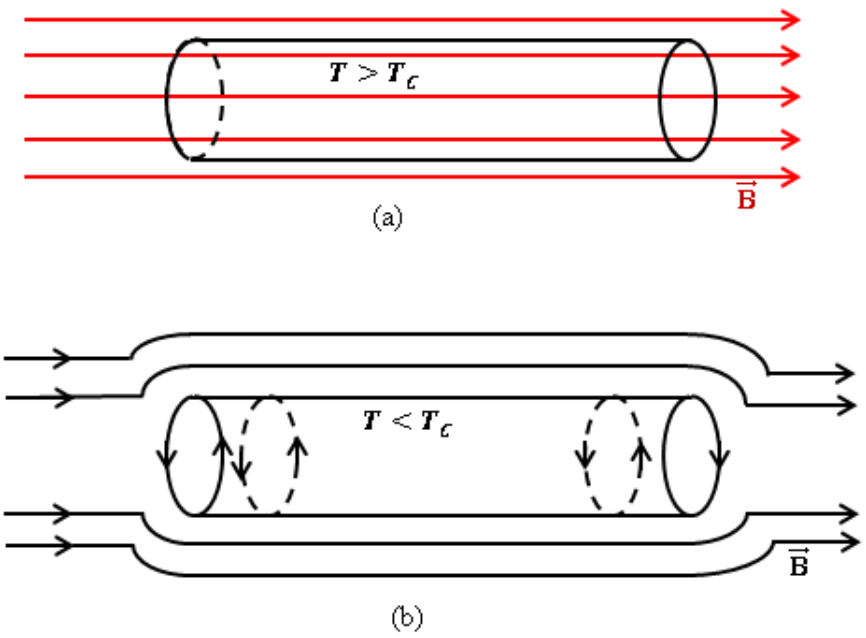
İlk deneylerin Onnes ve ekibi tarafından yapılmaya başlanması Onnes' in düşüncesini doğrulamaya yöneliktir. $4{,}2\ K$ sıcaklığının altındaki cıvanın direnci gerçekten de ölçülemez derecede küçük çıkmakta ve cıva yeni bir faza geçmekteydi. Böyle olağanüstü elektriksel hal süperiletken adıyla ortaya çıkmıştır [4].

Gerçekte süperiletkenlikteki bu keşif 1913 yılında Onnes' e fizik alanında Nobel' i getirmiştir ve gelen ödül ile süperiletkenliğin değeri ortaya çıkmıştır. Şekil 1.2.' de cıvanın özdirenç sıcaklıkla değişim eğrisi verilmiştir.



Şekil 1.2. Cıvanın özdirencinin mutlak sıcaklıkla değişimi

Elektriksel direncin kritik sıcaklığın veya T_c geçiş sıcaklığının altında sıfırlanması gerçeği süperiletkenlerin beklenmedik niteliklerinden yalnızca bir tanesidir. 1933 yılında harici yapılan manyetik alanda süperiletken madde kritik sıcaklıkların altında soğutulur iken, iç kısmındaki manyetik akı dışarlanmakta ve böylece Meissner ve Ochsenfeld süperiletkenin diyamanyetik özellikte olduğunu bulmuştur [5]. Bu keşif gerçekten de süperiletkenliğin tarihinde çok önemli bir yer tutar. Bu zamana kadarki keşiflerde iletkenlerin içindeki manyetik alanı muhafaza edip atmadığı indüksiyon kanununa istinat ettiriliyordu. Meissner Etkisi süperiletkenlikle alakalı manyetik akı dışarlaması ve akım akışına nazaran direnç özelliğinin kaybolması fikri baş göstermiştir. Şekil 1.3.' te manyetik alanın şematik gösterimi ve Meissner Etkisi verilmiştir.



Şekil 1.3. (a) Manyetik alanın şematik gösterimi, (b) Meissner olayı

1957 yılında süperiletkenler Bardeen, Cooper, Schrieffer (BCS) sayesinde keşfedildi [6]. 1972 yılında Nobel' e layık görüldüler. Süperiletken faza geçerken elektronların yoğun bir biçimde ikili bir halde yeni bir faza geçtiğini gördüler. Elektronların geçişi fononlarla olmaktadır ve fononlar kristal örgü titreşiminin kuantumlanmış hali demektir fikrini öngörmüşlerdir [1].

Süperiletkenler 75 yıldır alçak sıcaklık olayı ile bağdaştırılmıştır. 1986 yılında Bednorz ve Müller sayesinde bakır oksit içerikli süperiletkenlerin varlığının temelleri atıldı. 1987 yılında Nobel ödülü almışlardır [7]. "Zeitschrift für Physik B" dergisinde "$Ba-La-Cu-O$ sisteminde olan yüksek T_c süperiletkenleri" adlı makaleyi 1986 yılında yayınladılar. Yazarlar çalışmaları içerisinde John Teller etkisi hipotezinden başlayarak süperiletkenlerin kendisine özgü yüksek geçiş sıcaklığında olmalarını ele aldılar.

Çalışmalarına nikel oksit tabanlı bileşiklerle Ni^{+3} oksijen atomlarının oktahedron yapısının güçlü bir John Teller etkisi göstereceği düşüncesi ile başlamışlardır. Lakin böyle elementlerin oluşturduğu hiç süperiletken madde bulamamışlar ve sistemli bir halde bakır oksit içerikli malzemelerle uğraşmaya devam ettiler. Cu^{+2} oktahedron yapıya sahiptir ve kapsamlı bir John Teller etkisi göstermektedir. Kapsamlı John

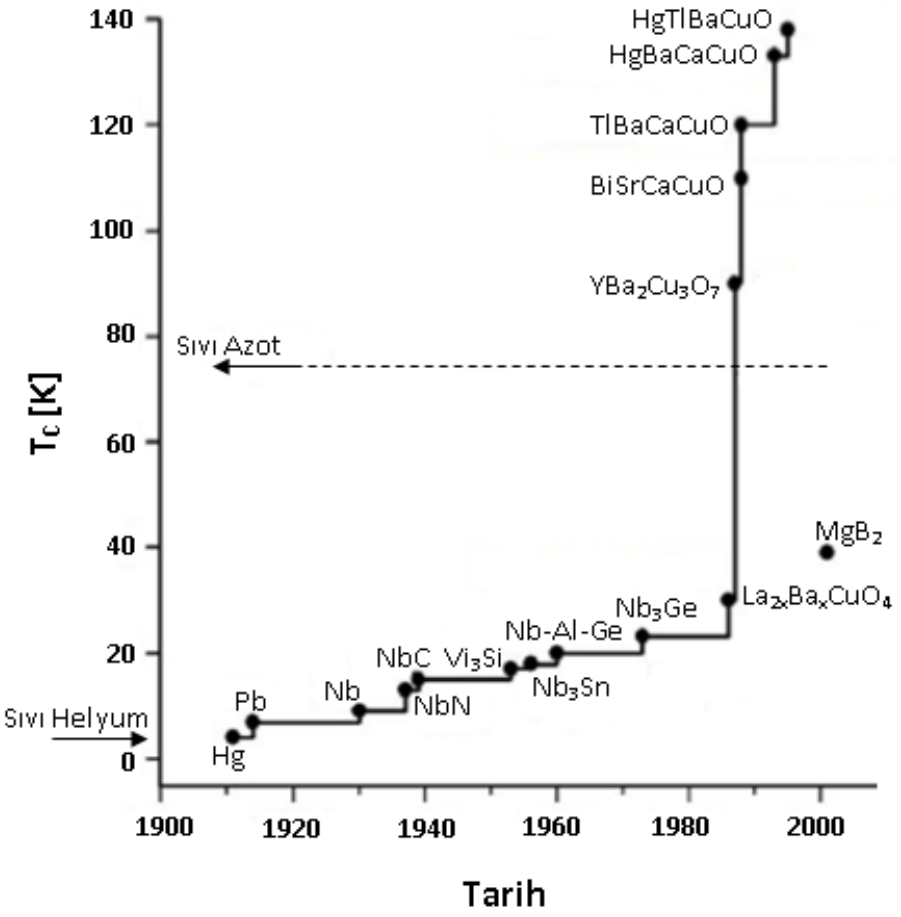
Teller etkisi de kapsamlı elektron-fonon etkisine sebep olmaktadır ve Bednorz ve Müller, BCS teorisi ile bağlantı kurarak çalışmalarını sürdürmüşlerdir. İncelemelerinden bir süre sonra Bednorz ve Müller örneklerinde $30\,K$ yakınlarında elektriksel direncin azaldığını gözlemlemişler ve bundan sonra süperiletkenlik ile ilgili çalışmalar tekrardan yükselişe geçmiştir. 1986' nın sonuna doğru La-tabanlı süperiletkenlerde baryumun yerine stronsiyum katkılanarak kritik geçiş sıcaklığı $42{,}5\,K$ olarak keşfedildi [8]. 1987' de Wu ve arkadaşları, Alabama ve Houston Üniversitesi' ndeki çalışmalarında sıvı azot sıcaklığını kritik geçiş sıcaklığı $80\,K$' nin üstünde olan $Y-Ba-Cu-O$ $(YBCO)$ sisteminde incelediler [9].

Bi-tabanlı süperiletkenleri Micheal ve arkadaşları $Bi_2Sr_2Cu_1O_y$ başlangıç numunesiyle keşfettiler [10]. Bileşik için kritik geçiş sıcaklığını $15-20\,K$ olarak tanımladılar. Bizmut içerikli süperiletkenlerin $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_y$ serisine uyan $(n=1,2)$ kristal yapıya denkliği bulunmuş oldu [11]. Geçiş sıcaklığını $n=1$ için $15-20\,K$ ve $n=2$ için $75-80\,K$ olarak keşfettiler. 1988 yılı ocak ayı içerisinde Tarascon ve arkadaşları, $n=3$ serisini keşfederek sistemdeki kritik geçiş sıcaklığını $110\,K$ olarak bulmuşlardır [12]. Sıvı nitrojenin kaynama noktası olan $77\,K$' nin üstündeki sıcaklıklarda süperiletken malzemelerin varlığı ilmî alanlarda sevinç yaratmış ve birçok teknolojik uygulamanın da düşünülmesini sağlamıştır.

1995' te $138\,K$' ye sahip $Hg_{0.8}Tl_{0.2}Ba_2Ca_2Cu_3O_{8.33}$ bileşiği keşfedildi. Bugün bakır oksit içerikli yüksek sıcaklık süperiletken serileri ortaya çıkmıştır. Tüm bilimsel alanlarda çok çalışılan bileşiklerden biri $90\,K$ üzerinde geçiş göstermekte olan $YBa_2Cu_3O_7$ $(YBCO$ veya $Y-123)$ ve $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ $(BSCCO$ veya $Bi-2212)$ olarak isimlendirilen bileşikler olarak bilinmektedir. Geçiş sıcaklığı $100\,K$' nın üstünde çok bileşik mevcuttur. $HgBa_2Ca_2Cu_3O_8$ atmosfer basınç altında $135\,K$ geçiş sıcaklığına sahiptir ve $30\,GPa$ değer altında $164\,K$ olarak ifade edilmiştir. [13].

2000' li yılların başında $39\,K$ civarında geçiş sıcaklığına sahip MgB_2 metalik bileşiğinin keşfinde fizik alanında büyük bir çalışma yapılmıştır [14]. Akimutsu ve arkadaşları 2001 yılında MgB_2' nin $39\,K$' de süperiletkenlik özelliğine sahip

olduğunu buldular. Bu, metal özelliği gösteren süperiletkenlerin 39 K kadar yüksek T_c' ye eşit olduğunu göstermiştir.

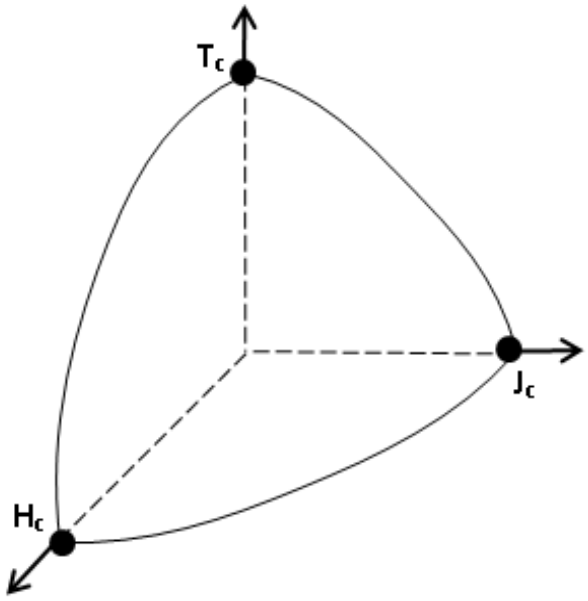


Şekil 1.4. Süperiletkenliğin T_c' ye göre tarihsel gelişim grafiği

2. SÜPERİLETKENLİK İLE İLGİLİ KURAMSAL TEMELLER

2.1. Süperiletkenliğin Temel Özellikleri

Süperiletkenlik üç önemli parametreden oluşmaktadır: Kritik sıcaklık (T_c), kritik manyetik alan (H_c) ve kritik akım yoğunluğu (J_c). Bu parametrelerin her biri diğer iki parametrenin durumuna bağlıdır ve süperiletkenlik durumunun devamlılığı tüm bu parametrelerin kritik değerlerinin altındaki değerlerle mümkündür ki bu da materyalden materyale değişmektedir. Bu parametrelerin çevrelediği alan, Şekil 2.1.' de gösterildiği gibi süperiletkenlik yüzeyini oluşturmaktadır.



Şekil 2.1. T_c, H_c ve J_c ile çevrelenen süperiletkenlik yüzey faz diyagramı

2.1.1. Kritik Sıcaklık (T_c)

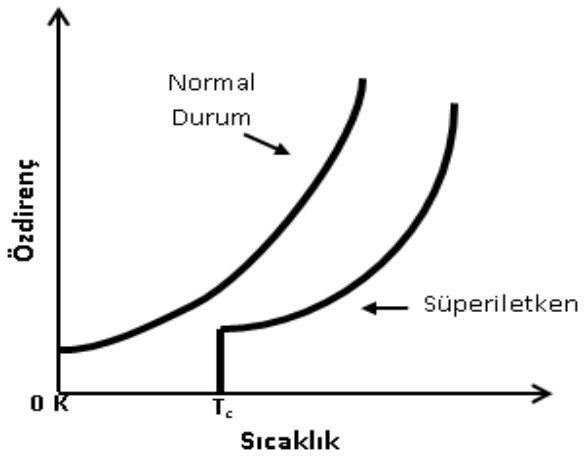
Bir süperiletkenin direncinin kaybolduğu sıcaklık, süperiletkenliğe geçiş sıcaklığı veya kritik sıcaklık (T_c) olarak bilinmektedir. Her malzemenin kendine ait kritik sıcaklık değeri vardır [15]. Bu sıcaklık değerleri bazı metaller ve alaşımlar için Tablo 2.1.' de gösterilmiştir.

Tablo 2.1. *Birtakım metal ve alaşımlar için süperiletken geçiş sıcaklığı* [15]

Metal	Nb	Pb	Ta	Sn	In	Al	Ga	Zr
$\mathbf{T_c(K)}$	9,3	7,2	4,5	3,7	3,4	1,2	1,1	0,8

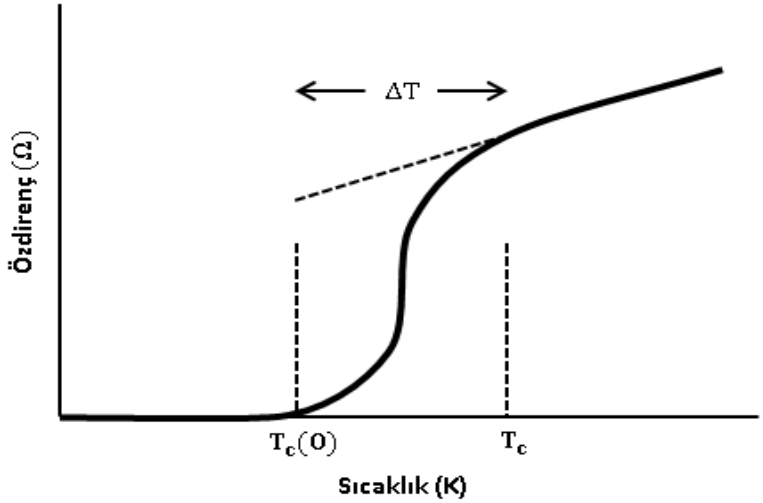
Alaşım	$Ta-Nb$	$Pb-Bi$	$3Nb-Zr$	Nb_3Sn	Nb_3Ge	$LaOFeAs$	MgB_2
$\mathbf{T_c(K)}$	6,3	8	11	18	23	26	39

Şekil 2.2.' de gösterildiği gibi T_c değerinin altında süperiletkenlerin elektriksel direnci sıfır olmaktadır. Bu, akımın kayıpsız bir şekilde malzeme içinden akabilmesi anlamına gelmektedir. Normal malzemelerdeki direnç, taşıyıcıların safsızlıklarla veya örgü titreşimleri ile yaptığı saçılmalarla ilişkilidir. Ancak süperiletkenlerde elektronlar Cooper çiftlerini oluşturur ve yapı içerisinde saçılmaya uğramazlar. Yani sıfır direnç özelliği gösterirler. Bir süperiletkende günümüzde ölçülen en küçük öz direnç değeri $10^{-8}\ ohm.cm$ civarında olup bu değer sıfır kabul edilmektedir.



Şekil 2.2. Süperiletken ve metal malzemeler için direncin sıcaklıkla değişimi

Şekil 2.3.' de belirtilen ΔT ($\Delta T = T_c - T_0$) süperiletken numunenin kalitesini belirtir, artmakta olan safsızlık miktarı ile kapsamı büyümekte olan ve geçiş bölgesi diye tanımlanan sıcaklık aralığı kritik sıcaklığın gözlenmesini güçleştirmektedir. Aralığın ensiz olmasından kaynaklı numunenin saf, homojen ve kaliteli yapıya tabi olduğunu, aralığın büyük olması da numunede tanecik sınırlarının varlığını gösterir [16].



Şekil 2.3. Süperiletken bir malzemede ΔT, $T_c(0)$, T_c niceliklerinin direnç-sıcaklık grafiği

2.1.2. Kritik Manyetik Alan (H_c)

Süperiletkene uygulanabilen süperiletkenlik özelliklerinin bozulmadan kaldığı manyetik alanın bir sınırı vardır, bir numune süperiletken durumda ve uygulanan manyetik alan yavaşça artıyorsa alan sonunda maddenin süperiletken durumunun ortadan kalktığı bir değere ulaşmaktadır. Bu değere kritik manyetik alan denir ve H_c ile ifade edilir [17]. Bazı süperiletken elementler için H_c değerleri Tablo 2.2.' de ve HT_c süperiletken sistemler için T_c *ve* H_c değerleri Tablo 2.3.' te gösterilmiştir.

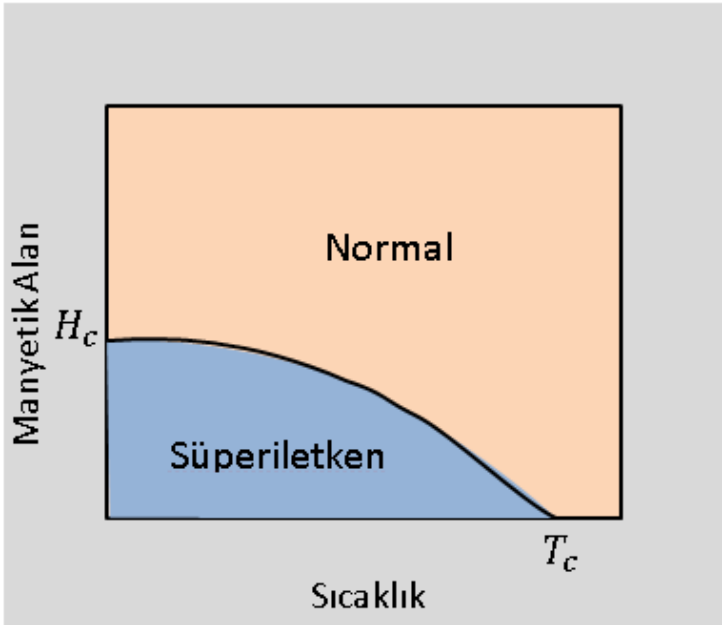
Tablo 2.2. *Bazı elementler için* H_c *değerleri*

Element	Cd	Zn	Ga	Al	In	Sn	Hg	Pb	Nb
$\mathbf{H_c(T)}$	0,0028	0,0054	0,0058	0,011	0,028	0,031	0,042	0,081	0,206

Tablo 2.3. *Bazı* HT_c *süperiletken sistemler için* T_c *ve* H_c *değerleri* [18]

$\mathbf{HT_c}$ **Süperiletken Sistemler**	$\mathbf{T_c(K)}$	$\boldsymbol{H_{c1}}$ **(T)**	$\boldsymbol{H_{c2}}$ **(T)**
$LSCO$	38	62	15
$Y-123$	92	120	40
$Bi-2212$	95	100	30
$Bi-2223$	110	250	30

Kritik manyetik alan değeri $T = 0\ K$' de maksimum ve $T = T_c$ eşitliği söz konusu olduğunda sıfır olmaktadır. Bu muhtemel bir sonuç olmaktadır ve $T = T_c$ eşitliğinde numune olağan haldedir. Süperiletkenlere uygulanmakta olan manyetik alan (H_c) ile sıcaklık (T_c) arasındaki değişim Şekil 2.4.' te sunulmuştur.



Şekil 2.4. Kritik manyetik alanın (H_c) sıcaklık (T_c) ile değişimi grafiği

Kritik manyetik alan değerinin sıcaklığın karesiyle orantılı olduğu ispatlanmıştır. Kritik manyetik alanın sıcaklığa bağlı değişimi;

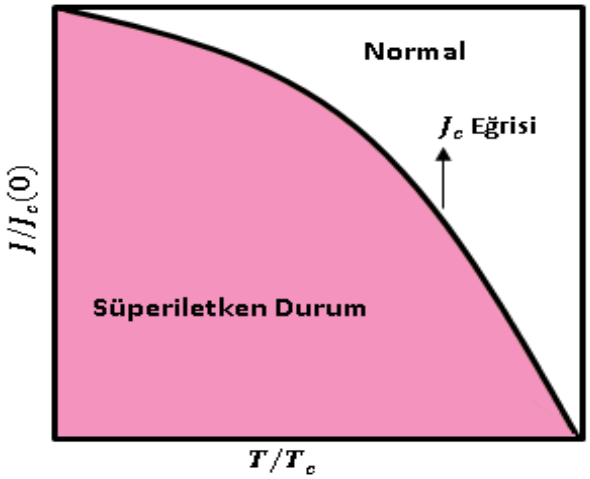
$$H_c(T) = H_c(0)\left[1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^2\right] \tag{2.1}$$

bağıntısı ile verilmiştir. Bu bağıntıda, $H_c(0)$ mutlak sıfırdaki kritik alan, $H_c(T)$ süperiletkenliğin ortadan kalkması için gereken maksimum manyetik alanı gösterir.

Kritik manyetik alan (H_c), malzemelerin türüne bağlıdır. Manyetik alana, zıt bir manyetik alanla cevap verenler diyamanyetik malzemelerdir. Her malzeme, çok az da olsa diyamanyetik özellik gösterebilmektedir fakat süperiletken malzemeler için durum farklıdır, süperiletkenlerde yüksek şekilde gözlemlenir. Süperiletkenler bu özelliği ile dış manyetik alanı neredeyse bitirecek şekilde şiddetli manyetik alan üretmektedirler.

2.1.3. Kritik Akım Yoğunluğu (J_c)

Kritik sıcaklık ve kritik manyetik alan ile ayırt edilen bir süperiletken aynı zamanda bir kritik akım yoğunluğuna (J_c) da sahiptir. Bu sınırın üstündeki akım, süperiletken durumu yok eder [19]. Yani süperiletken malzemenin taşıyabileceği en yüksek akım değerine kritik akım yoğunluğu denir ve J_c ile ifade edilir. Şekil 2.5.' te gösterildiği gibi, J_c değeri sıcaklığın azalmasıyla artmaya başlamakta ve mutlak sıfırda maksimum değerine ulaşmaktadır.



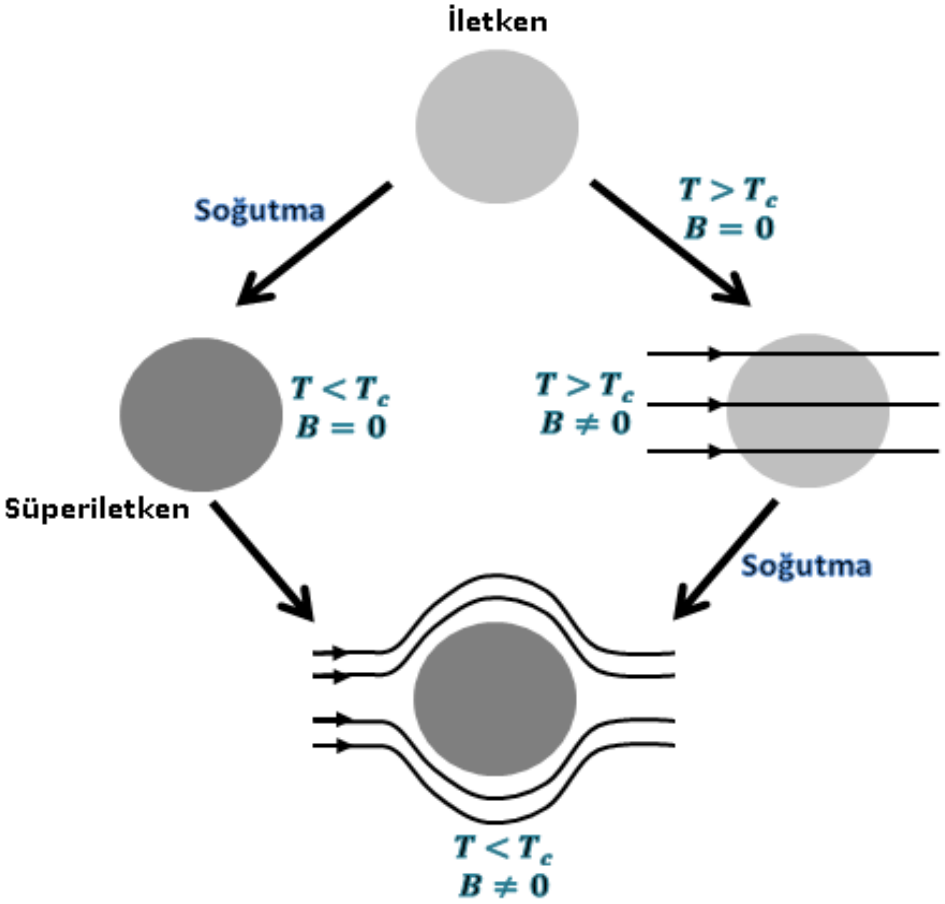
Şekil 2.5. Kritik akım yoğunluğu (J_c) ve sıcaklığın süperiletken ve normal durum bölgeleri

Kritik akım yoğunluğu süperiletken malzemelerin taşıyabildiği en yüksek akım değeridir ve kritik akım yoğunluğu değeri, özdirenç metodu yardımıyla deneysel olarak ölçülebilir. Bu metod ile numuneye uygulanan küçük bir voltaj değerinden ($1\mu V$) dolayı oluşan akım değeri ölçülerek kritik akım yoğunluğu hesaplanabilir.

2.2. Meissner Olayı

Meissner ve Ochsenfeld yaptıkları çalışmalarda, süperiletken özellikteki numuneye T_c sıcaklığının altında bir manyetik alan uyguladıklarında uygulanan alanın numuneden dışarı çıktığını ve numunenin tam diyamanyetik numune davranışında olduğunu incelemişlerdir. Meissner olayında, süperiletken numunenin içerisindeki manyetik alanın sürekli olarak sıfır çıkacağını göstermiştir, sıfır direnç durumuyla ifade edilememektedir.

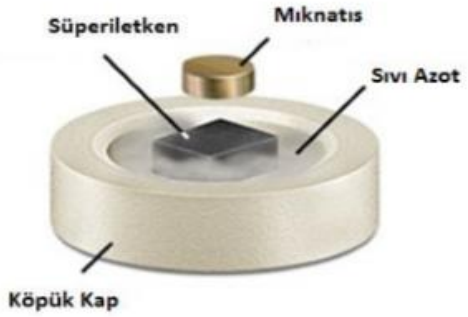
Meissner olayı, manyetik hassaslık ölçümleriyle belirlenmektedir. Meissner etkisini oluşturan Lenz Yasası'nca, dışarıdan gelen manyetik alan uygulaması sonucunda önümüze çıkan yüzey akımlarının kendisidir. Yüzey akımlarınca oluşan manyetik alan, uygulanmakta olan manyetik alan büyüklüğüne eşit olur ve ters yöndedir.



Şekil 2.6. Kritik sıcaklık (T_c) altında uygulanan manyetik alanın şematik olarak gösterimi

Şekil 2.6.' da önce malzeme soğutulup süperiletken biçime sokulup, daha sonra manyetik alan uygulanıyor, manyetik alan uygulanmış malzeme soğutulup süperiletken biçime sokulduğu davranış gösterilmektedir ve bunlar arasında fark yoktur, bu durumlarda manyetik akının dışarlanması söz konusudur.

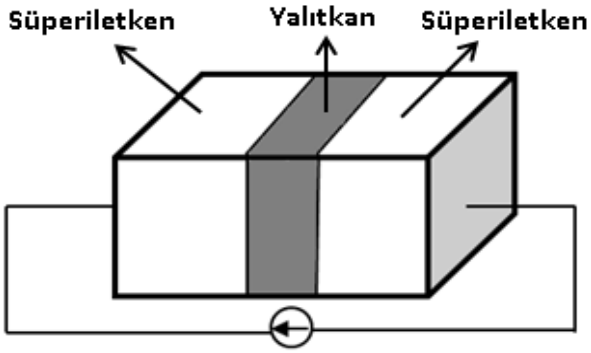
Şekil 2.7.' de süperiletken malzemenin manyetik alanı Meissner etkisi özelliği ile dışarlaması sonucu mıknatısı itmesi gösterilmiştir.



Şekil 2.7. Süperiletken malzemenin manyetik alanı dışarlaması

2.3. Josephson Etkisi

Josephson etkisini 1962 yılında İngiliz fizikçi Brian David Josephson henüz 22 yaşında iken keşfetmiştir [20]. Josepshon etkisine göre, iki süperiletken malzeme arasına ince yalıtkan bir levha yerleştiğinde, bir voltaj uygulanmamasına rağmen Cooper çiftleri bir süperiletkenden diğerine geçebilmektedir (Şekil 2.8.).



Şekil 2.8. Josepshon etkisini gösteren Josephson eklemi

Josepshon etkisi ele alındığında süperiletken akım (Denklem 2.2-2.3);

$$\vec{J}_c = \vec{J}_0 \sin\varphi \tag{2.2}$$

$$\frac{d\varphi}{dt} = \frac{2eV}{\hbar} \tag{2.3}$$

denklemleriyle verilir. φ süperiletken yüzeyler arasındaki faz farkı, V uygulanan gerilim ve $\vec{J}_c$ junction kritik akımını ifade eder.

Josepshon etkisi, Cooper çiftlerinin varlığını gösterir. Yani elektron çiftleri aynı faz dalga fonksiyonu ile karakterize edilir.

2.4. Sızma Derinliği (λ_L)

Süperiletken malzemeler, yüzeylerinde sürekli akan akımlar sayesinde manyetik alanı dışarlar fakat manyetik alan belli bir derinliğine kadar malzemeye nüfuz etmektedir. Çok ince bir yüzey tabakası halinde akan akımların kalınlığı, sızma derinliği (ya da nüfuz derinliği) (λ) olarak ifade edilmektedir. Sızma derinliği;

$$\lambda_L = \left(\frac{4\pi e^2 n_s}{m^* c^2}\right)^{-1/2} \tag{2.4}$$

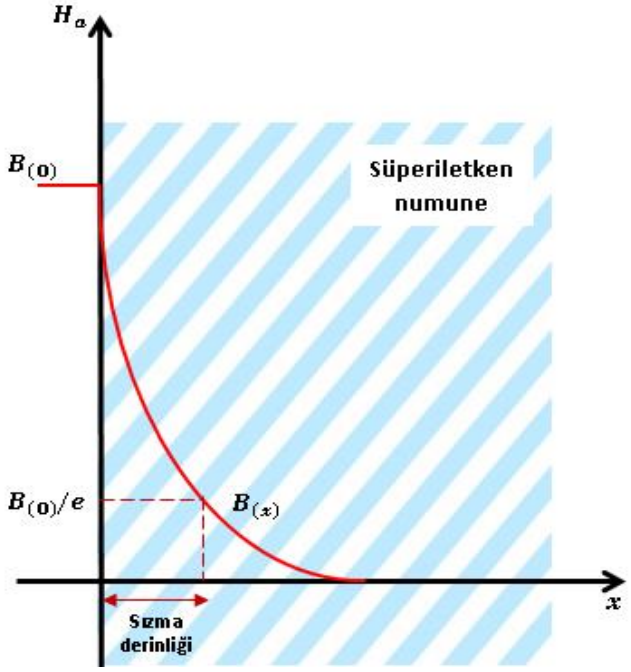
denklemi ile verilmektedir. Bu denklemde; n_s yük taşıyıcılarının yoğunluğu, m^* yük taşıyıcılarının etkin kütlesi, e elektron yükü, c ışık hızını ifade etmektedir. Sızma derinliğinin değeri sabit olmamaktadır. Fakat sıcaklığa ve numunenin cinsine bağlı olmaktadır. λ_0, $0\ K$' deki sızma derinliği olmak üzere sızma derinliği;

$$\lambda(T) = \lambda_0[1 - (T/T_c)^4]^{-1/2} \tag{2.5}$$

bağıntısı ile verilmektedir. Sızma derinliği, alçak sıcaklıkta, sıcaklıktan bağımsız olup sıcaklık kritik sıcaklığa yakınlaştıkça sonsuza doğru gideceği görülmektedir. $T = T_c$ eşitliğinde uygulanmakta olan manyetik alanın numuneye bir kayıp olmadan nüfuz edeceği demektir. Bu da istenen durumdur, malzeme $T \geq T_c$' de olağan hale geçmektedir.

Bir yüzeye paralel olarak uygulanmakta olan B manyetik alan, yüzeyden içeriye x uzaklığıyla bağlantılı üstel şekilde azalarak nüfuz etmektedir ve de sıfırlanmaktadır. $B_{(x)}$ yüzeyden içeriye x uzaklığındaki manyetik alan aşağıdaki denklem ile gösterilir.

$$B_{(x)} = B_{(0)} \exp\left(-\frac{x}{\lambda}\right) \tag{2.6}$$

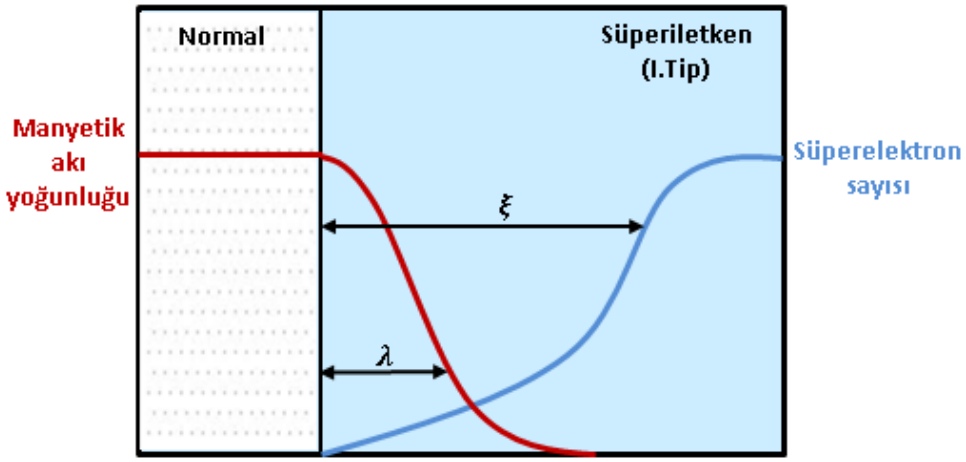


Şekil 2.9. Manyetik alanın süperiletken bir numunenin içine doğru nüfuz etmesi gösterimi

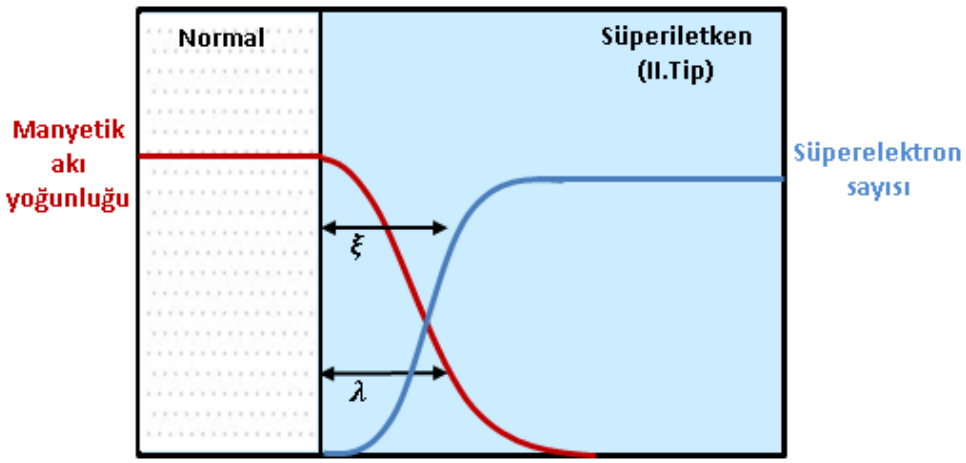
2.5. Eş Uyum Uzunluğu (ξ)

Süperiletkenliği tanımlamak için kullanılan diğer karakteristik uzunluk da eş uyum (koherens) uzunluğudur. Pippard' ın teorisinde, süperelektronların sayısı konumla hızlı biçimde değişmemektedir, belirli uzaklıkta değişmeye uğramaktadır. Pippard bu uzaklığa uyum uzunluğu demiştir [21]. Süperiletken maddede konuma bağlı manyetik alan oluştuğunda, elektron yoğunluğunun aşağı yukarı durağan olduğu durum eş uyum uzunluğudur ve süperiletkenliğin varedilebilir veya yok edilebilir olduğu en küçük boyuttadır. Süperiletken numunenin eş uyum uzunluğu ne ölçüde büyük olursa, numune o ölçüde süperiletkenlik özelliği gösterir demektir. Metal içerisindeki safsızlıklar ve kusurlar, elektronların yaklaşık olarak serbest yol uzunluğunu azaltmaktadır ve böylelikle eş uyum uzunluğunun da azalması söz konusudur. Eş uyum uzunluğu ile sızma derinliği ters orantılıdır. Bu durum Şekil 2.10.-2.11.' de verilmiştir.

Bir örneğin eş uyum uzunluğu ile sızma derinliği arasındaki ilişki, örneğin I. tip mi II. tip mi olduğunu görmemizi sağlamaktadır. Eş uyum uzunluğu sızma derinliğinden uzunsa I. tip, kısaysa II. tip süperiletken olmaktadır.



Şekil 2.10. I. Tip süperiletkenler için numune sınırındaki eş uyum uzunluğu ile sızma derinliği ilişkisi

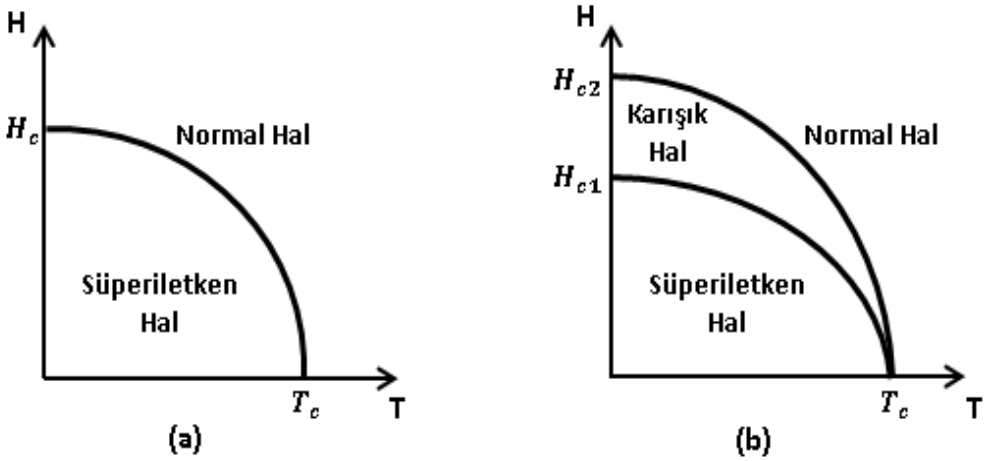


Şekil 2.11. II. Tip süperiletkenler için numune sınırındaki eş uyum uzunluğu ile sızma derinliği ilişkisi

2.6. I. ve II. Tip Süperiletkenler

Süperiletkenler manyetik alan içerisindeki durumlarına göre; I. Tip süperiletkenler ve II. Tip süperiletkenler olmak üzere iki tür olarak karşımıza çıkar. I. Tip süperiletkenin T_c altındaki sıfır dirence sahip olmasının yanında başka davranışı da mükemmel diyamanyetik özellikte olmasıdır. T_c değerinin altındaki sıcaklıkta uygulanmakta olan manyetik akı, I. Tip süperiletkenin iç kısmından uzaklaşır, bu durumda Meissner etkisi gözlemlenir. Manyetik alan, H_c' nin üstünde bir değere çıkarsa numune süperiletken özelliğini kaybederek olağan bir yapıya dönüşmektedir. I. Tip süperiletkenlerin kritik manyetik alanı çok az olduğu için mıknatıs yapımına

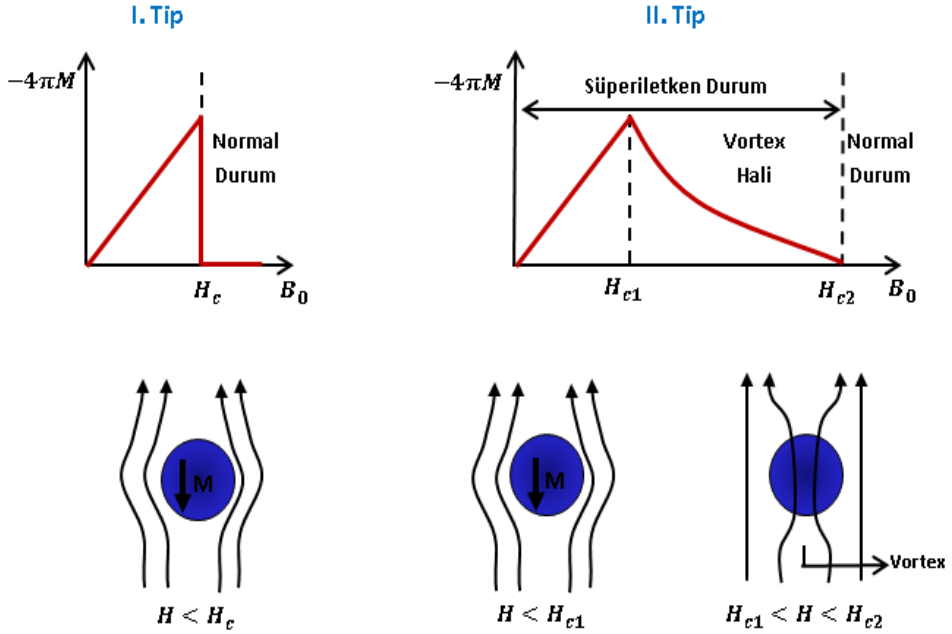
elverişli değildir. II. Tip süperiletkenlerde 2 tane kritik alan vardır: alt H_{c1} ve üst H_{c2} alanları. Kritik H_{c1} alanı ile üst H_{c2} alanı arasındaki değerde manyetik akı yoğunluğu sıfıra eşit olmamakla birlikte ve Meissner etkisi de görülmemiştir. H_{c1} ve H_{c2} değerleri arasındaki manyetik alan değerinde süperiletken numune, girdap (vortex, karışık) durumu olarak tanımlanan karışık halde bulunmaktadır.



Şekil 2.12. a) I. Tip süperiletkenlerde b) II. Tip süperiletkenler için sıcaklığa bağlı kritik manyetik alan değişimi

II. Tip süperiletkenler, I. Tip süperiletkenlerin kritik sıcaklıklarına göre yüksek kritik sıcaklıklara sahiptir. II. Tip süperiletkenler iki türlü kritik alana sahiptirler. Süperiletkenliğin keşfinden bugüne periyodik sistemdeki birtakım metalik elementlerin beraberinde kimi ara metal bileşiklerinde, birtakım yarı iletkenlerde belirli kritik sıcaklıkta süperiletkenlik haline intikal durumu söz konusudur. Süperiletkenlik haline intikal durumu, hem Meissner olayı hem de özdirençteki değişimle doğrulanmış oldu.

Vortex (girdap) durumdaki madde, sıfır dirence sahip ve manyetik akı az da olsa içine geçebilir. Uygulanan alan alt kritik alanı geçerse, vortexli bölgeler olağan bölümlerden oluşan fitil şekilleri ile karşımıza çıkar, uygulanan manyetik alan şiddeti arttığında fitil sayılarında artış gözlenir ve manyetik alan üst kritik alana geldiğinde, madde olağan duruma geçmektedir (Şekil 2.13.).



Şekil 2.13. I. Tip ve II. Tip süperiletkenlerin manyetik alan içerisindeki davranışlarının gösterimi

Tablo 2.4. *I. Tip süperiletkenler ve T_c değerleri*

Malzeme	T_c	**Malzeme**	T_c
Be	0	Al	1,2
Rh	0,1	Pa	1,4
W	0,015	Th	1,4
Ir	0,1	Re	1,4
Lu	0,1	Tl	2,39
Hf	0,1	In	3,408
Ru	0,5	Sn	3,722
Os	0,7	Hg	4,153
Mo	0,92	Ta	4,47
Zr	0,546	V	5,38
Cd	0,56	La	6,00
U	0,2	Pb	7,193
Ti	0,39	Tc	7,77
Zn	0,85	Nb	9,46
Ga	1,083		

Tablo 2.5. *II. Tip süperiletkenler ve T_c değerleri*

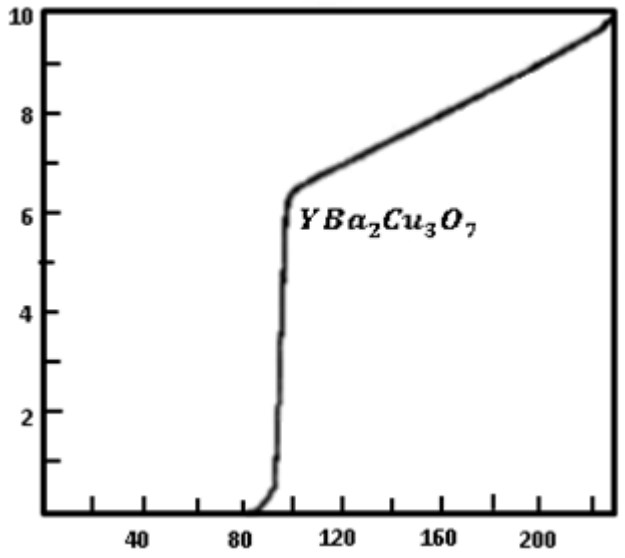
Malzeme	T_c
$NbTi$	10
$PbMoS$	14,4
V_3Ga	14,8
NbN	15,7
V_3Si	16,9
Nb_3Sn	18,0
Nb_3Al	18,7
$Nb_3(AlGe)$	20,7
Nb_3Ge	23,2

2.7. Sıfır Direnç Özelliği

Süperiletkenliğin belirlenmesinde tercih edilen en belirgin nitelik sıfır direnç özelliği olmaktadır. Sıfır direnç vaziyeti, direncin sıcaklığa karşı ölçümüyle belirlenir. Metallerdeki direnç elektronların fononlar, safsızlıklar ve kristal hatalarından saçılmasıyla oluşur. Saf metallerin dirençleri yalnızca sıcaklığa karşı kuvvetli bağlılık belirten fononların, elektronları saçmalarından kaynaklanır. Bundan ötürü saf metallerde sıcaklık $0\,K$' e gitmekteyken direnç de sıfıra gitmektedir fakat bir metalin sürekli olarak safsızlık özelliğine sahipliği söz konusu olduğundan elektronlar sıcaklıktan bağımsız saçılacaktır ve $0\,K$' de bile direnç gösterecektir. Süperiletkenlik özelliği gösteren numunede sıcaklığın azalmasıyla direnç daimî azalmaktadır. Kritik sıcaklığa gelindiğinde direncin ansızın sıfıra gittiği görülmektedir. Süperiletken durumda, doğru akım için elektriksel direnç sıfır olmaktadır. Sözün kısası süperiletkenlik durumunda akımda kayıp olmamakta ve bundan dolayı süperiletken halkada akım uzun süre kayıp olmadan akabilir demektir.

Süperiletkenlik durumuna geçiş sıcaklığı, ΔT_c biçiminde ifade edilen sıcaklık uzaklığına sahip olmaktadır (Şekil 2.14.) ve ΔT_c, numune direncinin azalma gösterdiği andaki sıcaklık ve direncin sıfır olduğu sıcaklık arasındaki farka eşittir.

ΔT_c farkı süperiletken örneğin kalitesini ifade eder. Artan safsızlık miktarı ile büyüme gösteren ve geçiş bölgesi olarak adlandırılan bölgede, uzaklığın kısalığından dolayı örneğin saf, nitelikli, homojen ve tek kristal yapıya sahip olduğunu gösterirken, uzaklığın büyüklüğü de örneğin saf olmadığını göstermektedir. I. Tip süperiletkenlerde bu uzaklık kısa olmasına rağmen II. Tip süperiletkenlerde büyüktür.



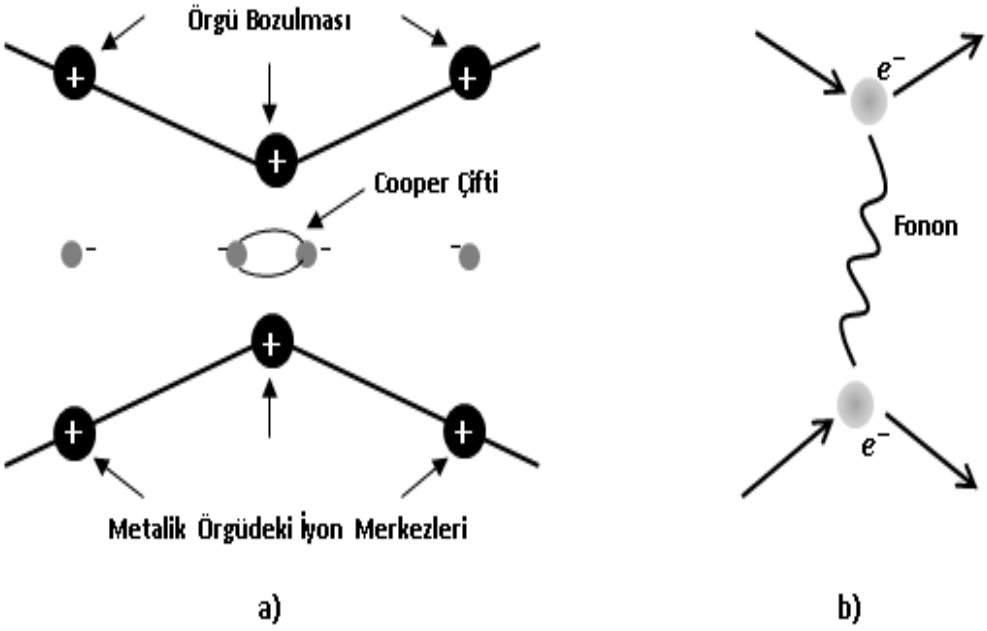
Şekil 2.14. Süperiletkenliğe geçiş sırasında kritik sıcaklığın tayin edilmesi

Direnç ve manyetik hassaslık ölçümlerinin birbirine göre daha elverişli olduğu özellikler vardır. Direnç ölçümleri basit olduğu için araştırmanlar daha çok tercih etmektedirler. Tanecikli yapıda manyetik alan tanecikler arası bağları koparabilmesinden ötürü çoğu zaman direnç ölçümleri hassaslık ölçümlerine nazaran yüksek kritik sıcaklıklar ve daha etkili geçişleri gösterir. Hassaslık ölçümleri örnek içindeki süperiletkenlik fazının oranları hakkında da fikir vermektedir. Örnek gözenekli bir yapıdaysa özdirenç ölçümlerinin tanecikleri arasındaki kusurlar ve boşlukların var olmasından ötürü istenilen biçimde olmadığı göz ardı edilemez. Homojen yapıdaki bir süperiletken örnekte her iki ölçüm benzer geçiş sıcaklık sonucunu vermektedir.

3. SÜPERİLETKENLİK İLE İLGİLİ TEORİLER

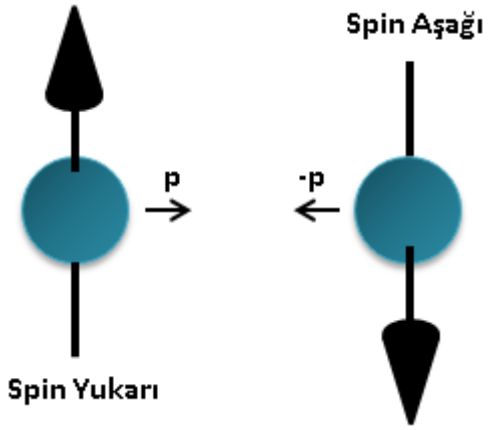
3.1. BCS Teorisi

Bardeen, Cooper, Schrieffer tarafından 1957'de sunulan bu mikroskobik teori süperiletkenlerin farklı niteliklerinin ortaya çıkmasında başarı göstermiştir. BCS teorisi, alçak sıcaklıklarda süperiletken numune içerisindeki elektronların hareketleriyle alakalıdır. BCS teorisinin amacı, arasında çekici etkileşme olan elektron çiftinin Cooper çiftleri diye tanımlanan bağlantılı sonuçlar göstermesidir. Aynı kutupların birbirlerini itmesine karşı elektronların örgü titreşimleriyle etkileşme sağlayarak birbirini çekebileceği ve elektron çifti oluşturabileceği gösterilmiş oldu. Negatif yüklü hareket halindeki elektron, pozitif yüklü iyona yaklaştığında arasındaki çekim yüzünden örgünün o noktasının büzülmesine neden olmaktadır. Elektron etrafında pozitif yük vardır. Yaklaştırılan ikinci elektron, o noktadaki büzülmeyi fark eder ve pozitif yükün çekim etkisinden dolayı oraya çekilmektedir. Böylece iki elektron birbirine "elektron-örgü-elektron" işleyişi ile yakınlaşmaya başlamıştır (Şekil 3.1.).



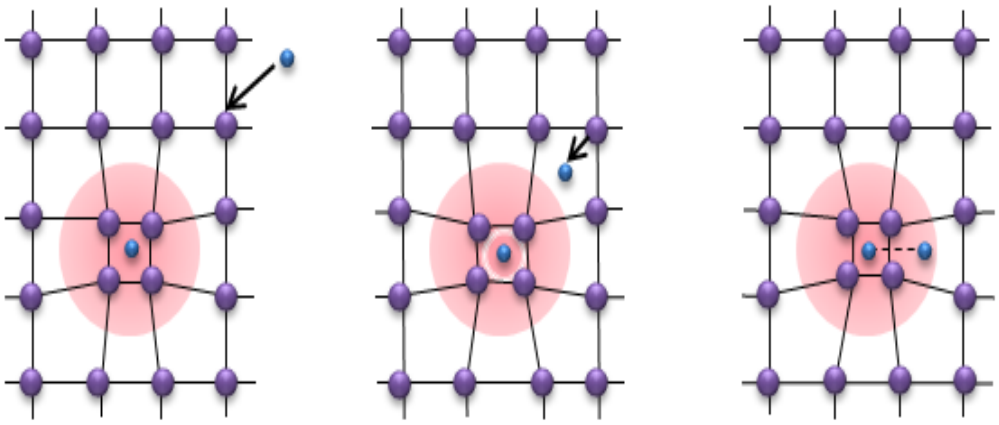
Şekil 3.1. a) İki elektronun çekici etkileşiminden dolayı örgünün bozulması, b) Karşılıklı fonon değişiminden kaynaklanan elektron-elektron etkileşimi

Elektronlar zıt momentum ve spine sahip başka elektronlarla çiftlenmiştir ve Cooper çiftleri diye isimlendirilmektedirler (Şekil 3.2.). Elektronlar zıt momentum ve spine sahipken bağlanma enerjileri en büyük değerlerini alır. Elektronlar arasındaki çekim etkileşmesi, süperiletken taban durumu, olağan üst durumundan ayrıştıran enerji aralığı oluşturmakta ve Fermi enerji düzeyi olarak belirtilmiştir [15].



Şekil 3.2. Cooper çiftinin şematik gösterimi

Örgü titreşimleri fonon adıyla bilindiğinden, sistem "fonon etkileşimli mekanizma" olarak tanımlanır. Cooper çiftleri olarak adlandırılan iki elektron Şekil 3.3.' te nasıl kenetlenmiş gösterilmektedir. İkisinin çiftlenmesi ile elektronlar süperiletken içinden daha düzgün olarak geçer.



Şekil 3.3. İki elektron arasında örgünün bozulması ile çekici etkileşimin şematik gösterimi

Cooper çiftleri fononlarla çarpışırsa, süperiletkenlik özellikleri kaybolabilmektedir. Fakat fononun enerjisinin, elektronların karşılıklı etkileşimlerini geçebilecek kapasitede gerekli enerjiyi elinde bulundurması gerekmektedir. Mutlak sıcaklığın yakınında Cooper çiftlerinin yok olmasına neden olacak enerjili fonon bulunmamaktadır, sıcaklık kritik sıcaklığa yükselmeye devam ettikçe, fononların kristal örgü içerisindeki titreşimleri artmaktadır. Kritik sıcaklığa gelindiğinde de Cooper çiftlerinin kırılması söz konusu olmaktadır. Böylece numune süperiletkenliğini kaybetmektedir.

BCS teorisi mükemmel diyamanyetik ve mükemmel iletken olan I. Tip süperiletkenlerin durumunu ifade eder. II. Tip süperiletkenlerin, düşük kritik sıcaklıktakilerin durumunu açıklar.

3.2. London Teorisi

1935 yılında Fritz ve Heinz London kardeşler tarafından yayınlanan süperiletkenlikte gözlemlenen durumları açıklamak için London teorisi, temelde Maxwell denklemini başlangıç noktası olarak almakta ve Ohm Yasasını zamana bağlı olarak ifade etmektedir. Teoriye göre, süperiletken numune içindeki n toplam elektron yoğunluğu, n_s süperelektron yoğunluğu ve n_n normal elektron yoğunluğu olmak üzere iki kısımdan oluşur:

$$n = n_s + n_n \tag{3.1}$$

Süperelektronların yoğunluğu sıcaklık ile,

$$n_s = n[1 - (T/T_c)^4] \tag{3.2}$$

ifadesine bağlı olarak değişmektedir. Kritik sıcaklığa ulaşıldığında numune, iletken hale geçeceğinden süperelektronların yoğunluğu sıfır olmaktadır. Süperiletken malzeme içinde süperelektronlar hareketleri boyunca herhangi bir dirençle karşılaşmadıkları gibi herhangi bir elektrik alan oluşturmaz ki, numune içinde $\vec{E}$ elektrik alan olmuş olsaydı elektronlar sonsuza kadar bu alanın etkisinde kalırdı.

$$m\frac{d\vec{V}_s}{dt} = e\vec{E} \tag{3.3}$$

Denklemde m elektronun kütlesini, e elektronun yükünü, $\vec{V}_s$ süperelektronların hızını ve $\vec{E}$ elektrik alanı ifade etmektedir. Süperelektronlarn oluşturduğu akım yoğunluğu;

$$\vec{J}_s = n_s e\,\vec{V}_s \tag{3.4}$$

olarak gösterilir. Bu ifade 3.3' de yerine yazılırsa,

$$\vec{E} = \frac{d}{dt}\left(\vec{J}_s \frac{m}{n_s e^2}\right) \quad \text{(Birinci London Denklemi)} \tag{3.5}$$

ifadesi elde edilir. Denge durumunda akım yoğunluğunun sabit kaldığı varsayılırsa, süperiletken numune içinde elektrik alan sıfır olur. Bu teori, süper akımların süperiletken numuneler içinde elektrik alan oluşturmadığını gösterir ve süper akımların manyetik alanla bağıntısını ifade eder. Denklem 3.5' teki eşitliğin her iki taraf $\vec{\nabla}$ ile vektörel olarak çarpılırsa;

$$\vec{\nabla} x \frac{d\vec{J}}{dt} = \frac{n_s e^2}{m_s}\vec{\nabla} x \vec{E} \tag{3.6}$$

sonucu elde edilir. Maxwell denkleminin üçüncüsü (Faraday Kanunu),

$$\vec{\nabla} x \vec{E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \tag{3.7}$$

eşitliği Denklem 3.6' da yerine yazılırsa,

$$\frac{\partial}{\partial t}\left[\vec{\nabla} x \vec{J} + \frac{n_s e^2}{m_s c}\vec{B}\right] = 0 \tag{3.8}$$

Elde edilen bu eşitlikte parantez içindeki ifade sıfıra eşitlenirse, İkinci London denklemi elde edilir:

$$\vec{\nabla} x \vec{j} = -\frac{n_s e^2}{m_s c}\vec{B}$$ (İkinci London Denklemi) (3.9)

London teorisi, olağan durumlar ve süperiletken durumlar arasındaki sınırdaki ara yüzeyin enerjisini pozitif yönden açıklamakta fakat negatifliğini açıklayamamaktadır. Yani I. Tip süperiletkenlerin durumu açıklanır iken, II. Tip süperiletkenlerin durumu açıklanamamaktadır.

3.3. Ginzburg-Landau Teorisi

1950 yılında Ginzburg-Landau Teorisi, London Teorisi' ne karşı olarak değerlendirilmiştir. İlk defa süperiletkenler için kuantum mekaniksel yaklaşım kullanılmış ve ikinci sınıf süperiletkenlerin varlığı ortaya çıkmıştır. Ginzburg-Landau Teorisi, bütün süperiletken elektronları tek bir uzaysal koordinata bağlı olan makroskobik dalga fonksiyonuyla ifade etmektedir. Bundan dolayı tüm süperelektronların uyumlu olduğunu farz etmiştir. Kuantum mekaniğinde, süperiletkenlik durumundaki tek elektron $\psi_{(r)}$ dalga fonksiyonu ile ifade edilir. I. Ginzburg-Landau eşitliği;

$$a\psi + b\psi\,|\psi|^2 \frac{1}{4m}\left(i\hbar\nabla + \frac{2e}{c}A\right)^2 \psi = 0$$ (3.10)

ψ için yazılmış bir Schrödinger dalga denklemi gibidir.

$$\left(i\hbar\nabla\,\psi + \frac{2e}{c}A\psi\right) n = 0$$ (3.11)

Gibbs Serbest Enerjisinin minimize edilmesiyle, süper akım yoğunluğu için şu denklem elde edilmektedir:

$$J_{s(\vec{r})} = -\left(\frac{iq\hbar}{2m}\right)\left(\psi^*\,\vec{\nabla}\,\psi - \psi\,\overrightarrow{\nabla}\psi^*\right) - (q^2/mc\;\psi^*\psi\;\vec{A})$$ (3.12)

Bu eşitlikte $\vec{A}$ vektör potansiyeli için, II. Ginzburg-Landau eşitliğidir. I. GL eşitliğinde $\vec{A} = 0$ ve $\beta|\psi|^2 \ll \alpha$ olarak onaylanırsa;

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} = \alpha\psi \tag{3.13}$$

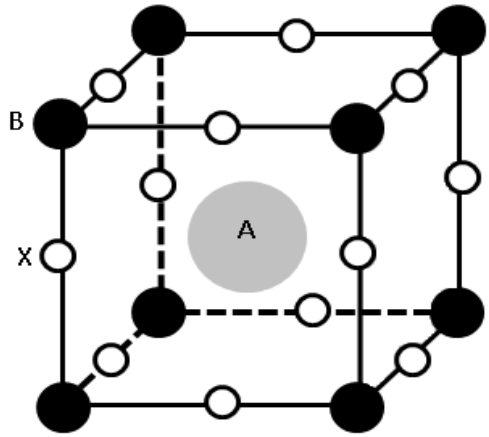
denklemi elde edilmektedir ve bu denklemin çözümü; $\exp(ix\sqrt{\hbar^2/2m\alpha})$' dır. Parantez içerisindeki ifade koherens (eş uyum) uzunluğu (ξ) olarak ifade edilir. London sızma derinliğinin koherens uzunluğuna oranı Ginzburg-Landau parametresini (κ) vermektedir.

$$\kappa = \frac{\lambda}{\xi} = \left(\frac{mc}{q\hbar}.\frac{\beta}{2\pi}\right)^{1/2} \tag{3.14}$$

I. Tip süperiletkenlerde $\xi > \lambda$ durumu koherens uzunluğu sızma derinliğinden büyüktür demektir. II. Tip süperiletkenlerde ise $\lambda > \xi$ durumu sızma derinliği koherens uzunluğundan büyüktür demektir. II. Tip süperiletkenlerde girdaplı hal oluşmaktadır. Vortex hali, II. Tip süperiletkenlerin H_{c1}' den H_{c2}' ye sınırlandırılan bölge süresince olağan ve süperiletkenlik bölgelerinden oluşan karışık duruma denmektedir. GL teorisi, kritik sıcaklık yakınında mesela $(T - T_c) \ll T_c$ olduğu durumlarda geçerli olmaktadır. GL teorisi olağan durum ile süperiletkenlik durumu arasında oluşan ikinci dereceden faz geçişlerine elverişli kuram olmakta ve T_c' ye yakın sıcaklıkta geçerliliğini kaybetmektedir.

4. SÜPERİLETKEN SİSTEMLER

Yüksek sıcaklık süperiletken bileşiklerin hepsi CuO içerikli perovskit yapılara sahip olmaktadır. Oksijen atomları; zincirler içerisinde, metal-oksit düzlemlerinde ve bakır-oksit düzlemlerinde olmak üzere 3 türlü biçimde düzenlenmektedir. $Cu-O$ düzlemlerinin üst üste sıralanmasıyla yüksek sıcaklık süperiletkenleri oluşmaktadır. Bir perovskit yapı ABX_3 yapısındadır. A ve B atomları metal katyonlar (pozitif yüklü), X atomları ise anyonlardır (negatif yüklü). A atomu B atomundan daha büyük ve ağırdır. Küpün merkezinde bulunmakta ve küçük olan B metal katyonları küpün 8 köşesinde dizilmiştir. X anyonları ise, 12 kenarın orta noktalarında bulunmaktadır. A atomu yerine 20 element, B atomu yerine 50 element bulunmuş ve X atomları genellikle oksijen atomlarını temsil etmektedir.

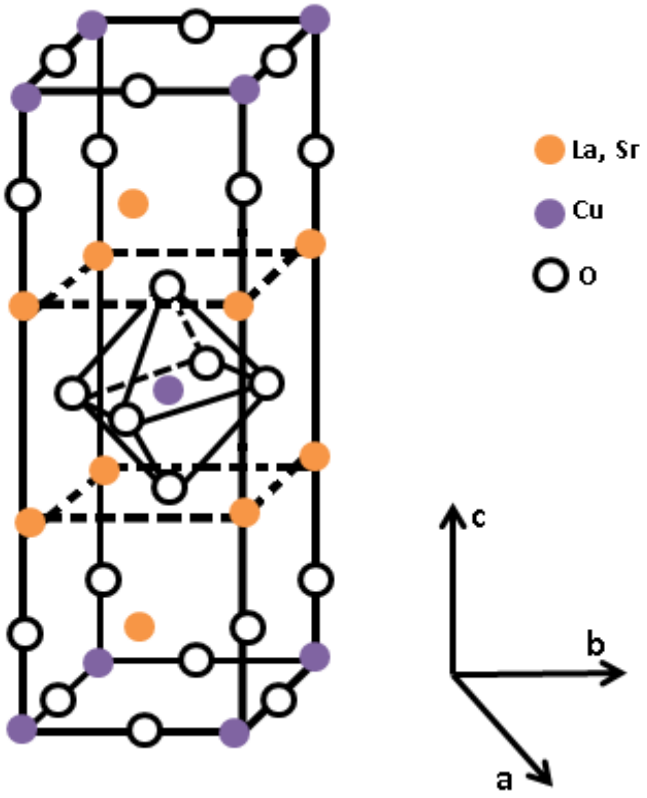


Şekil 4.1. Perovskit yapının şematik gösterimi

4.1. $LaSrCuO$ ($LSCO$) Sistemi

$LaSrCuO$ ($LSCO$) süperiletken sistemi oksit bazlı süperiletkenler içerisindeki mekanik olarak en sertidir. Tek kristal yapıda kolay olarak elde edilebilir ve süperiletken faz geçiş sıcaklığı $(T_c)\sim 30\,K$ civarındadır. $La_{2-x}Sr_xCuO_{4-y}$, X konumlarında oksijen katyonları, B konumlarında bakır anyonları ve A konumlarında ise La, Sr ya da Ba katyonları bulunan bir ABX_3 perovskit yapıdadır. Her bir birim hücresinde, c-doğrultusuna dik iki bakır-oksit düzlemi yer alır. Bu bakır-oksit düzlemler güçlü antiferromanyetik özelliklere sahiptir.

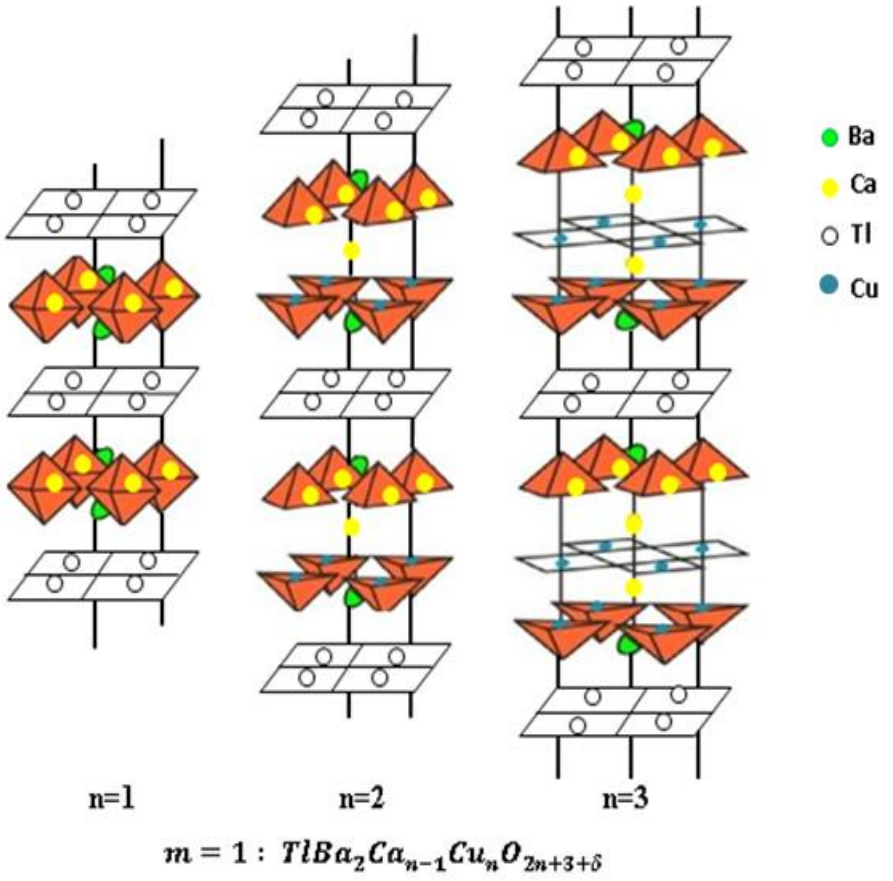
$LSCO$ malzemenin kristal yapısı düzlemsel yapıdadır ve tetragonal simetridir. $LaSrCuO$ sisteminde süperiletken durumunda yük taşıyıcıları hollerdir [22]. $LaSrCuO$ sistemi için sızma derinliği değerleri $\lambda_{ab} = 800$ Å, $\lambda_c = 4000$ Å ve eş uyum uzunluğu değerleri $\xi_{ab} = 40$ Å, $\xi_c = 7$ Å' dur. $LaSrCuO$ sisteminin hücre parametreleri $a = b = 5{,}35$ Å ve $c = 13{,}5$ Å olarak ifade edilmiştir [23].



Şekil 4.2. $LSCO$ bileşiğinin kristal yapısı

4.2. $TlBaCaCuO$ ($TBCCO$) Sistemi

1988 yılında ilk olarak Sheng ve Hermann tarafından $Tl - Ba - Ca - Cu - O$ süperiletken ailesi keşfedilmiştir [24]. $TBCCO$ sisteminin genel formülü $Tl_mBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+m+2}$' dir ve tetragonal simetriye sahiptir. Bu sistemde Ca içermeyen $Tl_2Ba_2Cu_3O_{8+x}$ ve $TlBaCu_3O_{5,5+x}$ bileşikleri 80 K altında süperiletken davranış gösterir. Ayrıca bu yapıya Ca eklendiğinde 100 K' in üzerinde süperiletken olduğu da keşfedilmiştir. Daha sonra $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$ bileşiği için hazırlama koşulları değiştirildiğinde ise 125 K' de T_C' ye sahip bir süperiletken malzeme elde edilmiştir [24, 25, 26].



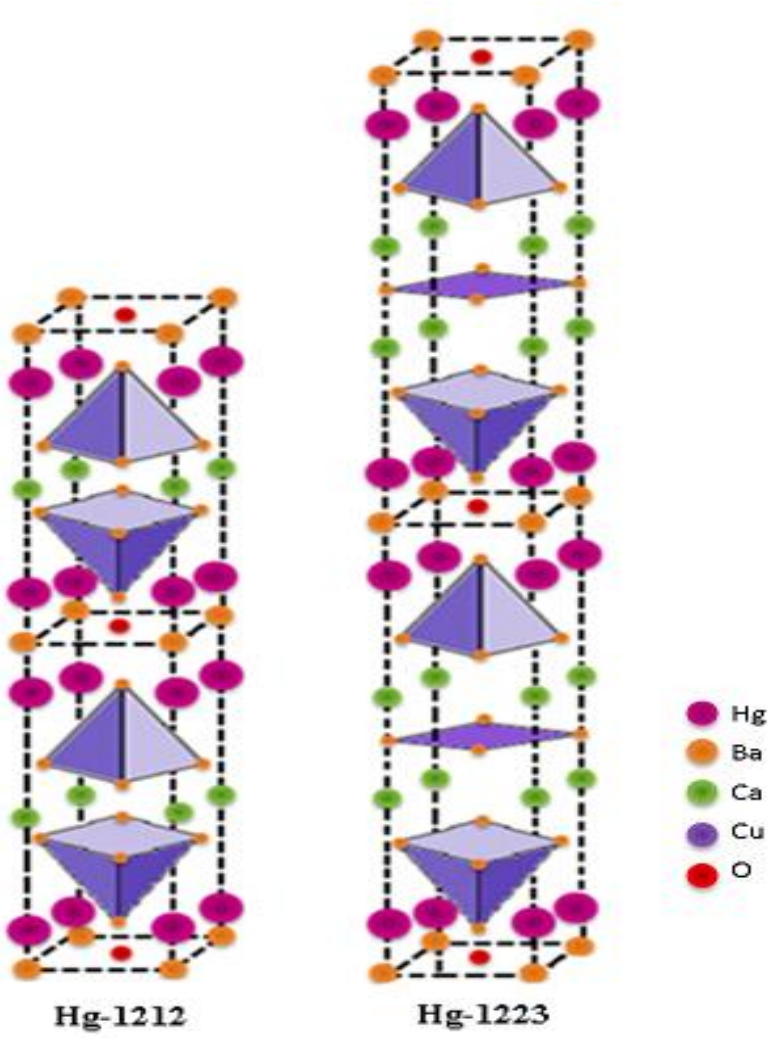
Şekil 4.3. $TlBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+3}$ $(n = 1 - 2 - 3)$ sisteminin kristal yapıları

4.3. $HgBaCaCuO$ ($HBCCO$) Sistemi

1993 yılında S.N. Putilin ve arkadaşları tarafından cıva bazlı HT_c süperiletkeni keşfedilmiştir [27]. Genel formülü $HgBa_2Ca_nCu_{n+1}O_{2n+4}$' tür. $n = 0, 1, 2$ için $Hg-1201$, $Hg-1212$ ve $Hg-1223$ olarak ifade edilir. Bu üç sistem de tetragonal birim hücreye sahiptir. Örgü parametreleri tüm fazlar için $a = b = 3{,}86$ Å ve c parametresi ise sırasıyla $n = 0, 1$ ve 2 için sırasıyla 9,5 Å , 12,6 Å ve 15,7 Å değerleri olarak ifade edilmiştir.

$HgBaCaCuO$ süperiletken sisteminde basıncın büyük etkisi vardır ve basınç arttıkça kritik geçiş sıcaklığı da artmaktadır. Hg bazlı sistemin basınç altında geçiş sıcaklığı 134 K ve 300 GPa basınç altında 164 K' dir [28, 29].

Kristal yapısı $BSCCO$' ya benzer ve tetragonal bir simetri yapısı vardır. Cıvanın çabuk buharlaşması ve toksik özellikte olmasından dolayı bu malzemenin üretimi zordur.

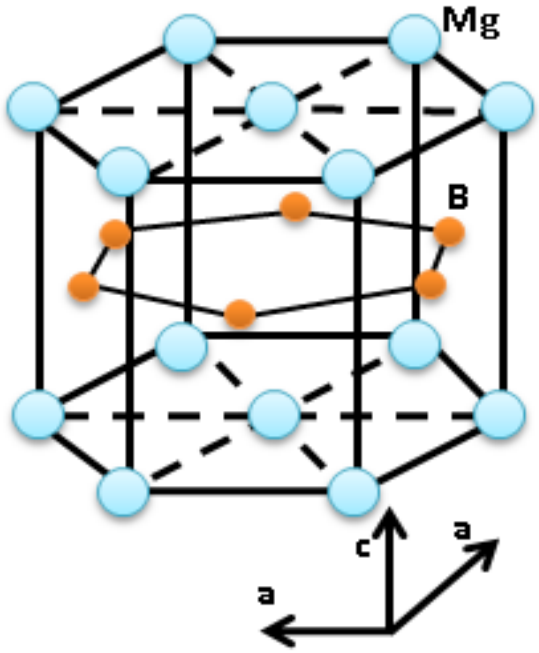


Şekil 4.4. $Hg-1212$ ve $Hg-1223$ sisteminin kristal yapısı

4.4. MgB_2 Sistemi

1950' li yıllarda bileşik olarak elde edilen MgB_2' nin süperiletken özelliği 2001 yılında Akimitsu ve ekibi tarafından keşfedilmiştir. Bu tarihten itibaren bor içeren bileşiklerin süperiletkenliği üzerine bir sürü çalışmalar başlamıştır ve tüm özellikleri ortaya konmuştur. MgB_2 süperiletkeni, metaller ve alaşımlar içinde en yüksek kritik sıcaklığa sahip ve eş uyum uzunluğu geniş bir malzemedir. Diğer malzemelere oranla da ucuzdur. Basit kristal bir yapısı vardır.

MgB_2 bileşiği, basit hekzagonal yapıda olan bir bileşiktir ve art arda gelen Mg atomlarının hekzagonal katmanları ile B atomlarının hekzagonal düzlem katmanlarından oluşmaktadır. Birim hücre parametreleri $a = 3{,}086$ Å, $c = 3{,}524$ Å' dur.



Şekil 4.5. MgB_2' nin kristal yapısı

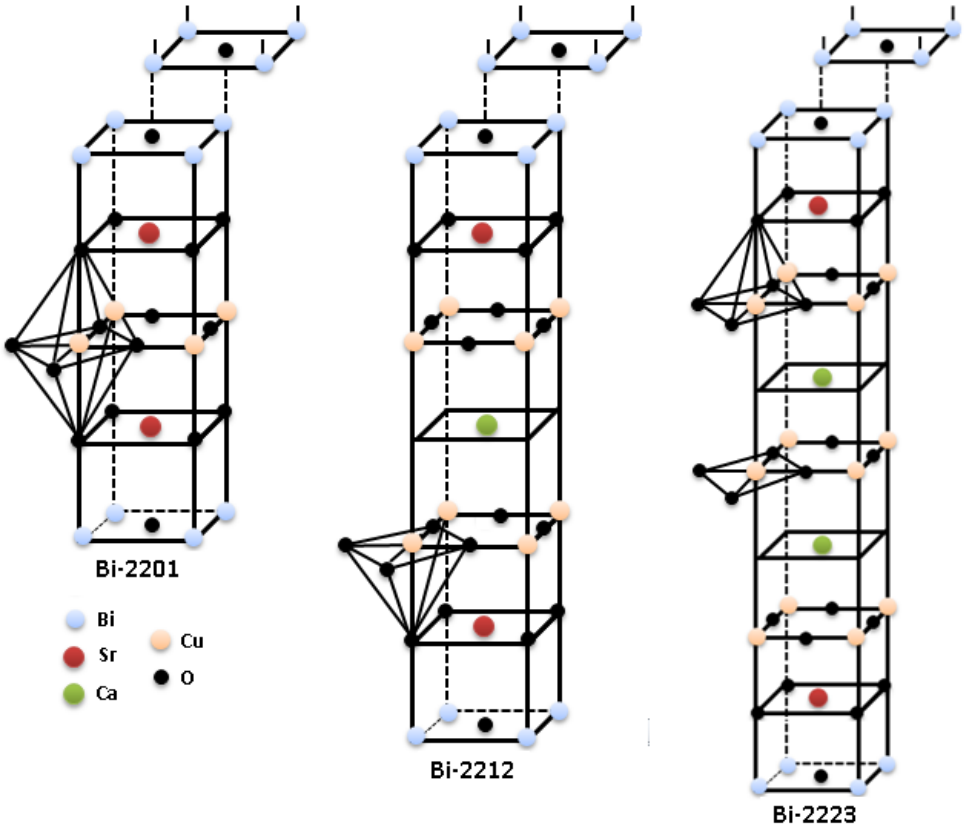
4.5. $BiSrCaCuO$ ($BSCCO$) Sistemi

1987 yılında Mitchell ve arkadaşları tarafından $BiSrCaCuO$ süperiletken sistemi keşfedilmiştir. Daha sonra Maeda ve arkadaşları bu sisteme kalsiyum (Ca) ekleyerek kritik geçiş sıcaklığını $110\,K$ bulmuşlar [11]. Genel olarak $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+y}$ şeklinde ifade edilmektedir. Burada n, CuO_2 düzlemlerinin sayısını göstermekte ve $n = 1, 2, 3$ için üç farklı faza sahiptir. CuO_2 düzlemlerinin sayısının artması demek kritik sıcaklık değerinin de artış göstermesi demektir. $BSCCO$ sistemi ortorombik ya da tetragonal yapıya sahiptir.

$n = 1$ fazı (Bi_2SrCuO_{8+y}) bu sistemin düşük sıcaklık fazıdır ve kritik geçiş sıcaklığı $20\,K$' dir. Genelde tetragonal bir yapıya sahiptir fakat ortorombik yapı da gösterebilmektedir. Hücre parametreleri $a = b = 5{,}39$ Å, $c = 24{,}4$ Å' dur [30].

$n = 2$ fazının $(Bi_2Sr_2CaCu_2O_6)$ kritik geçiş sıcaklığı $85\,K$' dir. Ortorombik ve tetragonal olmak üzere iki çeşit yapı gösterir. Ortorombik yapının hücre parametreleri $a = 5{,}39$ Å, $b = 5{,}41$ Å, $c = 30{,}8$ Å ve tetragonal yapının hücre parametreleri $a = b = 5{,}4$ Å, $c = 30{,}6$ Å' dur [25].

$n = 3$ fazının $(Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+y})$ kritik geçiş sıcaklığı $\sim 110\,K$' dir ve Bi-bazlı süperiletken sisteminin en yüksek geçiş sıcaklığıdır. Tetragonal simetriye sahiptir. Hücre parametreleri $a = b = 5{,}4$ Å ve $c = 37{,}1$ Å' dur [31].



Şekil 4.6. $Bi-2201$, $Bi-2212$, $Bi-2223$ fazlarının kristal yapıları

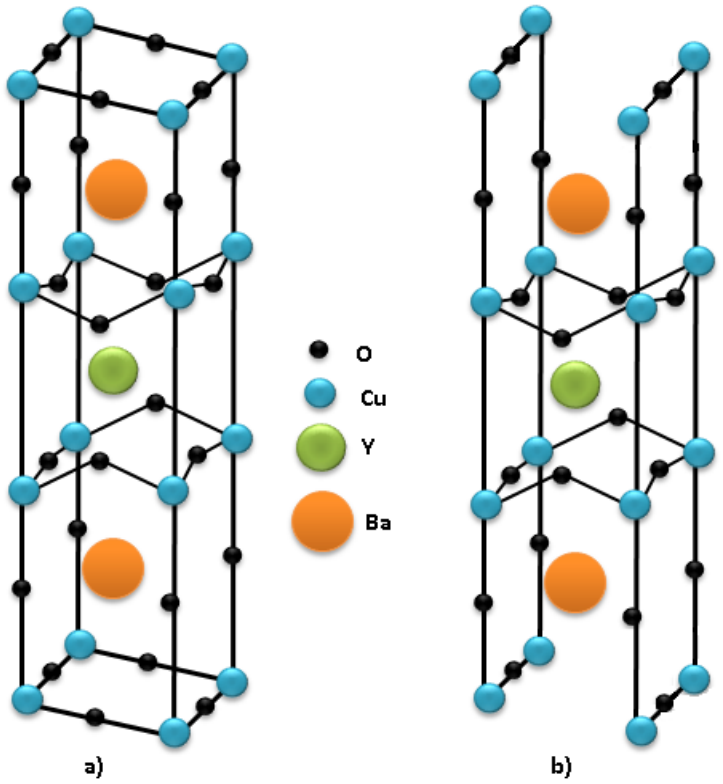
4.6. $YBaCuO$ $(YBCO)$ Sistemi

1987 yılında Wu tarafından bulunan $YBaCuO$ $(YBCO)$ sisteminin kritik geçiş sıcaklığı $92\,K$' dir [32]. Bu sıcaklık değeri ile sıvı azot sıcaklığının $77\,K$ üzerine çıkılmış olması teknolojik uygulamalar açısından çok önemli olmuştur. $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ $(YBCO)$ kimyasal formülündeki metal atomlarının sayısından $Y-123$ süperiletkeni olarak da ifade edilmektedir.

Her $YBCO$ birim hücresi yitriyum atomlarının bir düzlemiyle ayrılmıştır ve 2 adet BaO düzlemi arasında kalmış 2 adet CuO_2 düzlemine sahiptir. $YBCO$ sisteminde, yapısındaki oksijen miktarına göre ve ısıl işlem sıcaklığına bağlı olarak sistemin kristal yapısı ve iletkenlik özellikleri farklılık gösterir. Yapısal olarak oksijen miktarına aşırı duyarlıdır denilebilir. $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ bileşiğindeki "δ" sembolü, oksijen eksikliğini gösterir. $0 \leq \delta \leq 0{,}5$ için sistem ortorombik simetri ve süperiletken özellik göstermektedir. $0{,}5 \leq \delta \leq 1$ için sistem ortorombik fazdan tetragonal simetriye geçerek süperiletkenlik özelliğini kaybetmiştir. Tetragonal simetriye $(a = b \neq c)$ sahip $YBa_2Cu_3O_6$ sisteminin örgü sabitleri $a = b = 3{,}85$ Å ve $c = 11{,}83$ Å' dur. Ortorombik simetriye $(a \neq b \neq c)$ sahip $YBa_2Cu_3O_{6,95}$ sisteminin örgü sabitleri $a = 3{,}82$ Å, $b = 3{,}89$ Å ve $c = 11{,}7$ Å' dur [16, 33, 27]. Sızma derinliği $\lambda_{ab} = 300$ Å ve $\lambda_c = 5000$ Å değerlerindedir. Sızma derinliği değerleri $\xi_{ab} = 30$ Å ve $\xi_c = 4$ Å' dur.

$YBCO$ sisteminde oksijen miktarının kritik sıcaklığa bağlı olarak değişimi ele alındığında, artan δ değerine karşılık iki noktada $\delta \approx 6{,}6$ ve $6{,}8 < \delta \leq 7{,}0$ civarında kritik sıcaklığın artışında, bir yavaşlama olduğu gözlenmiştir. Bunun nedeni, zincir içindeki oksijenin geçiş süresinden kaynaklanmaktadır. Bu süreler sırasıyla $\sim 60\ K$ ve $\sim 90\ K$ sıcaklık değerlerine denk gelir.

$YBCO$ malzemeleriyle çalışmalarda dikkat edilmesi gereken en önemli kurallardan biri de onları nemli havadan ve sudan korumaktır. Bunun nedeni, $YBCO$' nun su ile etkileşime girerek Y_2BaCuO_5 süperiletken olmayan bir faza dönüşmesidir. Bu nedenle çözünmeyi önlemek için malzemeler mümkün olduğunca kuru ortamda muhafaza edilmelidir.



Şekil 4.7. $YBCO$ süperiletken sisteminin (a) Ortorombik, (b) Tetragonal kristal yapısının gösterimi

$YBCO$ süperiletken sisteminin keşfinden bugüne kadar süperiletkenlik özelliklerinin daha iyi olması yönünde birçok katkılama ve yer değiştirme işlemleri yapılmıştır. $YBCO$' daki hole miktarı bu katkılama işlemleriyle kontrol edilebilmektedir. Valans elektronları, iyonik yarıçaplar ve katkılama yapılan bölge katkılama sonuçlarını etkileyen etkenlerden birkaçıdır. $YBCO$ süperiletkenine farklı atom katkılamaları yapılırken katkılanan malzemenin oksijen içeriği dikkate alınmalıdır çünkü $YBCO$' da oksijen miktarı kritik sıcaklığı belirlemektedir.

Bu zamana kadar yapılan araştırmalar nadir toprak elementlerinin (lantanitler) $(Nd, Sm, Eu, Gd, Ho, Er, Lu)$ yapıya ait Y^{3+} iyonu ile yer değiştirmesi sonucunda kritik geçiş sıcaklığında çok da önemli bir değişiklik olmadığını göstermektedir [34, 35, 36, 37, 38, 39].

5. BUGÜN ve YARIN SÜPERİLETKENLİK

İnsanoğlunun yaşayabileceği sıcaklıklarda, bilinen teknolojik uygulamalarda kullanılabilecek durumları olan süperiletken malzeme henüz keşfedilmemiştir. Böyle bir süperiletken malzeme keşfedildiğinde tarihin en önemli enerji tasarrufu sorunu çözümlenecektir. Bu tasarruf, önceleri yararlanılmayan enerjilerin son kullanım noktasına gelmesiyle elde edilebilecek tutum değildir, mesela cisimlerin hareketi esnasında, sürtünmeden kaynaklanan enerji kayıplarından büyük miktarda kurtulması demektir.

Süperiletkenlik özelliği gösteren örneklerde, görülen manyetik itme kuvveti (Meissner Etkisi), Batı ülkelerinde halk arasında "uçan trenler" diyerek bilinen, manyetik yastık üstünde kayan MAGLEV trenlerinin yapılması fikrinin oluşmasına neden olmuştur. MAGLEV trenleri üzerinde yapılan araştırmalarda başta Japonya ve Almanya olmak üzere, bugüne kadar $500\ km/h$ hıza ulaşılmıştır ve hemen hemen yaklaşık olarak jet uçağının uçuş hızına yakın olmaktadır.

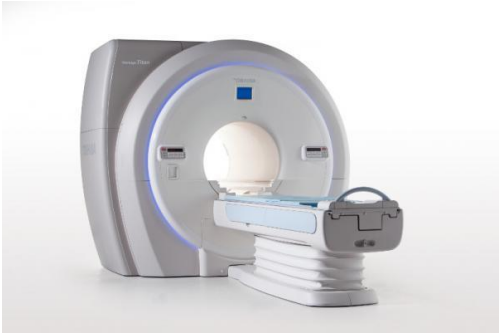


Şekil 5.1. Hızlı tren resmi

Japonya' da gelişimi ilerleyen MAGLEV trenleri, geliştirilen ray üstündede, aracın her iki ucundaki süper soğutmalı süperiletken mıknatıslar aracılığıyla yükseltiliyor ve trenin hareket ettiği esnada raydaki iletkenlere gönderilen elektrik akımıyla itme başlatılıyor. Tren $100\ km/h$ hızı aştığı esnada tekerlekler içeriye doğru katlanıp ray üstünde havalanmaya başlıyor. Yani tren sürtünmesiz bir ortamda rayın üstünde uçuş gösteriyor. MAGLEV trenini istendiği zaman durdurmak için akım yönünün tersine çevrilip, ileri doğru hızla giden aracın kütlesi zıt yönde itmeyle durduruluyor, bu durum örneğin uçaklarda piste inişten sonra kullanılan motor freni gibi olmaktadır.

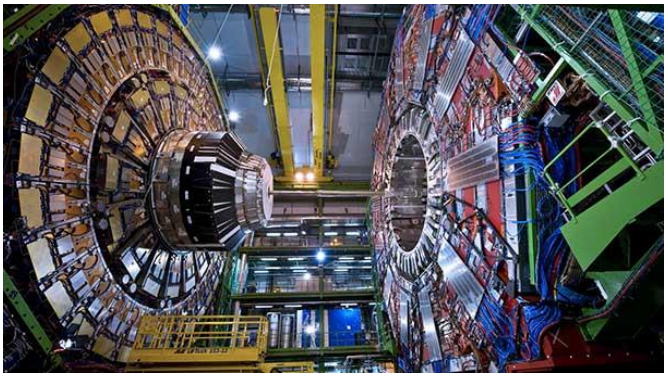
Süperiletken maddelerin önemli özelliklerinden birisi de mükemmel diyamanyetik madde özelliğinde varlık kazanmalarıdır. 1933 yılında Meissner ve Ochsenfeld, metallerin süperiletkenliğe geçtikten sonra içerisinden manyetik akım geçişlerine müsaade etmediğini keşfettiler. Yani kritik sıcaklığın altında soğutulmuş süperiletken örnek kuvvetli bir mıknatısa yakınlaştırıldığında, süperiletken örnek havada kalacak ve bu niteliğe süperiletken metallerin "levitasyon" niteliği denir.

Süperiletkenler sayesinde yüksek manyetik akım yoğunluğu elde edildiğinden halk arasında "emar" olarak bilinen "manyetik rezonans (MR)" görüntüleme cihazlarının gelişmesi sağlanmış ve tıpta teşhis alanında dahi kullanılmaktadır.



Şekil 5.2. MR cihazı resmi

Parçacık fiziği işlemlerinde yararlanılan parçacık hızlandırıcılarında ışık hızına yakın hızlarda hareketli atom altı parçacıklarının merkezde tutulabilmesi için gerekli olan kuvvetli mıknatıslar sadece süperiletken örneklerle sağlanabilmektedir. Mıknatısların süperiletkenlerden yapılmasıyla ileri seviyede deneyler yapılabilmektedir.



Şekil 5.3. Cern çalışmalarında kullanılan sistemlerden biri olan parçacık hızlandırıcı

Genelde tüm elektronik devrelerde, özellikle de entegre devrelerin ara bağlantılarında yarar sağlayan iletkenlerin dirençlerinden kaynaklanan meseleler ciddi birer maliyetin göstergesidir. Meselelerin süperiletkenlerin kullanılmasıyla giderilebilir düşüncesi vardır.

Elektrik iletebilen, ilk plastiği geliştiren Bell Laboratuvarı mühendislerinin çalışmaları yeni süperiletken keşfini ortaya koymuştur. Bell Laboratuvarları' nda gerçekleşen çalışmalar, bağımsız uzmanlar tarafından hayrete düşürücü gelişme olarak ifade edildi. Süperiletken özellikte plastik Bell Laboratuvarları' nda Bertram Batlogg ve grubu aracılığıyla keşfedildi. Plastiğin süperiletkenlik niteliğini yalnızca $(-455\,℉)$ veya $\sim(-270\,℃)$' ye soğutulduğu zaman kazandığını gösteren birtakım araştırmacılar, plastiğin kullanımının uzak bir ihtimal olduğunu söylediler.

Bell Laboratuvarları' ndaki deneyde araştırmanlar, politiopen (polythiophene) adını verdikleri plastik kullanmışlardır ve polimer içeren çözeltiler hazırlanarak alüminyum oksit ve altından yapılan tabakanın üzerine ince bir film katmanı şeklinde püskürtülmüştür. Metal ve plastikten oluşan tabakalardan oluşan elektrik alan hiç mi hiç bozulmaya uğramadan elektronları çekmiştir.



Şekil 5.4. Süperiletken plastik kullanılarak yapılan devre elemanı

Josepshon eklemleri içeren süperiletken halkalardan oluşan kuantum girişim cihazı (Superconducting Quantum Interference Device, SQUID) tıpta, jeolojide, meteorolojide vb. teknolojik uygulama alanlarına sahip olup, SQUID' ler insan beyni, dünya gibi çok küçük manyetik alanların ölçümlerinde kullanılan en hassas cihazlardır.

6. LİTERATÜR TARAMASI

Süperiletken sistemler keşfedildiği zamandan beri her bir süperiletken sisteme katkılama veya ekleme yapılarak malzemelerin süperiletkenlik özellikleri ilerletilmeye çalışılmış ve $YBCO$' ya alkali toprak metalleri ve $3d$ geçiş metalleri sırasıyla Y, Ba, Cu yerine katkılanmasıyla bu katkılamanın sistem üzerindeki etkisi incelenmeye devam etmiştir. Gereğinden fazla bir katkı söz konusu olduğunda kristal yapının bozulması gözlenmiştir. Numuneye yapılan katkının cinsi ve niceliğine göre malzemenin simetri grubu da değişmektedir. Numunedeki katkı maddesi de kristal büyüme yönünü etkilemektedir.

M. T. Gonzalez vd. [40], $YBCO$' ya Zn eklendiğinde (Zn^{2+}), T_c değerinin azaldığı ve alçak Zn katkılamalarında, J_c değerinde artış gözlemlemişlerdir. Zn miktarı büyüdükçe J_c değerinde azalma olduğu bulunmuştur.

Çelik 2006 [41], $YBCO$ numuneleri elde etme işlemlerinin birçoğu oksijence az ortamda yapılmaktadır ve yapısı tetragonal olarak belirlenir. Ortorombik süperiletken fazı elde etmek için numunelere oksijen verilmeli ve en uygun oksijen içeriğine sahip malzemeler elde etmek için numunenin kriterlerine bağlı zaman zarfında $400\,℃ - 550℃$ sıcaklıkta oksijen ortamında ısıtılması gerekmektedir.

Bilgeç 2004 [42], $YBCO$' ya yapılan katkı çalışmalarının 2 nedeni var: Birincisi malzemelerin süperiletkenlik niteliklerini değiştirme ve muhtemel süperiletkenlik düzeneği ile alakalı daha çok bilgi toplama, ikincisi malzemelerin yoğunluk, tanecik yapısı ve kırılganlık gibi fiziksel niteliklerini geliştirebilme. $YBCO - 123$ bileşiğinin anyonik ve katyonik katkılamaya elverişli olduğu yapılan araştırmalar esnasında ispatlanmıştır.

U. Kölemen vd. [43], Zn katkılamasının malzemenin sertliği üzerine etkilerini incelemişlerdir. Malzemenin $40\,K$' deki sertliğinin oda sıcaklığındakine göre 2 kat artış gösterdiği ve $\%\,1$ oranındaki Zn katkısından dolayı $YBCO$' nun sertliğinin arttığı gözlemlenmiştir.

Skakle 1998 [44], itriyum içerikli ($YBCO$) süperiletkeni, diğer talyum içerikli ($TBCCO$), bizmut içerikli ($BSCCO$) ve cıva içerikli ($HBCCO$) süperiletkenlerle mukayese edildiğinde düşük T_c değerlerine sahip oldukları gözlenmiştir. Fakat kullanılan elementlerin kararlı olması, yapısında toksin elementler barındırmaması bulk olarak sentezlenmesi sebeplerinden ötürü katkılama çalışmalarında çok tercih edilmesine yol açmıştır.

E. Gaganidze ve J. Halbritter [45], $YBCO$' ya Ca katkılaması yapan birçok gruptan biridir. Ca' un, Y yerine katılması sonucu bir yük geçişi olmakta ve süperiletkenlik özelliklerinin bozulduğu gözlenmektedir.

D. Seron vd. [46], $YBCO$' da, Ca' u Y' un yerine katkılamalarıyla elde ettikleri $YBCO$ ince filmleri üzerinde yapılan çalışmalarında taşıyıcı sayısının arttığı ve bunun sonucunda da J_c değerinin yükseldiğini gözlemlemişlerdir.

C. H. Cheng vd. [47], $YBCO$ içine Fe ve Ca' un ayrı ayrı katkılanması incelendiğinde her iki elementin katkısı ile katkılanmış malzemelerin T_c değerleri birbirine çok yakın çıkmıştır ve katkı miktarına bağlı olarak T_c değerleri $60-80\,K$ arasında değişmektedir.

H. S. Obhi ve E. K. H. Salje [48], $YBCO$ sisteminde Cu yerine Fe, Co ve Zn katkılamalarının süperiletken özelliklere olan etkileri üzerinde çalışmışlardır. Zn katkılandığında numunenin direncinin keskin bir şekilde düştüğünü, Fe ve Co katkılandığında bu düşmenin yavaş olduğu gözlemlenmiştir. Fe ve Co katkılanmasıyla yapıdaki düzensizlik artmış, Zn katkılanmasında bu düzensizlik görülmemiştir. Katkı miktarı arttıkça T_c değerinin azaldığı sonucuna varılmıştır.

K. Tachikawa vd. [49], $YBCO$ sisteminde Ba yerine Ag katkılanması ile J_c değerinin artmış olduğunu ve T_c sıcaklıklarının $50-60\,K$' e kadar düştüğünü gözlemlemişlerdir.

G. Yong Sung ve J. Dae Suh [50], $YBCO$ sisteminde Cu yerine Co kullanarak elde ettikleri ince filmlerde, $T_{c(0)}$ değerinin $53\,K$ olduğunu tespit etmişlerdir.

G. Zheng ve J. Zhang [51], $YBCO$ sisteminde Cu yerine Sn katkılandığında $T_{c(0)}$ değerinin $89{,}5\,K$' den büyük olduğunu bulmuşlardır. SEM resimlerinden düzenli mikroyapıya sahip olduğu ve katkı miktarı $0{,}2$ olduğunda $T_{c(0)}$ değerinin $94\,K$ olduğu gösterilmiştir.

J. A. Bhalodia vd. [52], $YBCO$ sisteminde Cu yerine Mo katkılamasıyla serbest taşıyıcı yoğunluğunda bir azalma olduğunu bulmuşlardır. Bakır oksit (CuO_2) düzlemi ise bozulmaya uğramış ve Mo iyonlarının süperiletkenliği etkili bir şekilde bastırdığı görülmüştür.

S. Elizabeth vd. [53], $YBCO$ O sisteminde Cu yerine Co katkılayarak yapıdaki değişimi incelemişler ve $x < 0{,}5$ seviyesine kadar olan Co katkılanması ile T_c değerinin arttığı gözlemlenirken, bu katkılama miktarından sonra T_c değerinde düşme olduğu belirlenmiştir. $x \geq 0{,}5$ olunca kristal simetride ortorombikten tetragonal sisteme bir dönüşüm gözlemlenmiş ve bununla birlikte artık malzemenin süperiletken olmadığı tespit edilmiştir. Ayrıca katkılamayla birlikte oksijen miktarının etkisi de incelenmiş ve yüksek oksijen basıncı altında T_c değerinin arttığı görülmüştür.

7. ANALİZLERDE KULLANILAN CİHAZLAR

7. 1. X-Işını Difraksiyonu (XRD)

X-ışını difraksiyon spektroskopisi adından anlaşıldığı gibi, X-ışını denilen ultraviyole ışınından çok kuvvetlidir ama gama ışınından daha düşük enerjili ışın kullanılarak yapılan analizleri içermektedir.

X-ışını difraksiyon yöntemi, her kristal fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak X-ışınlarını karakteristik bir düzen içerisinde kırması temeline dayanmaktadır. Her kristal faz için bu kırınım desenleri parmak izi gibidir ve o kristali tanımlamaktadır. X-ışını difraksiyon yöntemi, analiz esnasında numuneye zarar vermez, az da olsa malzemenin analizini sağlamaktadır. X-ışını difraksiyon cihazıyla kristal malzemelerin, kayaçların, ince filmlerin ve polimerlerin nitel ve nicel incelemeleri yapılabilmektedir.

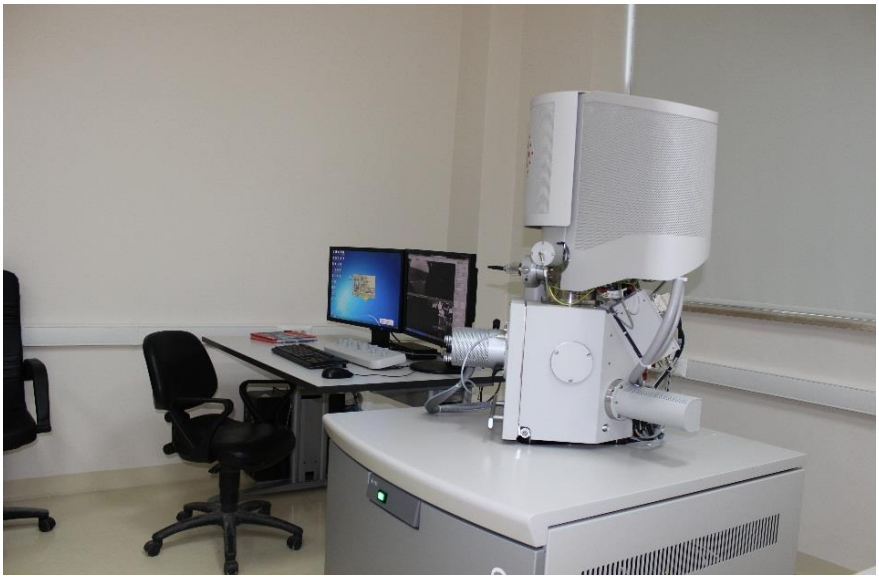


Şekil 7.1. BRUKER D8 ADVANCE model difraktometre

7.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılım Spektroskopisi (EDS)

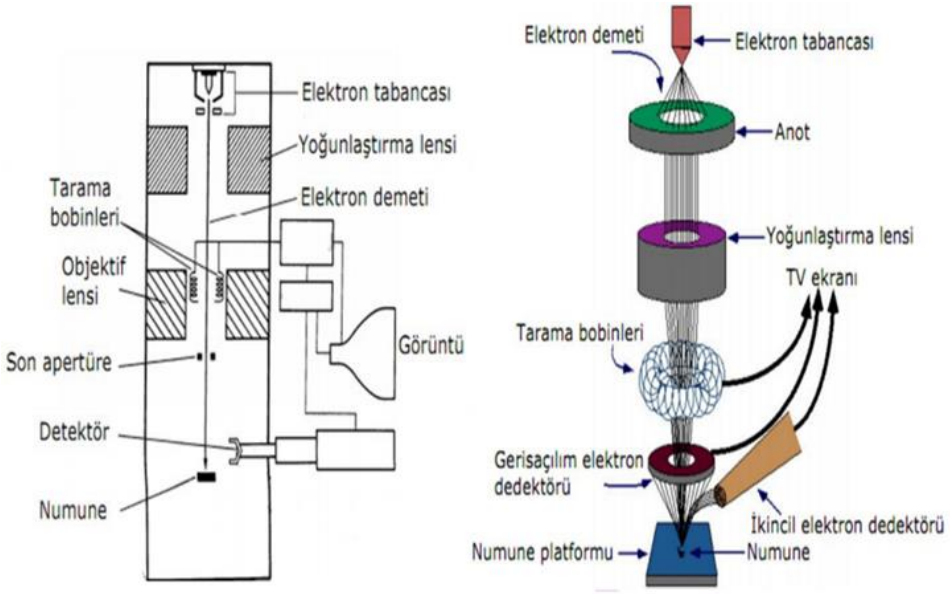
Taramalı elektron mikroskobu (SEM), üzerinde bulunan elektron tabancasından gönderdiği elektron bulutuyla belirtilmesini gerektiren örneği bombardıman ederek örnekten elektron koparark karakterize edilmesini sağlar. Bu cihaz ile incelenen numunenin üç boyutlu ($3D$) görüntüsü elde edilmektedir.

Taramalı elektron mikroskobunda yapılan görüntü analizleri ile içyapısı detaylı olarak incelenir, genel morfolojik özellikleri ile içyapıyı oluşturan bileşenlerin yapısal ve dokusal özellikleri, birbirleriyle olan ilişkileri ve boyutları gibi özellikleri incelenmektedir.



Şekil 7.2. FEI marka QUANTA FEG 250 model taramalı elektron mikroskobu

Taramalı elektron mikroskobu, yüksek çözünürlüklü fotoğraf çekebilmek için vakum ortamında elektromanyetik lenslerle inceltilen elektron demeti ile analiz edilecek numuneyi inceleme olanağı sağlar. Mikroskopta görülen fotoğraflar, elektron demetinin numuneyle etkileşiminden çıkan ışımalar veya geri yansıyan elektronların sayılmasıyla gözlemlenir.



Şekil 7.3. Taramalı elektron mikroskobunun çalışma diyagramı

Enerji dağılım spektrofotometresi (EDS), numune içerisindeki element konsantrasyonunu, yoğunluğıunu, şiddetini ve herhangi bir safsızlığın olup olmadığını tespit etmek için uygulanmaktadır. Numuneden gelmekte olan X-ışınları yarıiletken detektör aracılığıyla algılanmakta ve numune yüzeyindeki tüm noktalar için elementlerin bağıl oranı resme aktarılmaktadır. EDS ölçümleri SEM ile aynı düzenekte olup aynı çalışma prensibine sahiptir. EDS ile nokta, çizgi analizlerinin yanı sıra elementel haritalama mümkün olmaktadır.

7.3. Elektriksel Direnç Ölçümleri ($R-T$)

Isıl işlem görmüş numunelerin elektriksel özellikleri sıcaklığın bir fonksiyonu olarak dirençlerinin ölçülmesiyle tespit edilmiş ve standart dört nokta yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemdeki kontaklar gümüş boyayla yapılmıştır. Örneklere gümüş pasta ile bakır teller yardımıyla kontak yapılmıştır. Ölçüm hatalarını azaltmak için kontakların aynı düzlemde bulunması ve kontaklar arası mesafelerin eşit olması önemli bir faktördür. Numuneler $300\,K$' den numunenin süperiletkenliğe geçiş sıcaklığına kadar yavaş yavaş soğutulmasından yararlanılarak ölçümlere alınmıştır ve soğutma esnasında görülen veriler direkt bilgisayara alınarak sıcaklığa karşı direncin grafikleri çizilmektedir.



Şekil 7.4. JANIS marka CCS450 model kryostat sistemi

7.4. Vickers Mikrosertlik Ölçümleri

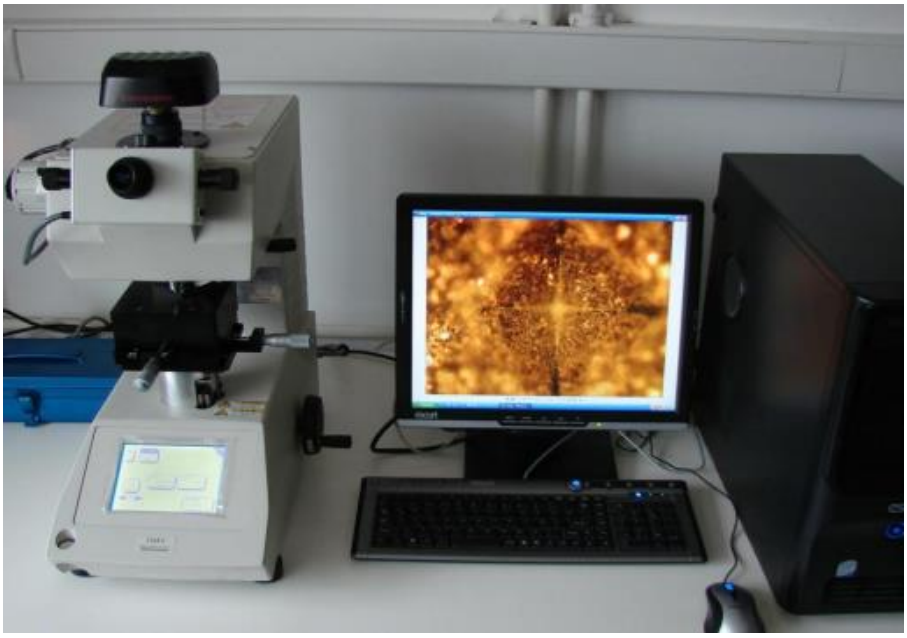
Malzemelerin uygulanmakta olan kuvvetlere karşı gösterdiği tepkiye mekanik davranış denir. Mekanik davranış, farklı zorlamalar altında oluşan gerilme ve şekil değiştirmelerini ölçerek belirlenir. Cisim, önce dış zorlanmalar altında şekil değiştirmekte, dayanımını kaybederek kırılırlar. Düşük gerilmeler altında şekil değiştirmeler elastiktir, tersinirdir. Gerilme, elastik sınırı aşınca kalıcı yani plastik şekil değiştirme oluşur. Elastik şekil değiştirmeye karşı direnç veya katılık malzemenin elastisite modülü ile belirlenmektedir. Malzemelerin içyapısında kalıcı değişim veya kırılma oluşturan gerilme sınırı mukavemettir. Mekanik nitelikler içyapıya bağlı ve deney şartlarında olmamaktadır. Elastisite modülü böyle bir niteliğe sahiptir ve atomlar arası bağlar aracılığıyla tanımlanır, içyapıya karşı hassaslık söz konusu değildir.

Mekanik niteliklerin kaynağı atomlar arası bağ kuvvetlerdir, içyapıya ve çevre şartlarına bağlı olduğundan ötürü aralarında direkt bağlantı kurmak olanaksızdır. Şekil değiştirme sırasında atomların ne şekilde davranış gösterdikleri ve içyapıda nasıl değişikliklerin olduğunu bilmemiz gerekmektedir. İçyapıyı değiştiren etkenlerin çoğu, özelliklerini de değiştirmektedir. Bu faktörler ve uygulama usulleri bilinirse içyapıda değişimler yapılarak nitelikler uygulama amacımıza göre elverişli olabilir. Bunun gibi değişiklikler sınırlı olduğundan uygulayıcıların prosedürler hakkında bilinçli olması gerekmektedir.

Sertlik ölçme, konik veya küresel standart bir ucun malzemeye batırılmasına karşı malzemenin göstereceği direncin ölçümünü içermektedir. Seçilen uç, belirlenen yük altında batırıldığı anda malzemede iz bırakır. Yani malzemenin sertliği, izin büyüklüğü ile ters orantılı olmaktadır diyebiliriz.

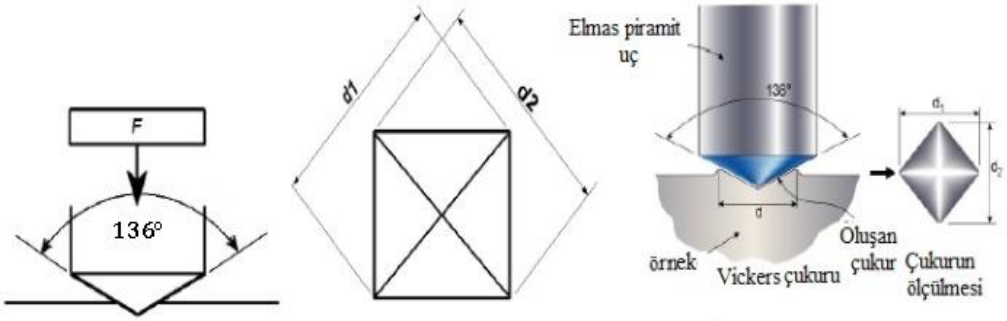
Mikrosertlik ölçümleri için temelde çalışma prensibi olarak aynı olan Brinell Mikrosertlik Test Yöntemi, Knoop Mikrosertlik Test Yöntemi, Rockwell Mikrosertlik Test Yöntemi, Vickers Mikrosertlik Test Yöntemi gibi farklı yöntemler bulunmaktadır.

Tez kapsamında üretilen malzemelerin mikrosertlik analizleri için Vickers mikrosertlik testi kullanılmıştır. Elmastan yapılmış kare piramit şeklindeki Vickers uç malzemenin parlak yüzeyine farklı yükler altında batırılır ve oluşan izin köşegen uzunlukları ölçülür. Her bir yük değeri için farklı sayıda ölçüm alınarak bunların ortalamalarıyla d_1 ve d_2 köşegen uzunlukları hesaplanarak Vickers mikrosertlik formülleriyle sonuçlara göre malzeme yorumlanmaktadır. Tez kapsamında yapılan Vickers mikrosertlik analizleri bu prensipte çalışan Shimadzu marka HVM-2 model dijital mikrosertlik ölçeriyle (Şekil 7.5.) oda sıcaklığında yapıldı.



Şekil 7.5. SHIMADZU HVM-2 mikrosertlik cihazı

Vickers mikrosertlik ölçme yöntemi ile yapılan çalışmalar, oldukça uzun sürmektedir ve en hassas sertlik ölçme metotlarındandır. Mikro ve nano boyuttaki sertliklerde ölçüm sağlamaktadır.



Şekil 7.6. Vickers mikrosertlik ölçüm sisteminin şematik gösterimi

8. MATERYAL ve YÖNTEM

8.1. Giriş

Yüksek geçiş sıcaklığına sahip bakır-oksit içerikli süperiletken sistemlerini ($YBCO, BSCCO, TBCCO, HBCCO$) hazırlamak kolaydır. Fakat kimyasal malzemelerle iç içe olunduğundan malzemelerle yapılacak incelemelerin her evresi sağlık açısından çok dikkat gerektirmektedir. Malzemelerin süperiletkenlik özellikleri; hazırlama yöntemlerine, ısısal işlem süresine ve sıcaklıklarına, malzemelerin türüne bağlıdır. Kaliteli numuneler hazırlamak için sıcaklık ve zamanın devamlı kontrol altında tutulması, numunenin ısısal işleme tabii tutulduğu ortamdaki oksijen basıncının bilinmesi, tanecik boyutları, numuneye katkı yapılan diğer maddelerin niteliklerinin bilinmesi gerekir.

Yüksek sıcaklık süperiletkenlerini farklı yöntemler vasıtasıyla hazırlamak mümkündür. Bunlardan sıkça kullanılanları; katı hal tepkime yöntemi, kimyasal olarak elde etme yöntemi, başlangıç tozlarını eriterek döküm yapma, anî soğutma ile malzeme elde edilmesi, ince ve kalın film hazırlama yöntemleridir.

8.2. Süperiletken Malzeme Hazırlama Teknikleri

Süperiletken malzeme hazırlamak için pek çok yöntem kullanılmaktadır. Bunlar; katı hal tepkime yöntemi, eritme-döküm yöntemi, sol-gel yöntemi, birlikte çökeltme yöntemi, iki-toz yöntemi, sıvı amonyum nitrat yöntemi, püskürtmeli kurutma yöntemi, rapid thermal melt yöntemi, three-step reaksiyon yöntemidir.

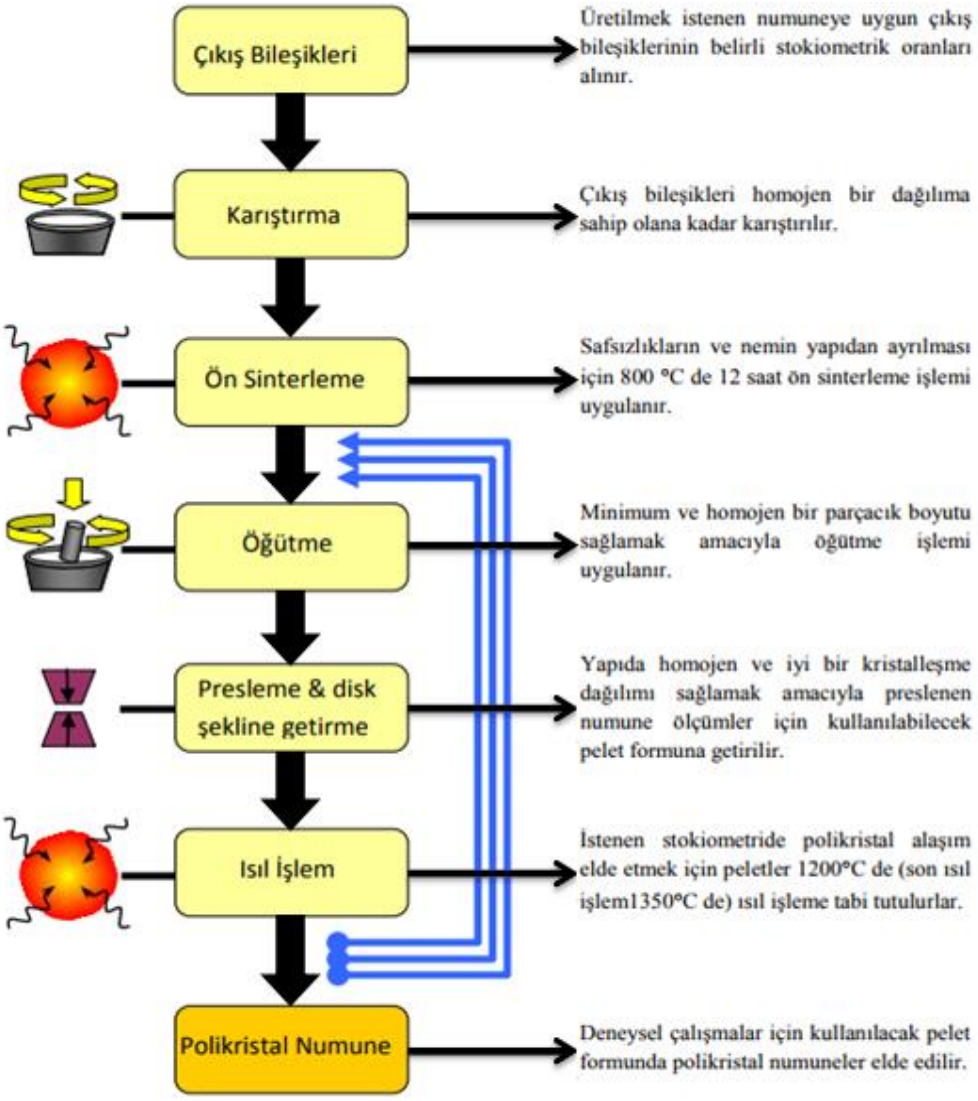
8.2.1. Katı Hal Tepkime Yöntemi

Katı hal tepkime yöntemi, kolay oluşu ve ucuzluğundan ötürü süperiletkenlik araştırmacıları arasında en kapsamlı kullanım alanına sahip yöntem olmaktadır. Bileşikler oksit, karbonat, nitrat gibi başlangıç maddeleri kullanılarak hazırlanmaktadır.

Başlangıç maddelerini belirli oranlarda karıştırıp ince tozlar haline getirmek için havanda öğütülmektedir. Buradaki amaç homojen karışım elde etmektir. Öğütmeden sonra numune üzerindeki ilk ısıl işlem kalsinasyon işlemidir. Öğütme işleminin amacı öğütme sırasında toz karışım içerisine giren başka maddelerin oksit veya karbondioksitlerin sıcaklık ile ayrışmasını sağlamaktır. Kalsinasyon için tozlar kaba konularak sıcaklığı ayarlanabilir fırın içerisinde belirli sıcaklıklarda ve sürelerde tutulmaktadır. Fırından çıkarılan tozlar tekrar havanda öğütülür ve bu işlem birkaç kez tekrarlanabilir. Kalsinasyon yapılırken dikkat edilmesi gereken nokta, kalsinasyon yapılacak kabın doğru seçimidir. Yüksek sıcaklıklarda yapılan ısıtma işlemleri boyunca kabın yapıldığı malzemeden süperiletken malzemeye sızma gibi olaylarla karşılaşılabilir.

Kalsinasyondan sonra şekil vermek ve tanecikler arası bağlantıları kuvvetlendirmek amacıyla presleme işlemi yapılmaktadır. Presleme işlemi ile tozlar tabletler haline getirilmektedir.

Sinterleme işlemi süperiletken malzeme elde etme, karışımı oluşturan atomlar arası bağları kuvvetlendirme, polikristalleri oluşturma, süperiletkenliğe geçiş sıcaklığını yükseltme ve örgü hatalarını ortadan kaldırmak için oksijen ortamında yüksek sıcaklıkta belirli sürelerde tabletlere uygulanmaktadır. Sinterleme işlemi, örneğin sahip olduğu sıcaklığının oda sıcaklığından belirlenen sıcaklığa arttırılmasını ve belli bir süre beklendikten sonra tekrar oda sıcaklığına soğutulması işlemlerini içerir.



Şekil 8.1. Katı hal tepkime yöntemi ile numune hazırlamanın şematik gösterimi

Katı hal yönteminde numunenin öğütülme, kalsinasyon, sinterleme süresi ve sıcaklığı malzemenin türüne bağlı olarak değişim göstermektedir. Kalsinasyon işlemi esnasında sıcaklık $BSCCO$ ile $TBCCO$ sistemleri için $750 - 850$ ℃ ve $YBCO$ sistemi için $850 - 950$ ℃ arasında olmaktadır.

8.2.2. Eritme-Döküm Yöntemi

Yüksek sıcaklık süperiletken malzemeler hazırlamak için yararlanılan tekniklerden ergonomik olan yöntem budur. Nedeni ise, kapta yüksek sıcaklıkta eriyik hale gelen başlangıç tozları eridikten sonra atomik ve moleküler seviyede birbirleriyle karışarak maksimum düzeyde homojen olur.

Stokiyometrik niceliklerde tartılan başlangıç tozları karıştırılıp öğütülür ve öğütülen tozlara kalsinasyon işlemi uygulanır. Kalsinasyon işlemi sonrasında ayarlanabilir fırın içerisine platin kapta başlangıç tozları konularak oda sıcaklığından başlayarak belli artışlar sağlanarak malzemenin eriyebileceği yüksek bir sıcaklığa ($1100 - 1200\ ℃$) çıkarılır ve belli bir süre bekletilmektedir. Bu sıcaklıkta eriyik hale gelen toz karışımları öncesinde farklı bir fırında ısıtılmış bakır kalıplara dökülüp ve bakır kalıbın şekline göre numuneler elde edilir. Böylelikle tavlama işlemi için malzeme hazır hale gelmiştir. Tavlama işleminde, kap içerisine konulan çubuk numuneler, fırında oda sıcaklığından itibaren malzemenin erime sıcaklığının altındaki sıcaklığa ısıtılarak yaklaşık olarak $100 - 200$ saat arası tavlandıktan sonra süperiletken fazlar elde edilir. Burada dikkatli olunması gereken önemli konulardan biri döküm yapılan bakır kalıbın sıcaklığının eriyik halde bulunan numunenin sıcaklığına yakın değerlerde olması ki, gereğinden fazla sıcaklık farkları oluşursa bakır kalıp farklardan ötürü çatlayıp parçalanabilmektedir.

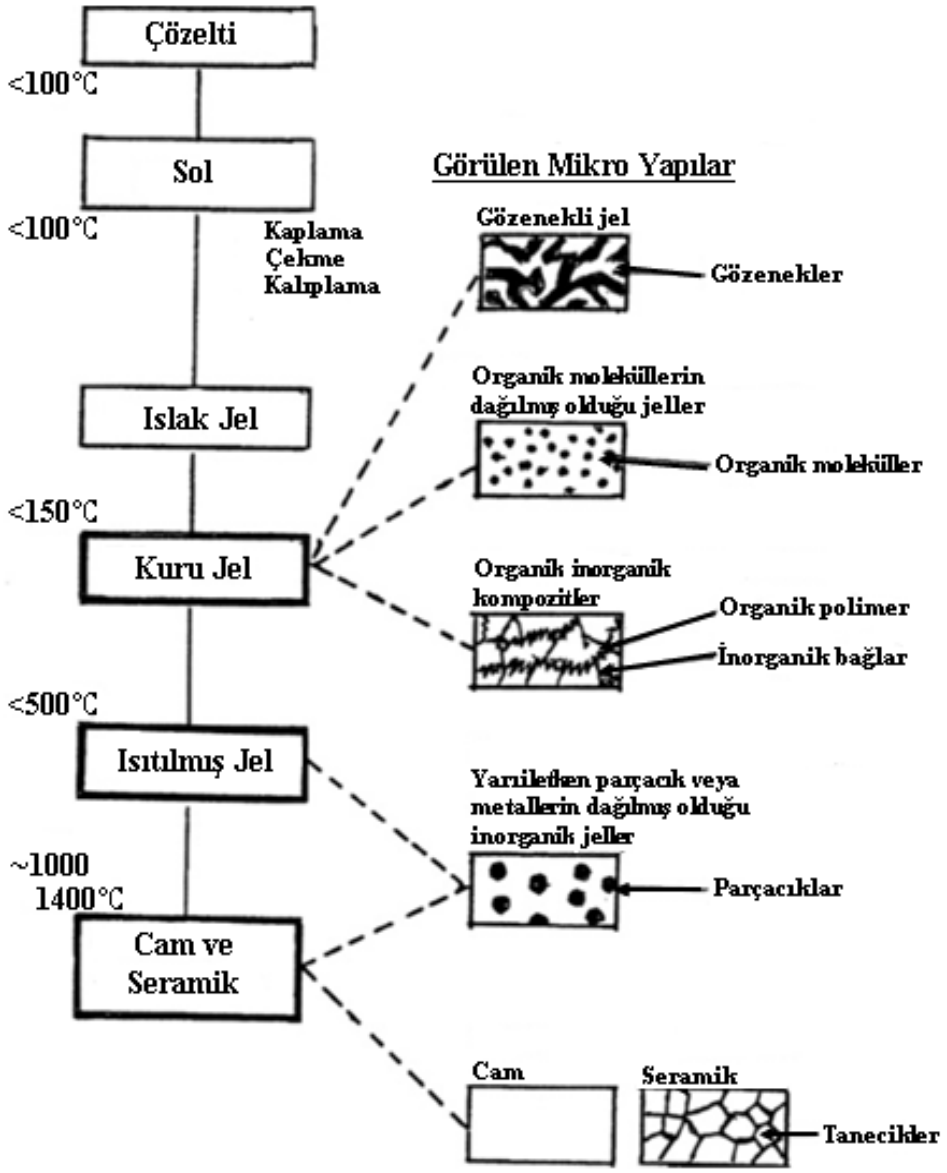
8.2.3. Çökeltme Yöntemi

Çökeltme yönteminde hazırlanmak istenen malzeme miktarı kadar amonyum nitrat numuneye eklenir. Karışım beher içerisinde yaklaşık $180 - 200\ ℃$ arasındaki bir sıcaklıkta ısıtılıp karıştırılarak sıvı hale getirilir. Rengi mürekkep mavisi rengini alması beklenerek karıştırma işlemi yapılır. Zehirli gaz çıkışları ($CO_2, NO_2, N_2O\ vb.$) gözlenebilir. Isıtma işleminde, numune sıvı halden katı hale (çökelti) gelene kadar sürmektedir. İşlemler neticesinde beher katmanında siyah renkli çökelti oluşmaktadır. Çökelti başka bir kap içerisine alınarak öğütülüp, toz haline getirildikten sonra $24 - 48$ saat arasında kalsine işlemine maruz bırakılır. İstenilen ölçüde tablet olarak preslenip, süperiletken yapıyı elde etmek için tavlama işlemine tabii tutulur.

8.2.4. Sol-Gel Yöntemi

Sol-gel yöntemi, seramik ve cam malzemeler üretmek için en kullanışlı yöntemlerden biridir. Genellikle sol-gel sürecinde sistem sıvı fazdan (sol), katı faza (jel) geçiş yapmaktadır. Üretilenler; oldukça saf ve küresel şekilli tozlar, ince film

kaplamalar, seramik fiberler, mikro gözenekli inorganik zarlar, monolitik seramik ve camlar ya da aşırı gözenekli aerojel malzemeler olarak karşımıza çıkmaktadır.



Şekil 8.2. Sol-jel yöntemi basamakları ve ortaya çıkan ürünlere ait mikro yapı örnekleri

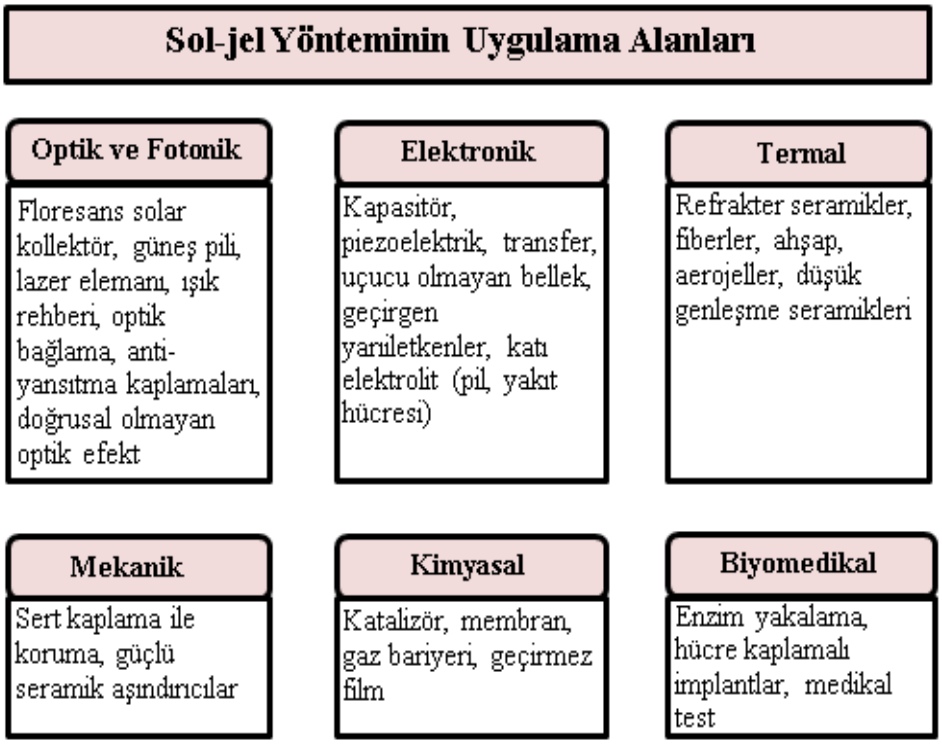
Şekilden de görüleceği üzere, jelin birkaç yüz santigrat derecelere ve yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılması, sinterlenme veya yoğun mikro yapı içerisinde gözenekli mikro yapının çökelmesine neden olmaktadır ve malzeme terkibine uyarak cam, seramik ve inorganik-organik mikro kompozitlerin üretilmesi de gerçekleşmektedir.

Sol-jel yönteminde, çok saf olan başlangıç malzemelerinin homojen çözeltileri hazırlanmaktadır. Eğer çözeltinin pH' ı 7' den farklı ise hidroliz reaksiyonu hızlandırılmış bir vaziyette ilerlemektedir. Bundan dolayı ortama asit ya da baz eklenmesi yöntemin akışını hızlandırmaktadır. Hidrolizden sonra solün asitliği yaklaşık pH 7' ye doğru gelir ve bu durum jelleşmeyi başlatır. Genel manada malzeme üretimi amaçlı sol-jel yöntemi, oksit kaynağı olarak metal alkoksit (alkolün bir proton kaybetmesiyle oluşan anyon ya da tuz) ve asetil asetonat ($C_3H_8O_2$) gibi metal bileşikleri hidroliz için su, çözücü olarak alkol ve katalizör olarak asit veya baz içeren bir çözelti yardımıyla başlamaktadır. Metal bileşikleri yaklaşık oda sıcaklığında hidrolize uğramaktadır. Bu da polimer veya ince parçacıkların sol içerisinde dağılmasına neden olmaktadır. Oluşan reaksiyon parçacıkları bağlar ve solü katılaştırarak içerisinde halen su ve çözücü içeren ıslak jel formuna getirmektedir.

Sol-jel yönteminin avantajlarını sıralarsak; sol-jel yönteminin kimyasal yönü kontrol edilebilir, iyi homojenlik sağlanmaktadır, toz boyutu mikronun altında elde edilebilir, üretim için düşük sıcaklıklar yeterli olmaktadır, yeni malzemeler elde etmek mümkündür, ince filmler gibi özel malzemeler için uygun bir yöntemdir, hava kirliliğine neden olmaz.

Sol-jel yönteminin dezavantajlarını sıralarsak; sol-jel yöntemiyle üretilen tozların maliyeti yüksektir, ince gözenekler yapıda bulunabilir, oluşan yapıda kalıntı hidroksil ve karbon yer alabilir, elde edilen organik çözeltiler sağlığa zararlıdır, yöntemin işlem süresi uzun sürmektedir.

Sol-jel yöntemiyle üretilmiş malzemelerin fonksiyonları baz alınarak şu başlıklar altında toplanabilir: Optik ve fotonik, elektronik, termal, mekanik, kimyasal, biyomedikal.



Şekil 8.3. Sol-jel yönteminin uygulama alanları gösterimi

8.3. Numunelerin Üretilmesi

8.3.1. Zn Katkılanmış $YBCO-123$ Malzemelerinin Hazırlanması

Bu çalışmada, yüksek sıcaklık süperiletken hazırlamak için en çok kullanılan yöntemlerden biri olan sol-gel yöntemi kullanıldı. Zn katkılanmış $YBCO-123$ numunelerini hazırlamak için Sigma-Aldrich firmasından alınmış $304675-69-2$ kodlu itriyum (III) asetat hidrat, Sigma-Aldrich firmasından alınmış $543-80-6$ kodlu baryum asetat, Aldrich firmasından alınmış $142-71-2$ kodlu bakır (II) asetat, Sigma-Aldrich firmasından alınmış $5970-45-6$ kodlu çinko asetat dihidrat kimyasal tozlar hassas terazide tartıldı. Çözücü olarak da 10 ml asetik asit ve 10 ml metanol eklendi. Her bir numune için 3 gramlık toz karışımları hazırlandı ve çinko asetat dihidrat tozu % 1, % 5, % 10, % 20 ve % 50 oranlarında katkılandı. Örneğin $Zn_{0.01}$ numunesi için yazılan kimyasal denklem şu şekildedir:

$$1\,(CH_3CO_2)_3Y + 2\,(CH_3COO)_2Ba + 2{,}99\,Cu(CO_2CH_3)_2 + 0{,}01Z\,n(CH_3COO)_2$$
$$+13{,}25\,O_2 = Y_1Ba_2Cu_{2,99}Zn_{0,01}O_7 + 26\,CO + 19{,}5\,H_2O$$

Hazırlanan solüsyonlar şeffaf bir çözelti haline gelene kadar ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda ağızları kapalı bir şekilde en az 8 saat karıştırıldı ve ardından ağızları açık bir şekilde jelleşene kadar yaklaşık 12 saat karıştırılmaya devam edildi. Beherlerdeki jeller 300 ℃'de 30 dakika kadar kül fırında bekletilerek kurutma işlemi yapıldı. Fırından çıkarılan beherlerin içindeki numuneler beherlerden kazınarak 5 dakika havanda karıştırıldı ve böylece numunelerimiz kalsinasyon işlemine hazır hale getirildi. Katkılı numuneler $Zn_{0.01}$, $Zn_{0.05}$, $Zn_{0.10}$, $Zn_{0.20}$ ve $Zn_{0.50}$, katkısız numune ise $Zn_{0.00}$ olarak isimlendirildi.

Tablo 8.1. *Toz bileşiklerin özellikleri*

Toz Bileşik	**Kimyasal İçerik**	**Saflık Oranı** (%)	**Molekül ağırlığı** (g/mol)
İtriyum (III) asetat hidrat	$C_6H_9O_6Y.xH_2O$	99,9	266,04
Baryum asetat	$C_4H_6O_4Ba$	99	255,43
Bakır (II) asetat	$C_4H_6O_4Cu$	98	181,63
Çinko asetat dihidrat	$C_4H_6O_4Zn.2H_2O$	99,9	219,51

Hazırlanan toz numuneler kayıklara yayılarak 850 ℃' de 24 saat 3 kez kalsine edildi. Kalsine işlemlerinden sonra her defasında bir havan içerisinde havalandırmak ve homojenliği sağlamak için karıştırıldı.

Tablo 8.2. *Numunelerin katkılama oranları ve gramajları*

Numune Adı	**Katkılama** (%)	**Y (g)**	**Ba (g)**	**Cu (g)**	**Zn (g)**
$Zn_{0.00}$	0	1,9802	2,3003	2,4538	0
$Zn_{0.01}$	1	1,196	2,300	2,444	0,0098
$Zn_{0.05}$	5	1,1976	2,2998	2,4123	0,0411
$Zn_{0.10}$	10	1,1960	2,2980	2,3700	0,0980
$Zn_{0.20}$	20	1,1973	2,2989	2,2887	0,1650
$Zn_{0.50}$	50	1,1961	2,2971	2,0418	0,4125



Şekil 8.4. Malzemelerin ölçümünde kullanılan hassas terazi resmi

8.3.2. Malzemelerin Preslenmesi

Toz karışımları 5 ton basınç altında $10\,mm$ çapında ve $2\,mm$ kalınlığında bulk malzemeler haline getirildi.



Şekil 8.5. SPECAC marka presleme cihazı resmi

8.3.3 Malzemelerin Sinterlenmesi

Süperiletken faz elde etmek, karışımı oluşturan atomlar arasındaki bağları güçlendirmek, polikristalleri oluşturmak ve kristaldeki kusurları en aza indirmek için malzemelerin sinterlenmesi önemli ve gereklidir.

Preslenen bulk malzemeler kayıklara konularak yüksek sıcaklık tüp fırınına konuldu ve fırın 950 ℃' ye ısıtıldı. Numuneler 24 saat bekletildikten sonra soğutuldu. Daha sonra 500 ℃' de 5 saat sürede oksijen ortamında bekletildi ve soğutuldu. Oda sıcaklığına kadar soğutulmuş olan numunelerimiz fırından çıkarılarak deneysel ölçümler için hazır hale gelmiş oldu.

Bu işlemler sonucunda katkısız, % 1, % 5, % 10, % 20 ve % 50 Zn katkılı 6 adet $YBCO-123$ süperiletken malzeme elde edilmiştir.



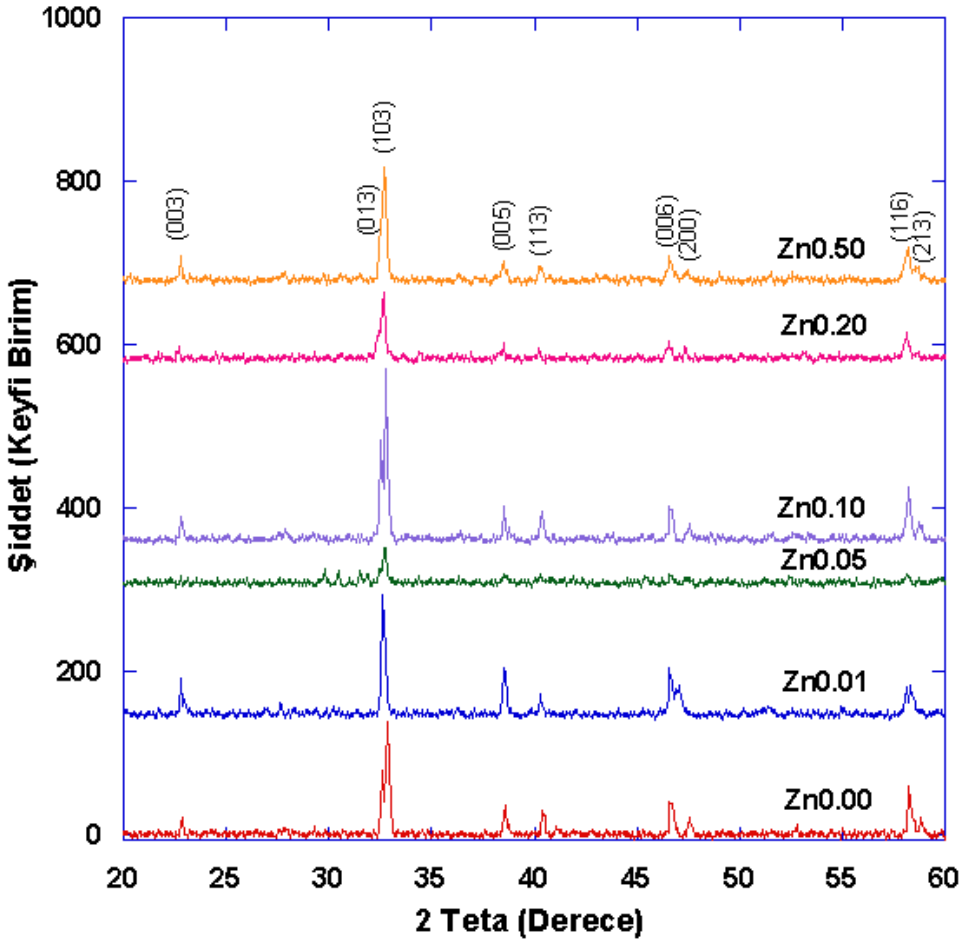
Şekil 8.6. PROTHERM programlanabilir tüp fırın resmi

8.4. Deneysel Ölçümler

8.4.1. X-Işını Difraksiyonu Analizi

Malzemelerin kristal yapılarının ve örgü parametrelerinin belirlenmesi için X-ışını kırınım yöntemi kullanılmaktadır. Bragg yasasına göre işleyen bu yöntemde gönderilen ışının malzeme üzerinden yansıması algılanarak bir desen elde edilir.

Hazırlanan numunelerin XRD analizleri Kastamonu Üniversitesi Merkezî Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi bünyesindeki Bruker D8 Advance model X-ışını difraktometresiyle, CuK_α ($\lambda = 1{,}541$Å) ışını kullanılarak $2\theta = 3 - 90°$ arasında $4°/$dakika tarama hızı ile yapılmıştır. Ölçümler, numuneler toz haline getirilmeden tablet halinde yapılmıştır.



Şekil 8.7. Numunelere ait XRD grafiği

XRD grafiği incelendiğinde katkısız ve Zn katkılı tüm numunelerde baskın olan fazın $Y - 123$ fazı olduğu görülmektedir. Cu ile yer değiştirilerek katkılanan Zn iyonuna ait pikler görülmemiştir. Bu sonuç Zn iyonlarının $YBCO$ yapısı içerisine çoğunlukla girdiğinin bir göstergesidir. Cu^{+2} iyonunun iyonik yarıçapının (0,73 Å), katkılanan Zn^{+2} iyonunun iyonik yarıçapıyla (0,74 Å), kıyaslanabilir derecede yakın olması da bu yer değişimin beklenen bir sonuç olduğunu desteklemektedir.

X-ışınları difraksiyonu analizi kullanılarak hesaplanan önemli sonuçlardan birisi de tanecik boyutunun ölçülmesidir.

$$D = 0{,}94\lambda/\beta \cos\theta \tag{8.1}$$

Burada D; tanecik boyutunu, λ; x-ışınının dalga boyunu, β; en yüksek şiddet pikinin genişliğinin yarısını ve θ; ise bu pike ait açıyı temsil etmektedir. Hesaplanan tanecik boyutu sonuçlarına göre, katkısız numuneye kıyasla Zn katkısının tanecik boyutunu azalttığı görülmektedir. Bunun yanı sıra katkılı numuneleri kendi aralarında kıyasladığımızda ise yine katkı ile düzenli bir azalmanın olduğu açıktır. Bu sonuç SEM sonuçları ile de desteklenmektedir.

Miller indislerine (hkl) bağlı olarak ortogonal kristal yapılar için ($\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$) a, b ve c örgü parametrelerinin değerleri denklem (8.2) kullanılarak hesaplanmış ve elde edilen değerler Tablo 8.3.' te verilmiştir.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \tag{8.2}$$

Tablo 8.3. *Numunelere ait a, b ve c örgü parametreleri ile tanecik boyutu*

Numuneler	$\boldsymbol{a}$ (Å)	$\boldsymbol{b}$ (Å)	$\boldsymbol{c}$ (Å)	**Tanecik Boyutu** (nm)
$Zn_{0.00}$	3,81	3,89	11,65	92,39
$Zn_{0.01}$	3,85	3,83	11,02	77,96
$Zn_{0.05}$	3,88	3,87	10,77	72,06
$Zn_{0.10}$	3,81	3,80	10,98	63,67
$Zn_{0.20}$	3,83	3,83	10,54	60,93
$Zn_{0.50}$	3,82	3,79	10,99	60,71

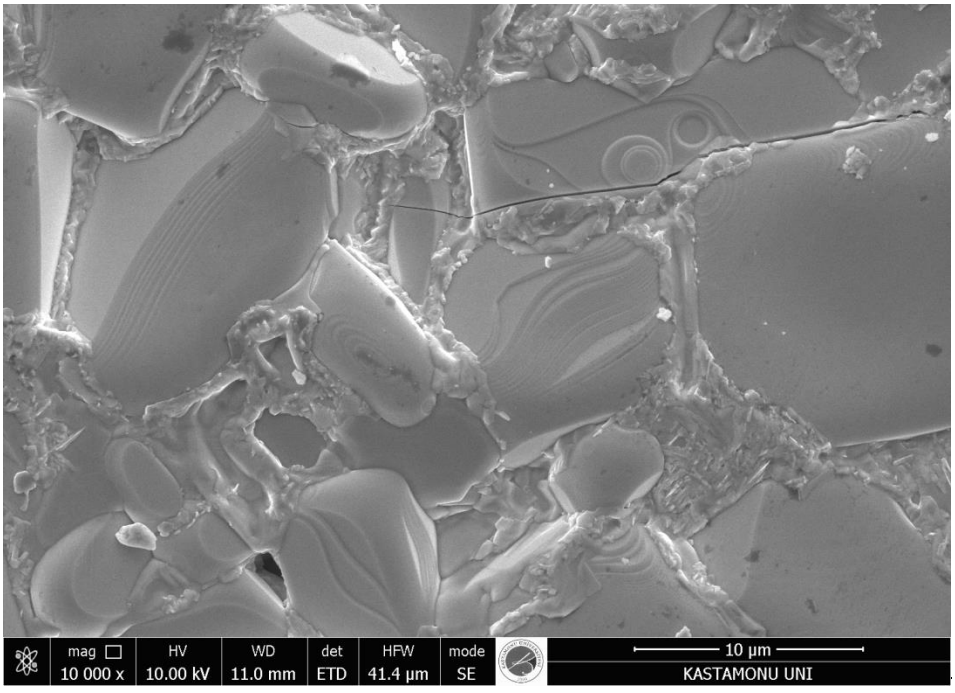
Tablo 8.3. incelendiğinde numunelere ait a ve b örgü parametrelerinin $Zn_{0.05}$ katkısına kadar arttığı, bu orandan sonra ise azaldığı görülmektedir. c örgü parametresi ise $Zn_{0.05}$ katkısına kadar azalmış ardından artış göstermiştir. Bu sonucu, $0{,}05$ katkı oranının bir eşik değer olduğu ve bu katkıdan sonraki tüm katkı

oranlarında yapının bir miktar değiştiği şeklinde açıklayabiliriz. Benzer sonuç XRD analizlerinde de görülmektedir. $Zn_{0.05}$ katkısına kadar pik şiddetleri azalmış ardından artmıştır.

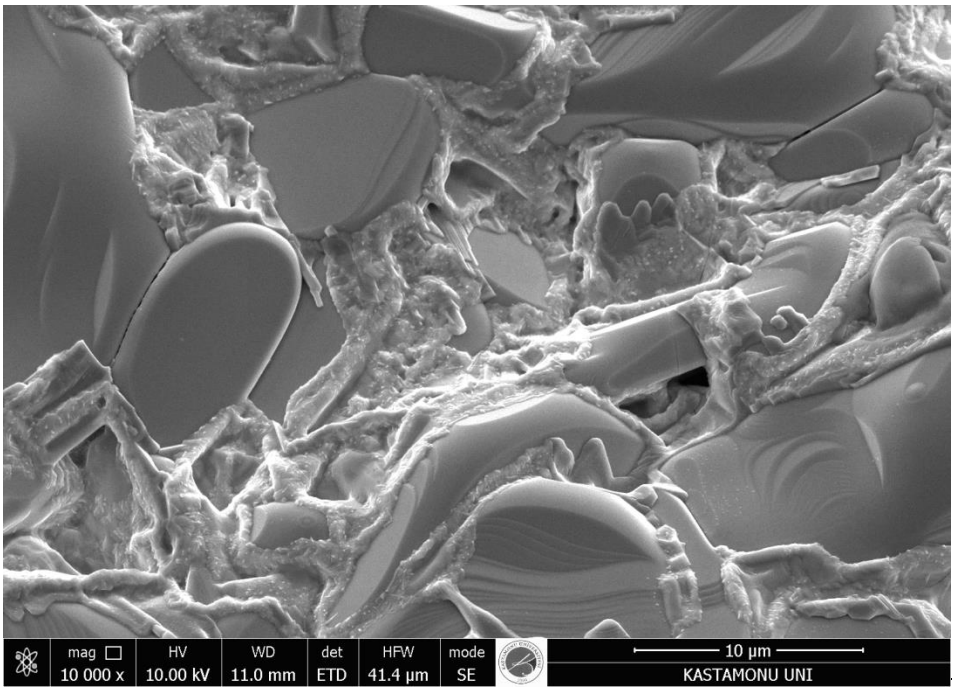
Literatürde ortorombik simetriye $(a \neq b \neq c)$ sahip $Y-123$ sisteminin örgü sabitleri $a = 3{,}82$ Å, $b = 3{,}89$ Å ve $c = 11{,}7$ Å' dur. Çalışmamızda üretilen Zn katkılı $Y-123$ sistemi için elde edilen örgü parametrelerinin literatürle uyum içerisinde olduğu sonucunu da belirtebiliriz. Ayrıca kristal bir yapı ele alındığında a ve b örgü parametrelerinin bağlı olduğu x ve y eksenlerindeki artış, z ekseni boyunca uzanan c örgü parametresindeki azalmayı beraberinde getirmektedir. Tablo 8.3.' e bakıldığında bu değişim açıkça görülmektedir.

8.4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi

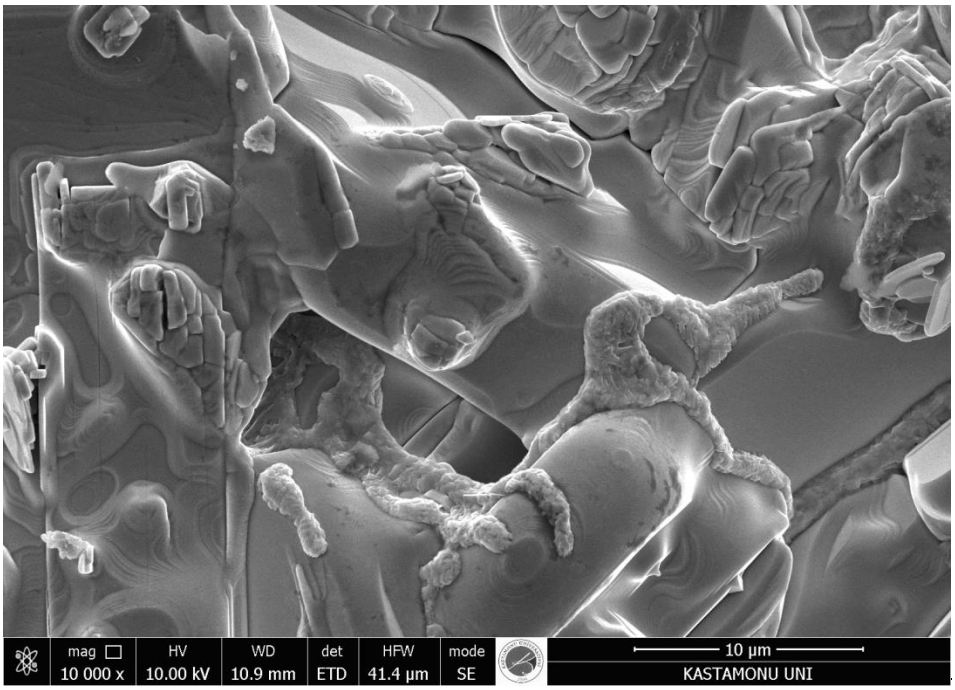
Zn katkılı $Y-123$ sisteminin yüzey yapısını, tanecik sınırlarındaki olası birikmeleri ve tanecik büyüklüklerini belirlemek amacıyla numunelerin SEM analizleri yapıldı. Şekil 8.8.' de $Zn_{0.01}, Zn_{0.02}, Zn_{0.05}, Zn_{0.10}, Zn_{0.20}$ ve $Zn_{0.50}$ numunelerinin yüzey yapılarını gösterir.



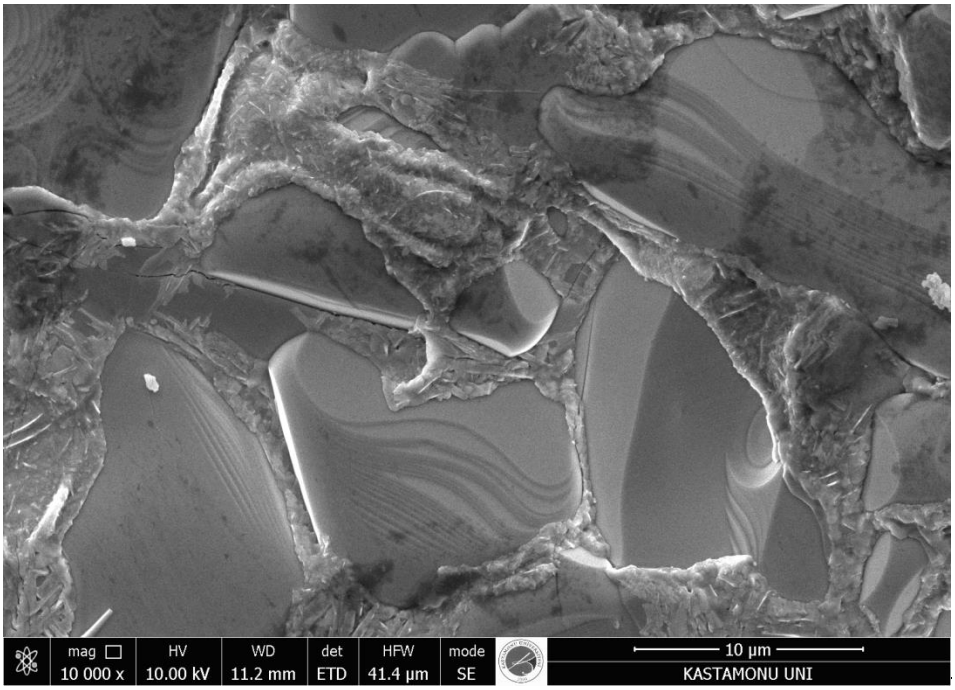
Şekil 8.8. a) Katkısız $Zn_{0.00}$ numunesine ait SEM görüntüsü



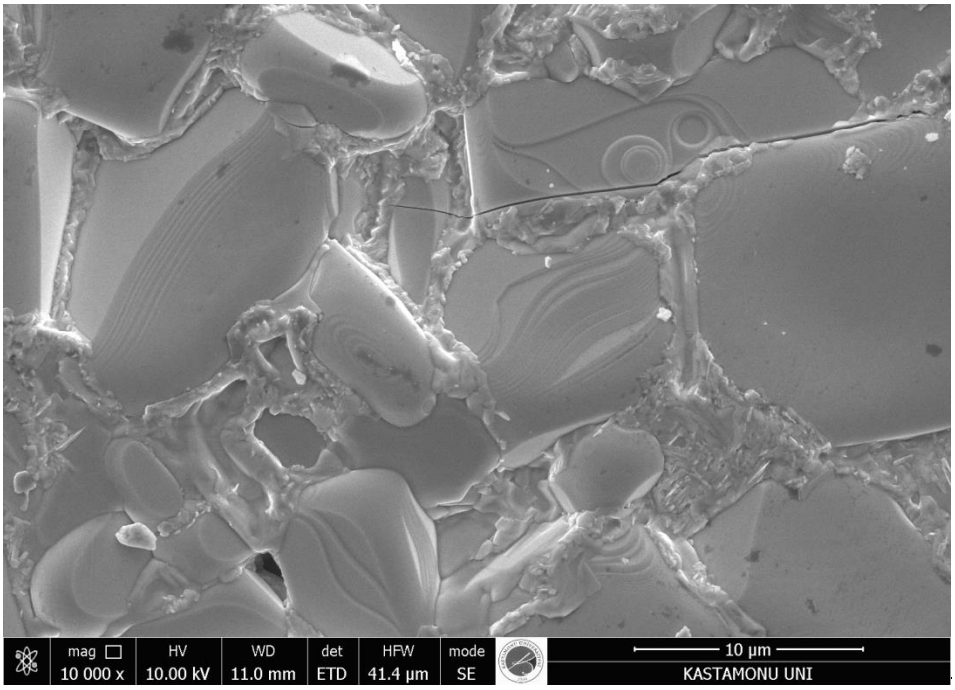
b) $Zn_{0.01}$ numunesine ait SEM görüntüsü



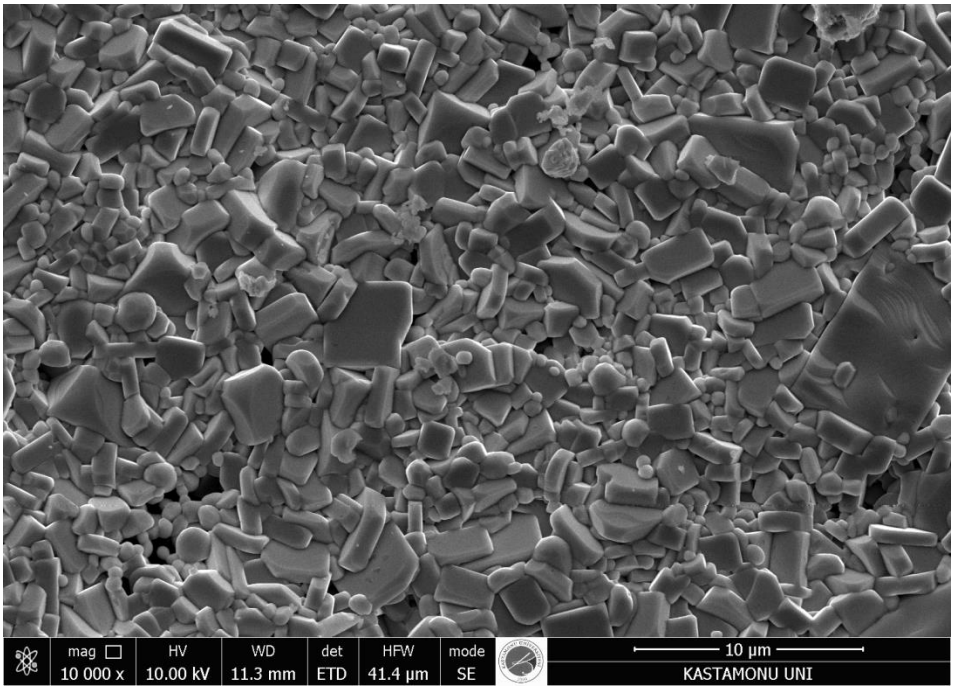
c) $Zn_{0.05}$ numunesine ait SEM görüntüsü



d) $Zn_{0.10}$ numunesine ait SEM görüntüsü



e) $Zn_{0.20}$ numunesine ait SEM görüntüsü



f) $Zn_{0.50}$ numunesine ait SEM görüntüsü

$Y-123$ yüksek sıcaklık süperiletkenlerinde sıkça görülen yapraksı tanecikler hem katkısız hem de Zn katkılı numunede görülmüştür. Katkılama ile tanecikler küçülmüş ve gözeneklilik arttı. $Zn_{0.00}$ ve $Zn_{0.50}$ numunesi karşılaştırıldığında, $Zn_{0.50}$ numunesinin taneciklerinin daha küçük, yüzeyinin ise daha gözenekli olduğu gözlenmiştir. Taneciklerin Zn katkısı ile küçüldüğünün bir başka göstergesi de XRD pikleri ile hesapladığımız tanecik büyüklükleridir.

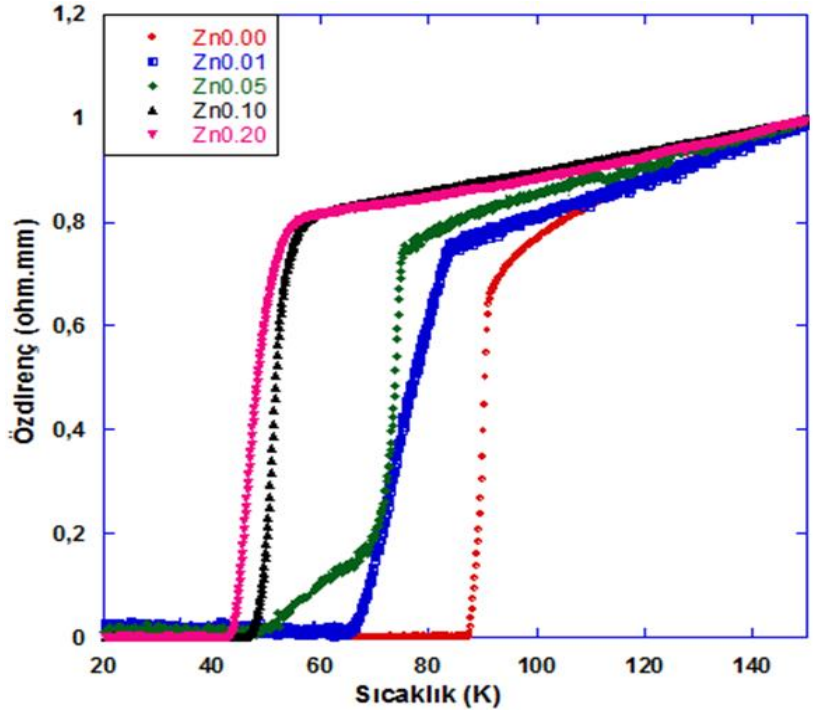
8.4.3. Elektriksel Direnç ($R-T$) Analizi

Isıl işleme maruz kalmış numunelerin elektriksel nitelikleri, sıcaklığın fonksiyonu olarak direncin ölçülmesiyle birlikte standart dört nokta yöntemi kullanılmış, kontaklar bakır tellerle ve gümüş boya ile yapılmıştır. Ölçüm kusurlarını aza indirmek için kontakların aynı düzlemde durmalarına ve kontaklar arası mesafenin de eşit olmasına özen gösterilmiştir. Tüm numuneler $300\,K$' den başlayarak süperiletkenliğe geçiş sıcaklığına kadar yavaşça soğutularak ölçümler alınmıştır. Bu soğutmada alınan veriler bilgisayara taşınarak sıcaklıklara karşı dirençlerin grafikleri çizilmiştir. Geçiş sıcaklığı, direncin azalıp süperiletkenliğin başladığı kritik sıcaklık

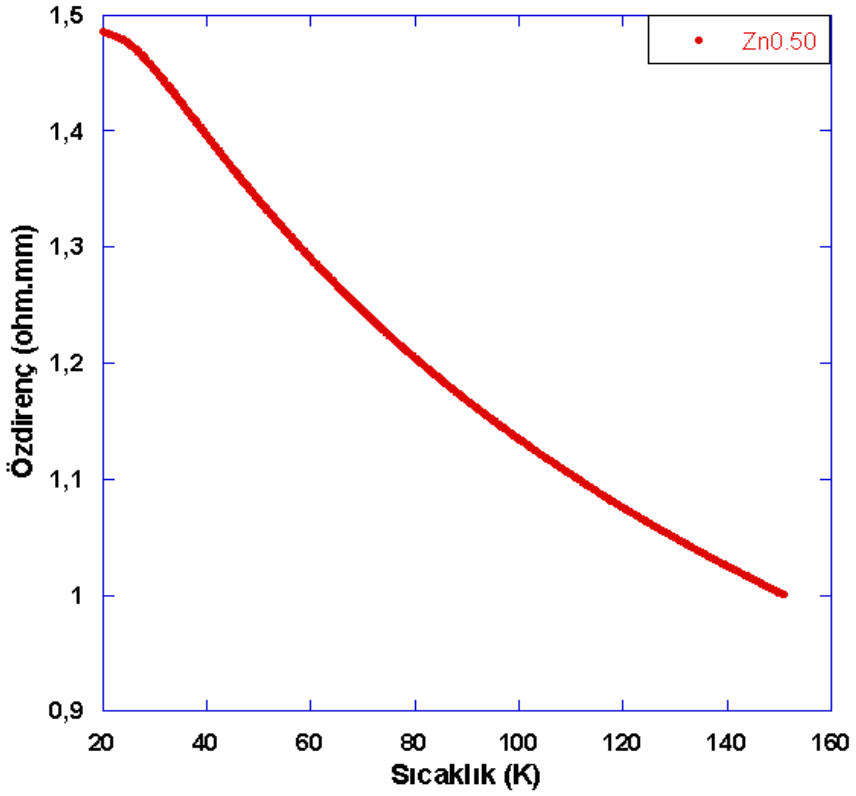
(T_c^{onset}) olarak belirlenmiştir. Bütün numuneler T_c^{onset} sıcaklığının üzerinde metalik davranış göstermiştir.

Katkısız numune için $T_c^{onset} = 89K$, $Zn_{0.01}, Zn_{0.05}, Zn_{0.10}$ ve $Zn_{0.20}$ katkılı numuneler için ise sırayla $T_c^{onset} = 84K$, $75K$, $56K$ ve $54K$ olarak bulundu. $Zn_{0.50}$ numunesi ise yalıtkan davranış sergilemiştir. Bu sonuçlar Zn katkısı ile süperiletkenliğe geçiş sıcaklığının (T_c^{onset}) azaldığını göstermektedir. Bu davranış Şekil 8.9.' da gösterilmiştir. Özdirencin sıcaklıkla değişim grafiği incelendiğinde sadece $Zn_{0.05}$ numunesinde ikili geçişin (double step) olduğu görülmektedir. Bu geçiş, tanecik sınırlarında zayıf bağlanmalara neden olan safsızlık fazlarının varlığı ile ilişkili olabilir [20].

Numunelerde Zn katkısı arttıkça oda sıcaklığı özdirencinin arttığı gözlenmiştir. Katkı ile tanecikler küçülmüş ve böylece temas noktaları artan tanecikler özdirenci artırmıştır. Yine Şekil 8.9.' da gösterildiği gibi katkısız numune ile kıyaslandığında katkılı numunelerde süperiletkenliğe geçiş aralığı, ΔT_c artmıştır (Tablo 8.4.). Bu durum katkılı numunelerin safsızlık seviyesinin daha yüksek olmasından ve örgü kusurlarından kaynaklanmaktadır [21].



Şekil 8.9. a) Normalize özdirenç-sıcaklık grafiği



b) $Zn_{0.05}$ numunesi için normalize özdirenç-sıcaklık grafiği

Tablo 8.4. *Numunelere ait T_c ve ΔT_c değişimleri*

Numuneler	$T_c^{onset}(K)$	**Kritik Sıcaklık** $T_c^{offset}(K)$	$T_c^{onset}(K)$	$\Delta T_c\ (K)$ $(T_c^{onset} - T_c^{offset})$
$Zn_{0.00}$	89	87	89	2
$Zn_{0.01}$	84	65	84	19
$Zn_{0.05}$	75	48	75	27
$Zn_{0.10}$	56	46	56	10
$Zn_{0.20}$	54	42	54	12

8.4.4. Vickers Mikrosertlik Analizleri

Bu çalışmamızda Vickers mikro sertlik testi kullanılmıştır. Vickers sertlik testi de batıcı ucun malzemenin yüzeyine, malzeme cinsine göre seçilen bir yük altında $(10, 25, 50, 100, 200, 300, 400, 500\ g\ ve\ 1\ kg$ gibi) belirli bir süre $(10, 15\ s$ gibi) batırılması ile oluşan izin köşegen uzunluklarının ölçülmesidir.

Vickers sertlik değeri;

$$H_v = 1854.4\ (F/d^2) \tag{8.3}$$

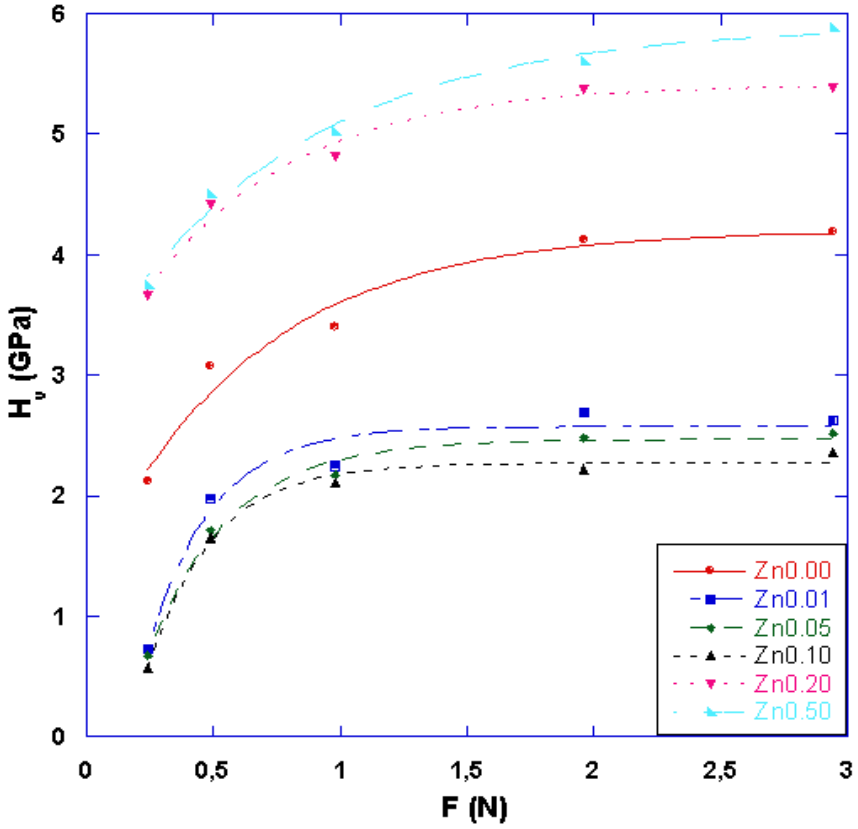
formülü ile bulunur. Burada F; uygulanan yük olup, d; izin ortalama köşegen uzunluğunu temsil etmektedir ve $d = (d_1 + d_2)/2$ formülü ile hesaplanmaktadır.

Maddelerin çoğunda elastik modülü (E) ve gerilme (Y) sertlik ile ilişkilidir ve kırılma dayanımı (K_{ic}) ise kullanım amaçlı maddelerin seçiminde önemli parametrelerdendir.

$$E = 81{,}9635\ H_v \tag{8.4}$$

$$Y \approx H_v/3 \tag{8.5}$$

$$K_{ic} = \sqrt{2E\alpha}\ \ (\alpha, \text{yüzey enerjisi}) \tag{8.6}$$



Şekil 8.10. Numunelere ait mikrosertliğin uygulanan yüke bağlı olarak değişim grafiği

Şekil 8.10.' dan görüldüğü gibi farklı sitokiyometrik oranlarda katkılanan Zn miktarına bakılmaksızın, bütün numunelerin mikrosertlik değerlerinin, uygulanan çentici yüke bağlı olduğu açıktır.

Literatürde malzemelerin mikrosertlik değerleri yorumlanırken 2 farklı tür davranıştan bahsedilmektedir. Bunlardan ilki $ÇBE$ (Çentik Boyutu Etkisi) denilen ve malzeme yüzeyine uygulanan yük ile mikrosertlik değerinin azaldığı şeklinde ifade edilen bir davranıştır. Bu tür malzemelerde hem elastik deformasyon hem de plastik deformasyon görülmektedir.

Bir diğeri de $TÇBE$ (Ters Çentik Boyutu Etkisi)' dir. Bu durumda ise malzeme uygulanan yüke karşı artan bir mikrosertlik değeri göstermektedir. Ayrıca bu malzemeler sadece plastik deformasyon sergilemektedir. Elastik deformasyon gözlenmez ya da plastik deformasyon ile kıyasla çok küçük değerdedir.

Yaptığımız bu çalışmada Şekil 8.10.' dan görüldüğü gibi malzeme yüzeyine uygulanan yükün artmasıyla mikrosertlik değerleri artmıştır. Yani malzeme, $TÇBE$ davranışı sergilemiştir. Bunun yanı sıra tüm numunelerin mikrosertlik değerleri yaklaşık $1{,}5\ N$' dan sonra değişmemiştir. Sertliğin hemen hemen değişmediği bu bölgeye "saturasyon ya da plato bölgesi" denmektedir. Yani artık $1{,}5\ N$' dan daha büyük yüklerde malzemenin mikrosertliğinde önemli bir değişiklik olmamaktadır.

Katkısız numune ile kıyaslandığında Zn katkısı ile de malzemenin mikrosertlik değeri değişmektedir. $Zn_{0.01}, Zn_{0.05}$ ve $Zn_{0.10}$ numunesine kadar mikrosertlik değeri azalmış, $Zn_{0.20}$ ve $Zn_{0.50}$ numunelerinde ise artış göstermiştir. Görülen azalma safsızlık fazlarının durumu ve düzensizlikle ilgilidir. Bu etkenler güçlü bağların zayıflamasına ve sonuçta mikrosertliğin azalmasına neden olur. Ayrıca H_v değerindeki bu azalma, tanecikler arası özdirencin artmasına, tanecikler arası iletim yüzeyinin azalmasına ve tanecik sınırlarında zayıflamalara neden olur. Burada malzeme davranışı değişmemiş, sadece mikrosertlik değerleri Zn katkısı ile değişiklik göstermiştir.

Tablo 8.5. *Numunelere uygulanan yüke bağlı olarak hesaplanan H_v, E, Y ve $K_{ıc}$ değerleri*

Numuneler	**Uygulanan Yük (N)**	**d (μm)**	**H_v (GPa)**	**E (GPa)**	**Y (GPa)**	**$K_{ıc}$ ($Pa/m^{1/2}$)**
$Zn_{0.00}$	0,245	14,61	2,126	174,27	0,708	-2,963
	0,490	17,19	3,073	251,92	1,024	-3,563
	0,980	23,11	3,401	278,78	1,133	-3,748
	1,960	29,69	4,121	337,84	1,373	-4,126
	2,940	36,08	4,186	343,11	1,395	-4,158
$Zn_{0.01}$	0,245	24,97	0,728	59,72	0,242	-1,867
	0,490	21,42	1,979	162,23	0,659	-3,078
	0,980	28,44	2,245	184,08	0,748	-3,278
	1,960	36,77	2,687	220,30	0,895	-3,586
	2,940	45,60	2,621	214,87	0,873	-3,542
$Zn_{0.05}$	0,245	25,99	0,672	55,10	0,224	-1,889
	0,490	23,01	1,715	140,56	0,571	-3,017
	0,980	28,91	2,173	178,14	0,724	-3,397
	1,960	38,29	2,478	203,12	0,826	-3,627
	2,940	46,57	2,513	205,99	0,837	-3,653
$Zn_{0.10}$	0,245	28,08	0,576	47,21	0,192	-1,332
	0,490	23,45	1,651	135,32	0,550	-2,255
	0,980	29,38	2,105	172,54	0,701	-2,547
	1,960	40,42	2,224	182,28	0,741	-2,617
	2,940	48,06	2,360	193,43	0,786	-2,696
$Zn_{0.20}$	0,245	11,14	3,658	299,85	1,219	-3,058
	0,490	14,34	4,416	362,02	1,472	-3,360
	0,980	19,44	4,808	394,10	1,602	-3,506
	1,960	25,99	5,377	440,72	1,792	-3,708
	2,940	31,81	5,385	441,38	1,795	-3,710
$Zn_{0.50}$	0,245	11,00	3,753	307,64	1,251	-3,507
	0,490	14,20	4,503	369,09	1,501	-3,842
	0,980	19,02	5,019	411,44	1,673	-4,056
	1,960	25,45	5,608	459,69	1,869	-4,288
	2,940	30,44	5,882	482,16	1,960	-4,391

Malzemelerin mekanik özellikleri incelenirken malzemenin sertlik değerlerine bağlı olan elastik modülü, gerilme ve kırılma dayanımı gibi parametrelerin de bilinmesi son derece önemlidir. Bu bağlamda yaptığımız hesaplamalar sonucunda elde ettiğimiz değerler Tablo 8.5.' te verilmiştir. Tablodan da görüldüğü gibi tüm bu değerler mikrosertlik davranışıyla aynı eğilimdedir. $K_{ıc}$ değerindeki negatiflik malzemenin $TÇBE$ davranışı sergilemesinden kaynaklanmaktadır. Mikrosertlik, elastik modülü, gerilme ve kırılma dayanımı değerleri önceki çalışmalarında desteklediği gibi uygulanan yüke önemli ölçüde bağlıdır [20, 22, 23, 24].

Sertlik değerinin yüke bağlı olması, çentici büyüklüğü ile uygulanan yük arasında bir ilişkinin olduğunu gösterir. Literatürde malzemelerin mikrosertlik analizleri için geliştirilmiş pek çok sertlik modeli vardır. Bu modeller malzemelerin uygulanan yüke karşı gösterdikleri davranışları ($ÇBE$ veya $TÇBE$) belirleme kullanılmaktadır.

8.4.4.1. Meyer Kanununa Göre Analiz

$ÇBE$ davranışını açıklamada kullanılan en basit ve en temel yasadır. Bu yasaya göre çentme yükü F ve oluşan izin diyagonal uzunlukları ortalaması d arasında aşağıda verilen bir ilişki söz konusudur.

$$F = Ad^n \tag{8.7}$$

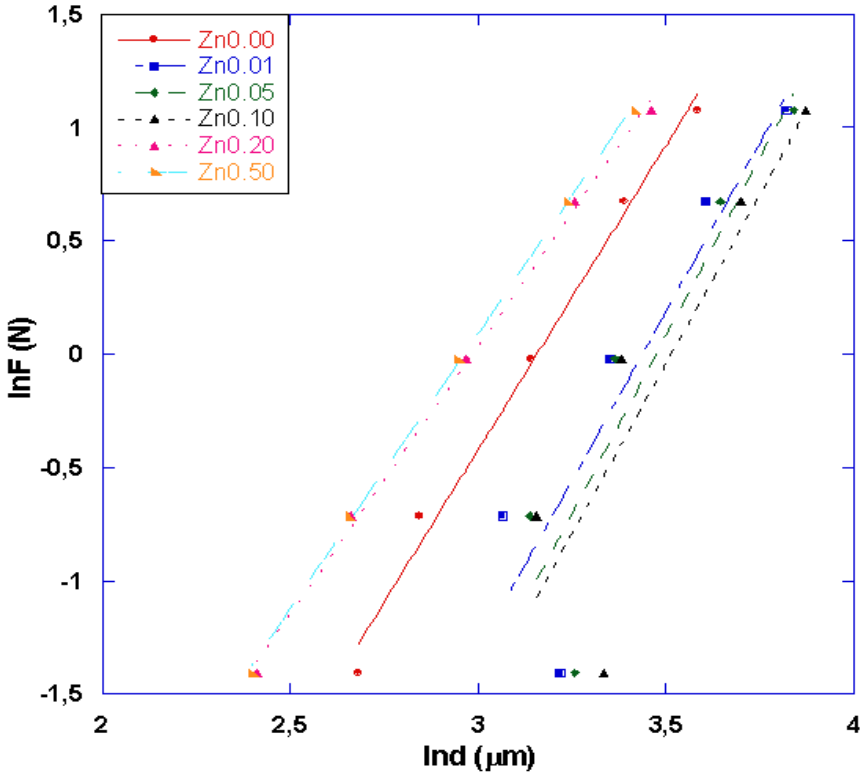
Burada; n değeri $ÇBE - TÇBE$ davranışının bir ölçüsü olan Meyer üssüdür. Meyer üssünün 2' den küçük bulunması $(n < 2)$ yer değiştirme karakterinin $ÇBE$ olduğunu, 2' den büyük bulunması $(n > 2)$ ise yer değiştirme karakterinin $TÇBE$ olduğunu doğrular. n değerinin 2 $(n = 2)$ olması yükten bağımsız sertlik durumunu vermektedir ve malzemede $ÇBE$ davranışı gözlenmez. Bu durumunda ise denklem Kick's Yasasına dönüşür.

$$F = A_K d^2 \tag{8.8}$$

Grafik çizimlerinde kullanılabilmesi için Denklem 8.7' nin logaritmasının alınmasıyla;

$$ln\,F = ln\,A + n\,ln\,d \tag{8.9}$$

ifadesi elde edilir.



Şekil 8.11. Numunelerin Meyer kanununa göre $ln\,F - ln\,d$ grafiği

Grafiğin eğimi n, düşey ekseni kestiği nokta ise A_K değerini verir. İncelenen numuneler için Meyer üssü değerinin 2' den büyük çıkması, yüke bağlı yer değiştirme karakterinin $TÇBE$ davranışı şeklinde olduğunu doğrulamaktadır. Bu veriler Tablo 8.6.' da özetlenmiştir.

Tablo 8.6. *Meyer kanununa göre hesaplanan n ve* $ln\,A_K$ *değerleri*

Numuneler	**Eğim** $\boldsymbol{n}$	$\boldsymbol{ln\,A_K\ (GPa)}$
$Zn_{0.00}$	2,68	-8,48
$Zn_{0.01}$	2,98	-10,24
$Zn_{0.05}$	3,14	-10,91
$Zn_{0.10}$	2,99	-10,51
$Zn_{0.20}$	2,36	-7,05
$Zn_{0.50}$	2,42	-7,19

8.4.4.2. PSR Modeline Göre Analiz

$ÇBE$ davranışını analiz etmek için kullanılan PSR modelinde numune direncinin sabit olmadığı ve çentik derinliği ile arttığı ifade edilir. Bu modeli ifade eden denklem;

$$F = \alpha d + \beta d^2 \tag{8.10}$$

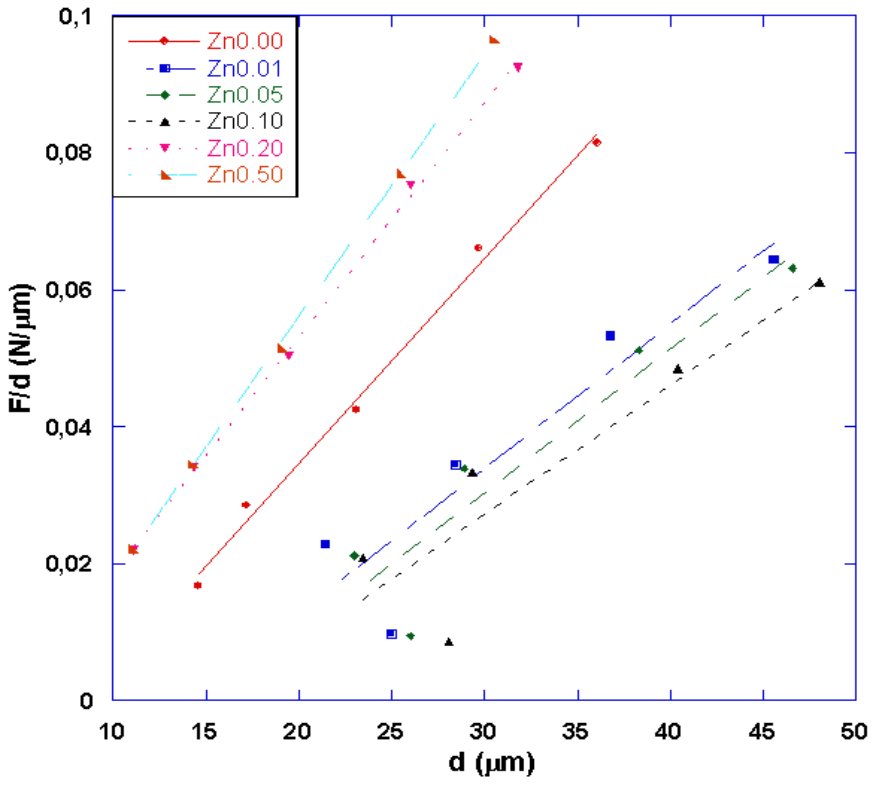
Denklemdeki α elastik deformasyon ve β plastik deformasyon ile ilgili sabitlerdir.

$$F/d = \alpha + \beta d \tag{8.11}$$

PSR modelinde yükten bağımsız sertlik değerleri;

$$H_{PSR} = 1854.4\,\beta \tag{8.12}$$

bağıntısı ile hesaplanır.



Şekil 8.12. Numunelerin PSR modeline göre $F/d - d$ grafiği

Tablo 8.7. *$F/d - d$ grafiğine göre hesaplanan α, β ve H_{PSR} değerleri*

Numuneler	$\boldsymbol{\alpha\, x10^{-2}\ (N)}$	$\boldsymbol{\beta\, x10^{-4}\ (N/\mu m)}$	$\boldsymbol{H_{PSR}\ (GPa)}$	$\boldsymbol{H_v\ (GPa)}$
$Zn_{0.00}$	-2,52	29,93	5,550	4,121-4,186
$Zn_{0.01}$	-2,92	21,07	3,907	2,621-2,687
$Zn_{0.05}$	-3,24	20,96	3,886	2,478-2,513
$Zn_{0.10}$	-1,88	18,85	3,495	2,224-2,360
$Zn_{0.20}$	-1,56	34,31	6,362	2,377-5,385
$Zn_{0.50}$	-2,00	38,16	7,076	5,608-5,882

Elde edilen veriler Tablo 8.7.' de özetlenmiştir. Görüldüğü gibi $TÇBE$ davranışı gösteren örneklerin α değerleri negatiftir. Bu durum tüm numunelerde elastik deformasyon olmadığını sadece plastik deformasyonun olduğunu gösterir. Ayrıca numunelerin platoya geçiş değerleri, PSR modeli ile hesaplanan yükten bağımsız sertlik değerlerinden oldukça uzaktır [25, 26]. Bu sebeple $TÇBE$ davranışı gösteren numuneler için PSR modelinin, gerçek mikrosertlik değerlerinin belirlenmesinde yetersiz olduğu açıkça görülmektedir.

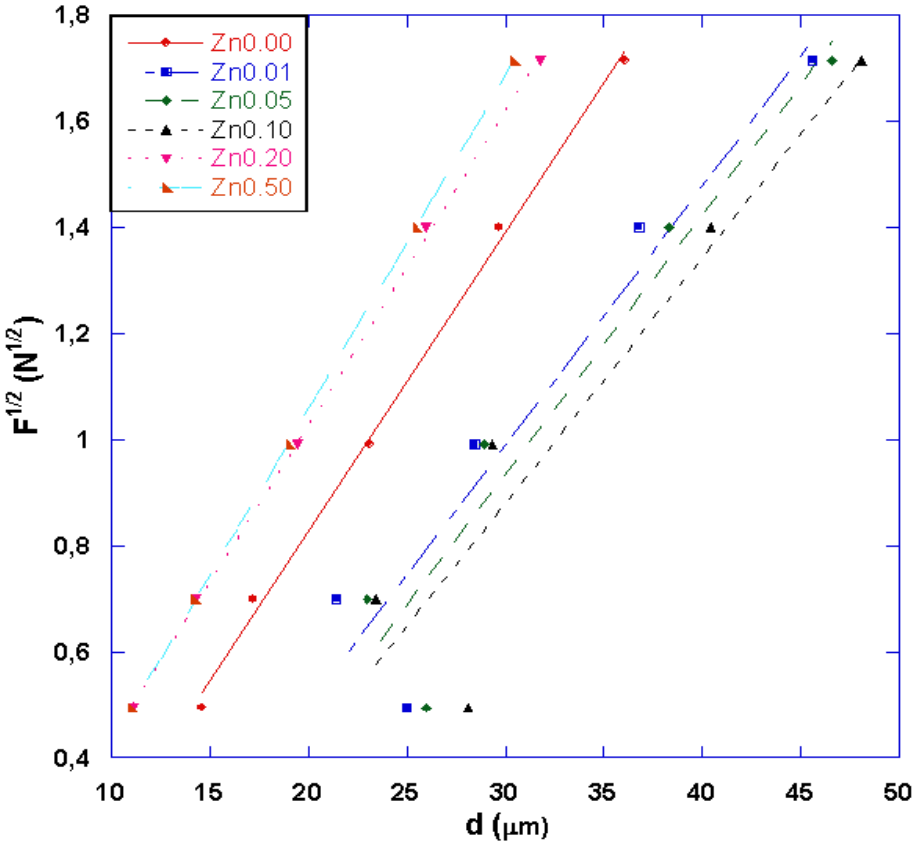
8.4.4.3. EPD (Elastik/Plastik Deformasyon) Modeline Göre Analiz

Çoğu çentik testinde çentiğin boyutu, çentici numune üzerinden kaldırıldıktan sonra ölçülür. Uç kaldırıldıktan sonra kalan çentik izi etrafında elastik geri kazanım ortaya çıkar. Böylece çentik boyutu belli bir dereceye kadar küçülür bu durumu göz önüne alarak yükten bağımsız sertlik değerini hesaplamak için ölçülen çentik boyutuna yeni bir terimin eklenmesi uygun görülmüştür. Bu durumu göz önüne alarak, EPD modelinde sertlik,

$$F = A(d_e + d_p)^2 \tag{8.13}$$

ifadesinden elde edilir. d_e elastik deformasyon, d_p ise plastik deformasyonu ile ilişkilidir. A ve d_e değerleri $F^{1/2} - d_p$ grafiğinden hesaplanmaktadır. Ayrıca yükten bağımsız mikrosertlik değeri, aşağıdaki denklemle tanımlanır:

$$H_{EPD} = 1854.4\ A \tag{8.14}$$



Şekil 8.13. Numunelerin EPD modeline göre $F^{1/2} - d_p$ grafiği

Tablo 8.8. *$F^{1/2} - d_p$ grafiğine göre hesaplanan $A_1^{1/2}$, d_e, H_{EPD} ve H_v değerleri*

Numuneler	$A_1^{1/2}$ (GPa)	d_e (μm)	H_{EPD} (GPa)	H_v (GPa)
$Zn_{0.00}$	0,056	-0,29	5,815	4,121-4,186
$Zn_{0.01}$	0,048	-0,47	4,272	2,621-2,687
$Zn_{0.05}$	0,049	-0,54	4,452	2,478-2,513
$Zn_{0.10}$	0,046	-0,51	3,923	2,224-2,360
$Zn_{0.20}$	0,059	-0,15	6,455	2,377-5,385
$Zn_{0.50}$	0,062	-0,19	7,128	5,608-5,882

Tablo 8.8.' de görüldüğü gibi $TÇBE$ davranışı gösteren tüm numuneler için grafiğin eğiminden bulunan d_e değeri negatif çıkmıştır. Yani uygulanan yüklerde sadece plastik deformasyon gözlenmiş hiçbir elastik deformasyon gözlenmemiştir. EPD modeli ile hesaplanan sertlik değerleri de plato bölgesinden oldukça uzaktır. Sonuç olarak, tüm numuneler için EPD modelinin gerçek sertlik değerlerinin belirlenmesinde yetersiz olduğu açıkça görülmektedir.

8.4.4.4. HK (Hays-Kendall) Yaklaşımına Göre Analiz

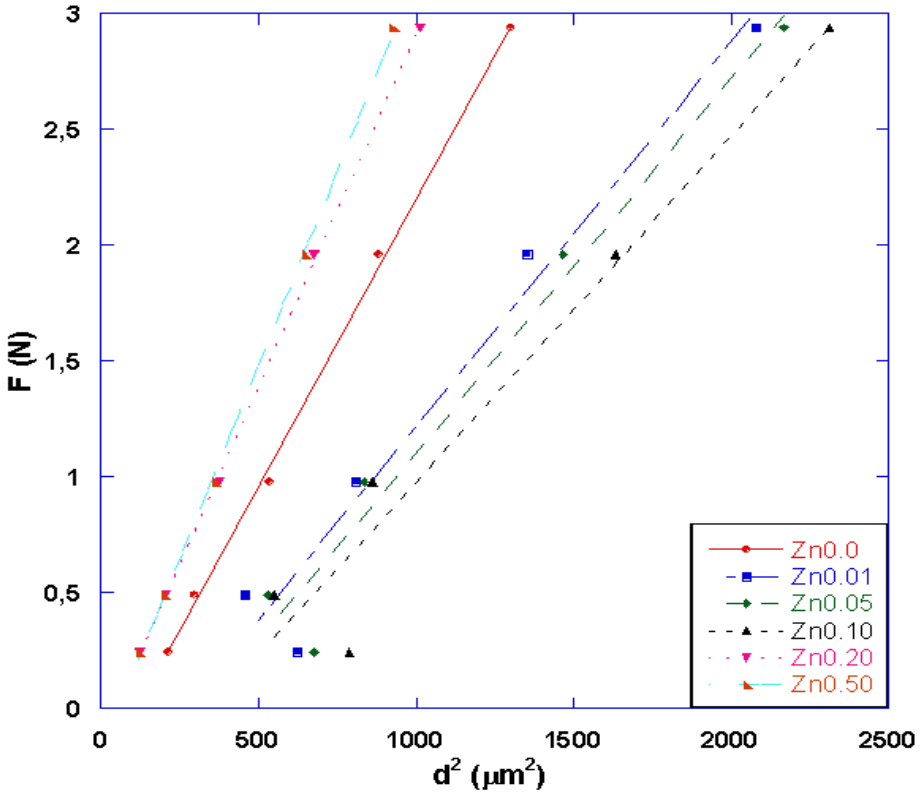
Hays ve Kendall' a göre numunede kalıcı deformasyon oluşturabilmek için minimum bir yük değerinin (W) olması gerekmektedir. Eğer uygulanan yük bu direnci aşamaz ise kalıcı deformasyonun oluşmayacağını ve sadece elastik deformasyonun meydana geleceğini ileri sürmüşlerdir. Yani bir test yükü, belirli bir limit değerinin altında sadece elastik deformasyon, bu değerin üstünde ise hem plastik hem de elastik deformasyon meydana getirilebilecektir.

$$F = W_{HK} - A_{HK} d^2 \tag{8.15}$$

Burada $A_{HK;}$ uygulanan yükten bağımsız bir sabit, W; iz oluşturmak için gerekli olan minimum yük miktarıdır. W ve A_{HK} değerleri $F - d^2$ grafiğinden hesaplanır ve bu grafikten elde edilen eğim bize A_{HK} değerini verecektir. Bu modelde yükten bağımsız sertlik değeri:

$$H_{HK} = 1854.4 \ A_{HK} \tag{8.16}$$

ile hesaplanmaktadır.



Şekil 8.14. Numunelerin HK yaklaşımına göre $F - d^2$ grafiği

Tablo 8.9. *$F - d^2$ grafiğine göre hesaplanan A_{HK}, W_{HK}, $\boldsymbol{H_{HK}}$ ve H_v değerleri*

Numuneler	$\boldsymbol{A_{HK}\ x10^{-4}\ (GPa)}$	$\boldsymbol{W_{HK}\ (N)}$	$\boldsymbol{H_{HK}\ (GPa)}$	$\boldsymbol{H_v\ (GPa)}$
$Zn_{0.00}$	24,84	-0,27	4,606	4,121-4,186
$Zn_{0.01}$	16,62	-0,44	3,082	2,621-2,687
$Zn_{0.05}$	28,89	-0,62	5,357	2,478-2,513
$Zn_{0.10}$	14,95	-0,51	2,772	2,224-2,360
$Zn_{0.20}$	30,58	-0,14	5,670	2,377-5,385
$Zn_{0.50}$	33,52	-0,19	6,215	5,608-5,882

Tablo 8.9.' da yükten bağımsız sertlik değeri, W_{HK} ve A_{HK} değerleri verilmiştir. Burada $TÇBE$ davranışı gösteren numunelerin W_{HK} değerinin negatif çıkması, uygulanan yükün plastik deformasyon oluşturmak için yeterli fakat elastik deformasyon için yetersiz olduğu şeklinde yorumlanabilir.

HK modeli ile hesaplanan sertlik değerleri plato bölgesinin dışında kalmaktadır. Bu sebeple HK modelinin gerçek sertlik değerlerinin belirlenmesinde yetersiz olduğu görülmektedir.

$TÇBE$ davranışı gösteren numuneler için ise şimdiye kadar uygulanan modeller içerisinde plato bölgesindeki sertlik değerlerine ulaşılamamıştır. Bu nedenle bu modellerin yanı sıra $TÇBE$ davranışını açıklamada çentici kaynaklı yarılma modeli (IIC) geliştirilmiştir.

8.4.4.5. Çentici Kaynaklı Yarılma (IIC) Modeline Göre Analiz

Bu model, Li and Bradt tarafından $TÇBE$ davranışını açıklamak için geliştirilen bir modeldir [27]. Modele göre, uygulanan test yükü maksimum derinlikte toplam numune direnci tarafından dengelenir. Bu direnç ise dört bileşenden oluşur:

- Ara yüzeylerde ucun ya da numunenin kayması
- Elastik deformasyon
- Plastik deformasyon
- Numune yarıkları

Li ve Bradt' e göre, sürtünme (kayma) ve elastik etkiler $ÇBE$ davranışına yol açarken, çentik yarıkları ise numunenin $TÇBE$ davranışı göstermesine neden olur. Li ve Bradt, PSR modelinde de elastik ve sürtünme etkilerinin önemini belirtmişlerdir. Bu model ile hesaplanan sertlik değeri;

$$H_v = \lambda_1 K_1 (F/d^2) + K_2 (F^{5/3}/d^3) \tag{8.17}$$

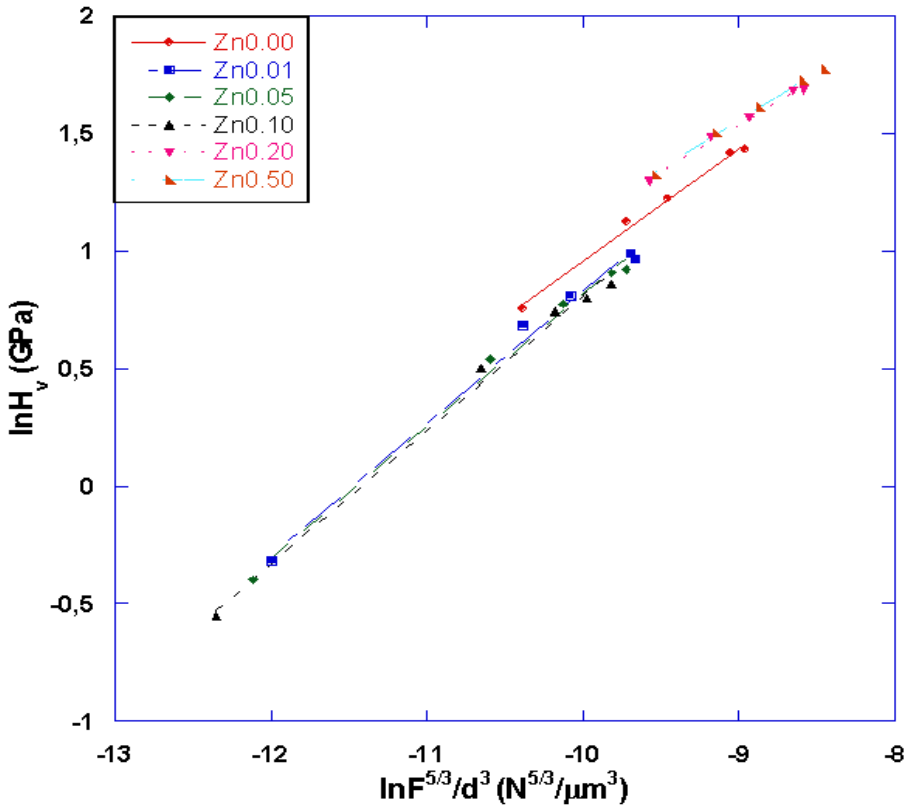
Burada λ_1; sabiti belirtirken, d; girinti boyutunu temsil etmektedir. K_1; girintinin geometrisiyle ilişkili iken, K_2; uygulanan yüke bağlıdır.

İdeal bir plastik malzeme için $H_v = K_1(F/d^2)$, $\lambda_1 = 1$ ve $K_2(F^{5/3}/d^3) = 0$' dır. Mükemmel gevrek katılar için $H_v = K_2(F^{5/3}/d^3)$ ve $\lambda_1 = 0$' dır. Yükten bağımsız mikrosertlik değerleri denklemin ikinci tarafından da bulunabilir:

$$H_v = K\left(F^{5/3}/d^3\right)^m \tag{8.18}$$

K ve m değerleri yükten bağımsız sabitlerdir. m üssü $ÇBE$ ya da $TÇBE$ davranışını açıklamada kullanılır. $m > 0{,}6$ iken numune $ÇBE$ davranışı gösterirken, $m < 0{,}6$ olduğunda ise $TÇBE$ davranışı gösterir [28, 29]. Sertlik analizinde, numunelerde elastik deformasyon gözlenmediği için bu model $TÇBE$ davranışı gösteren numuneler için en uygun sonucu vermiştir. Grafiğin eğiminden bulunan m üssü değerleri Tablo 8.10.' da gösterilmiştir.

Tablo 8.10. ve Tablo 8.11.' den görüldüğü gibi yapılan tüm modellemeler sonucunda $Y-123$ numunelerinin mikrosertlik analizinde en başarılı sonuç veren modelin IIC modeli olduğu açıkça görülmektedir. İlk başta yapılan analizler sonucunda da ($H_v - F$ grafiğine göre) tüm numunelerin $TÇBE$ davranışı sergilediğini belirtmiştik. Dolayısıyla uygulanan modeller içerisinde aslında $ÇBE$ davranışı için kullanılan modeller olan PSR, EPD ve HK modellerinin gerçek sertlik değerlerini vermeyeceği beklenen bir sonuçtur. Dolayısıyla literatürde de $TÇBE$ davranışını açıklamada kullanılan bir model olan IIC modelinin en iyi sonuç vermesi en olası durumdur.



Şekil 8.15. Numunelerin IIC modeline göre $\ln H_v - \ln\left(F^{5/3}/d^3\right)$ grafiği

Tablo 8.10. $ln\,H_v - ln(F^{5/3}/d^3)$ *grafiğine göre hesaplanan* m, $ln\,K$, H_{IIC} *ve* H_v *değerleri*

Numuneler	**m**	$\ln K\ (N^{(3-5m)/3}/\mu m^{(2-3m)})$	$H_{IIC}\ (GPa)$	$H_v\ (GPa)$
$Zn_{0.00}$	0,47	5,72	3,581	4,186-4,121
$Zn_{0.01}$	0,56	6,43	1,547	2,621-2,687
$Zn_{0.05}$	0,56	6,42	2,944	2,513-2,478
$Zn_{0.10}$	0,56	6,49	3,732	2,360-2,224
$Zn_{0.20}$	0,39	5,08	4,883	5,385-2,377
$Zn_{0.50}$	0,41	5,25	4,981	5,882-5,608

Tablo 8.11. *Tüm sertlik modellerine göre hesaplanan mikrosertlik değerleri*

Numuneler	$H_{PSR}\ (GPa)$	$H_{EPD}\ (GPa)$	$H_{HK}\ (GPa)$	$H_{IIC}\ (GPa)$	$H_v\ (GPa)$
$Zn_{0.00}$	5,550	5,815	4,606	3,581	4,121-4,186
$Zn_{0.01}$	3,907	4,272	3,082	1,547	2,621-2,687
$Zn_{0.05}$	3,886	4,452	5,357	2,944	2,478-2,513
$Zn_{0.10}$	3,495	3,923	2,772	3,732	2,224-2,360
$Zn_{0.20}$	6,362	6,455	5,670	4,883	2,377-5,385
$Zn_{0.50}$	7,076	7,128	6,215	4,981	5,608-5,882

9. SONUÇLAR

Bu çalışmada, Zn katkılı $YBCO$ tabanlı yüksek sıcaklık süperiletken numuneleri sol-gel yöntemi kullanarak üretilmiş ve elde edilen süperiletken numunelerin yapısal, elektrik ve mekanik özellikleri detaylı bir şekilde incelenmiştir. Numunelerin süperiletkenlik özelliklerini belirlemek için dc özdirenç, mekanik özelliklerini belirlemek için Vickers mikrosertlik, kristal yapı özelliklerinin ve örgü parametrelerinin tespiti için ise XRD ve SEM ölçümleri yapılmıştır. Ayrıca yapılan EDS ölçümleri ile de katkılama ile değişen iyon miktarları belirlenmiştir. Yapılan analizler neticesinde elde edilen sonuçlar aşağıda verişmiştir.

- XRD sonuçlarına göre elde edilen kırınım desenlerinde, dikkate değer bir değişime neden olan ikinci bir faza ve Zn iyonuna ait bir pike rastlanmamıştır. Bu sonuç, Zn atomlarının çoğunluğunun $Y-123$ kristal yapısı içerisine yerleştiğinin bir göstergesidir.
- Numunelere ait a ve b örgü parametrelerinin $Zn_{0.05}$ katkısına kadar arttığı, bu orandan sonra ise azaldığı görülmektedir. c örgü parametresi ise $Zn_{0.05}$ katkısına kadar azalmış ardından artış göstermiştir. Bu sonucu, $0{,}05$ katkı oranının bir eşik değer olduğu ve bu katkıdan sonraki tüm katkı oranlarında yapının bir miktar değiştiği şeklinde açıklayabiliriz.
- SEM sonuçlarına bakıldığında Zn katkısı arttıkça taneciklerin küçüldüğünü ve tanecikler arası boşlukların azaldığını söyleyebiliriz.
- $R-T$ ölçümleri ile oda sıcaklığı direncinin Zn katkısının artması ile arttığı gözlenmiştir.
- Katkısız numune ile kıyaslandığında süperiletkenliğe geçiş aralığı, ΔT_c, arttı. Bu durum, Zn katkılı numunelerin safsızlık seviyesinin daha yüksek olmasından ve örgü kusurlarından kaynaklanmış olabilir.
- Direncin sıfır olduğu (T_c^{offset}) sıcaklık $Zn_{0.00}, Zn_{0.01}$, $Zn_{0.05}$, $Zn_{0.10}$ ve $Zn_{0.20}$ numuneleri için sırayla $87\,K$, $65\,K$, $48\,K$, $46\,K$, ve $42\,K$ olarak ölçülmüştür. Zn miktarının artması ile T_c' nin azalması katkı ile oluşan hole filling (boşluk doldurma) olayı ile ilişkilendirilebilir.

- Süperiletkenliğe geçiş sıcaklığı (T_c^{onset}) ise katkısız numune için $89\,K$ iken $Zn_{0.01}$, $Zn_{0.05}$, $Zn_{0.10}$, $Zn_{0.20}$ ve $Zn_{0.50}$ katkılı numuneler için ise sırayla $84\,K$, $75\,K$, $56\,K$ ve $54\,K$ olarak ölçülmüştür. Sonuç olarak Zn katkısı ile süperiletkenliğe geçiş sıcaklığının (T_c^{onset}) azalmıştır.
- Numunelerin Vickers mikrosertlik, elastik modülü (E), gerilme (Y) ve kırılma dayanımı (K_{IC}) değerleri yüke bağlı olarak hesaplanmış ve yükle değişiminin lineer olmadığı görülmüştür.
- Malzeme yüzeyine uygulanan yükün artmasıyla mikrosertlik değerleri artmıştır. Yani malzeme, $TÇBE$ davranışı sergilemiştir. Bunun yanı sıra tüm numunelerin mikrosertlik değerleri yaklaşık $1{,}5\,N$' dan sonra değişmemiştir.
- Katkısız numune ile kıyaslandığında Zn katkısı ile de malzemenin mikrosertlik değeri değişmektedir. $Zn_{0.01}, Zn_{0.05}$ ve $Zn_{0.10}$ numunesine kadar mikrosertlik değeri azalmış, $Zn_{0.20}$ ve $Zn_{0.50}$ numunelerinde ise artış göstermiştir. Görülen azalma safsızlık fazlarının durumu ve düzensizlikle ilgilidir. Bu etkenler güçlü bağların zayıflamasına ve sonuçta mikrosertliğin azalmasına neden olur. Ayrıca H_v değerindeki bu azalma, tanecikler arası özdirencin artmasına, tanecikler arası iletim yüzeyinin azalmasına ve tanecik sınırlarında zayıflamalara neden olur. Burada malzeme davranışı değişmemiş, sadece mikrosertlik değerleri Zn katkısı ile değişiklik göstermiştir.
- E, Y ve K_{IC} değerleri mikrosertlik davranışıyla aynı eğilimdedir. K_{IC} değerindeki negatiflik malzemenin $TÇBE$ davranışı sergilemesinden kaynaklanmaktadır.
- Yükten bağımsız mikrosertlik değerleri Meyer Yasası, orantılı numune direnci modeli (PSR), Elastik/Plastik deformasyon modeli (EPD), Hays Kendall (HK) Yaklaşımı ve Çentici kaynaklı yarılma (IIC) modeli ile belirlenmiştir.
- Bu modeller analiz edildiğinde $TÇBE$ davranışı sergileyen Zn katkılı $Y-123$ süperiletken numuneler için en uygun model IIC modeli olarak belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

[1] Buckel, W., Kleiner, R. (2004). *Superconductivity Fundamentals and Applications.*

[2] Onnes, H. K. (1908). Proc. of the Royal Academy. *Amsterdam*, (11), 168.

[3] Onnes, H. K. (1913). Comm. Leiden, Suppl., (34).

[4] Onnes, H. K. (1911). *Superconductivity and Magnetism*. Comm. Phys. Lab. Univ. Leiden, 119-120.

[5] Meissner, W., Oschenfeld, R. (1933). Upper Critical Fields of High$-T_c$ Superconducting $Y-Ba-Cu-O$. *Nature*, (132), 931-935.

[6] Bardeen, J., Cooper, L. N., Schrieffer, J. R. (1957). *Phys. Rev*., (108), 1175.

[7] Bednorz, J. G. ve Müller, K. A. (1988). *Rev. Mod. Phys*., (60), 585.

[8] Tanaka, Y., Hasebe, T., Yanagiya, T. ve Maeda, H. (1991). *Japan J. Appl. Phys*., (31), L21.

[9] Wu, M. K., Ashborn, C. J., Torng, L. R., Meng, L., Gao, Z. J., Huang, Y. Q., et al. (1987). Superconductivity at $95\,K$ in a New Mixed Phase $YBaCuO$ Compounds at Ambient Pressure. *Physical Review Letters, 58*, 908-1002.

[10] Micheal, C., Hervieu, M., Borel, M. M., Grandin, A., Deslandes, F., Provost, J., et al. (1987). Superconductivity in the $Bi-Sr-Cu-O$ system. *Physics B*, (68), 421-423.

[11] Maeda, H., ve Tanaka, Y. (1988). *Japan J. Appl. Phys*., (4), L209.

[12] Tarascon, M. J., ve Le Page, Y. (1988). *Phys. Rev. B*, (37,38).

[13] Chu, M. K., Ashbourn, J. R., Tourng, C. J., Meng, L. R., Gao, L., Huang, Z. J., et al. (1987). Superconductivity at $93\,K$ in a new mixed-phase $Y-Ba-Cu-O$ compound system at ambient pressure. *Physical review*, (58), 908-910.

[14] Nagamatsu, J., Nakagawa, N., Muranaka, T., Zenitani, Y., Akimitsu, J. (2001). *Nature*, (410), 63.

[15] Heiden, C. (2002). *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, (11), 832.

[16] Hott, R., Rietschel, H. (1988). *Applied Superconductivity Status Report*, Forschungszentrum Karlsruhe.

[17] Biju, A., Sarun, P. M., Aloysius, R. P., Syamaprasad, U. (2008). Flux pinning properties of Yb substituted $(Bi, Pb) - 2212$. *Journal of Alloys and Compounds*, (454), 46-51.

[18] Kölemen, U., Uzun, O., Yılmazlar, M., Güçlü, N., Yanmaz, E. (2006). Hardness and microstructure analysis of $Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr_2Ca_{2-x}Sm_xCu_3O_7$ polycrystalline superconductors. *Journal of Alloys and Compounds*, (415), 300-306.

[19] M. Tosun, S. Ataoğlu, L. Arda, Ö. Öztürk, E. Aşıkuzun, D. Akcan, O. Çakıroğlu. (2014). Structural and mechanical properties of $ZnMgO$ nanoparticles. *J. Mater. Sci. Eng. A*, (590), 416–422.

[20] Josephson, B. D. (1962). Possible new effects in superconductive tunneling. P*hys. Let.*, (1), 251-253.

[21] Pippard. A. B. (1953). The coherence concept in superconductivity. *Physica*, *19*, 765–774.

[22] Polinger, V., Haskel, D., Stern, E. A. (1998). John-Teller Impurity States in $LaSrCuO$: XAFS Evidence and Implications for High T_c Superconductivity.

[23] Bednorz, J. G. ve Müller, K. A. (1986). *Z. Phys.*, *B64* (2), 189–193.

[24] Sheng, Z. Z. & Hermann, A. M. (1988). Superconductivity in the Rare-Earth-Free $Tl_\delta - Ba_\delta - Cu_d - O$ System Above Liquid-Nitrogen Tempature. *Nature*, *332*, 55.

[25] Kumakura, H., Togano, K, Uehara, M., Maeda, H., Takahasni. K., Nakao. M. (1989). Magnetic Properties and Microstructure of Sintered High-T_c $Bi - Sr - Ca - Cu - O$ and $Tl - Ca - Ba - Cu - O$ Oxides. *IEEE Transactions on Magnetics, 25*, 2546-2549.

[26] Rose-Innes, A. C., & Rhoderic, E. H. (1978). *Introduction to Superconductivity*. New York: Pergamon, 5.

[27] Putilin, S. N., Antipov, E. V., Chmaissen, O., Marezio, M. (1993). Superconductivity at 94 K in $HgBa_2CuO_{4+d}$. *Nature, 362*, 226.

[28] Bull S. J., Page T. F., Yoffe E. H.Philos. (1989). *Mag. Lett.*, (59), 281–288.

[29] Awad R., Abou Aly, A. I., Kamal M., Anas M. (2011). *J. Supercond. Nov. Magn.*, *24* (6), 1947–1956.

[29] Mourachkine, A. (2002). High-Temperature Superconductivity in Cuprates. *Kluwer Academic Pusblishers*, New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow.

[30] Ford, P. J. & Saunders, G. A. (2005). *The Rise of the Superconductors*. Boca Raton, London, New York, Washington: CRC Press, 46-48.

[31] Aydın, H., ve Terzioğlu, C. (2009). Mechanical and superconducting properties of $Bi_{1.8}Pb_{0.35}Sr_{1.9}Ca_{2.1}Cu_3Gd_xO_y$. *Chinese Journal of Physics*, (47), 192-206.

[32] Tarascon, J. M., McKinnon, W. R., Barboux, P., Hwang, D. M., Bagley, B. G., Greene, L. H. et al. (1988). Preparation, Structure, and Properties of the Superconducting Compound Series $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_y$ with $n = 1, 2$ and 3. *Physical Review B, 38*, 2504.

[33] Saxena, A. K. (2010). *High-Temperature Superconductors*. New York: Springer Heidelberg Dordecht, 123-210.

[34] Poole, C. P., Farach, H. A., Creswick, R. J., Prozorov, R. (1995). *Superconductivity*. Elsevier, 208-209.

[35] Cryot, M. & Pavura, D. (1992). *Introduction to Superconductivity and High-T_c Materials.* U. S. A.: World Scientific Publishing, 181-182.

[36] Fossheim, K. & Sudbo, A. (2004). *Superconductivity Physics and Applications*. England: John Wiley & Sons, 37-39.

[37] Yılmazlar, M., Çetinkara,. H. A., Nursoy, M., Öztürk, Ö., Terzioğlu, C. (2006). Thermal expansion and Vickers hardness measurements on $Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr_2Ca_{2-x}Sm_xCu_3O_y$ superconductors. *Physica C*, (442), 101-107.

[38] L. Arda, Ö. Öztürk, E. Aşıkuzun, S. Ataoğlu. (2013). Structural and mechanical properties of transition metals doped $ZnMgO$ nanoparticles. *Powder Techn.*, (235), 479–484.

[39] Guillaume, M., Allenspach, P., Henggeler, W., Mesot, J., Roessli, B., Staub, U. et al. (1994). A Systematic Low-Temperature Neutron Diffraction Study of the $RBa_2Cu_3O_x$ $(R = yttrium\ and\ rare\ earths; x = 6\ and\ 7)$ Compounds. *Journal of Physics: Condensed Matter 6.*

[40] González, M. T., Hari-Babu, N. ve Cardwell, D. A. (2002). Enhancement of J_c Under Magnetic by Zn Doping in Melt-Textured $Y - Ba - Cu - O$ Superconductors. *Supercond. Sci. Technol.*, *15*, 1372-1376.

[41] Çelik, Ş. (2006). $(Y_{1-x}Yb_{x/2}Gd_{x/2})Ba_2Cu_3O_{7-x}$ ve $(Yb_{1-x}Gd_x)Ba_2Cu_3O_{7-x}$ Süperiletkenlerinin Yapısal ve Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi. Doktora Tezi, *Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.* Trabzon.

[42] Bilgeç, G. (2004). Sb_2O_3 Katkılı $YBCO$ Süperiletken Seramiklerin Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, *Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*. İzmir.

[43] Skakle, J. M. S. (1998). Crystal Chemical Substitutions and Doping $YBa_2Cu_3O_x$ and Related Superconductors. *Materials Science and Engineering, 23*, 1-40.

[44] Kölemen, U., Çelebi, S., Yoshino, Y., Öztürk, A. (2004). Mechanical Properties of $YBCO$ and $YBCO + ZnO$ Polycrystalline Superconductors Using Vickers Hardness Test at Cryogenic Temperatures. *Physica C, 406*, 20-26.

[45] Gaganidze, E., Halbritter, J. (2004). Morphology and Transport Properties of Ca −Doped Superconducting Epitaxial $YBCO$ Films. *Supercond. Sci. Technol., 17*, 1346-1352.

[46] Seron, D., Oates, D. E., Anderson, A. C., Hammerl, G., Mannhart, J., Hirst, P. J., et al. (2004). Effect of Ca Doping on the Nonlinear Microwave Properties of $YBCO$ Thin Films. *Supercond. Sci. Technol., 17*, S422-S426.

[47]. Cheng, C. H., Zhu, X. T., Zhau, Y. (2003). Chemical Preferential Doping in Grain Boundaries of Melt Textured $YBa_2Cu_3O_y$ Superconductors. *Supercond. Sci. Technol., 16*, 130-136.

[48] Obhi, H. S., Salje, E. K. H. (1992). Evidence for Superconducting Fluctuations at 180 K: İnfluence of Zn, Fe and Co Doping on the Phonon Renormalization of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. *J. Phys: Condens. Matter, 4*, 195-204.

[49]. Tachikawa, K., Inoune, T., Zama, K., Hikichi, Y. (1992). Effects of Some Additional Elements on the Reaction Diffusion in High$-T_c$ Oxide Composites. *Supercond. Sci. Technol., 5*, 386-390.

[50] Zheng, G., Zhang, J. (2002). The Effect of the Substitution on Ferroelectric Ordering of $Cu - O$ Chains in $YBCO$ Oxides. *Supercond. Sci. Technol., 15*, 1398-1403.

[51] Sung Yong, G., Suh, J. D. (1997). Superconducting Properties of Doped-*YBCO* Ultra Thin Films. *Physica C, 282-287*, 667-668.

[52] Bhalodia, J. A., Shaikh, I. A., Kuberkar, D. G., Baldha, G. J., Kulkarni, R. G. (1994). Influence of Molybdenum- Substitution on Superconductivity of Yttrium Barium Cuprate. *Mat. Res. Bull., 29*, 89-95.

[53] Elizabeth, S., Anand, A., Bhat, S. V., Subramanyam, S. V., Bhat, H. L. (1999). Influence of Cobalt Doping on Superconducting Transition in As-Grown $YBCO$ Single Crystals. *Solid State Communications, 109*, 333-338.

ÖZGEÇMİŞ



Adı Soyadı : Gökçen ASLAN AYDEMİR
Doğum Yeri ve Yılı : Kastamonu-1987
Medeni Hali : Evli
Yabancı Dili : İngilizce (YökDil:50)
E-posta : gökçen.aslan87@gmail.com

Eğitim Durumu

Lise : Kastamonu Kuzeykent Yabancı Dil Ağırlıklı Süper Lisesi
Lisans : Gazi Üniversitesi Polatlı Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü
Yüksek Lisans : Kastamonu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Bölümü