T.C.
KASTAMONU ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

SOL-JEL YÖNTEMİ İLE HAZIRLANAN Tb VE Zn KATKILI YBCO-123 VE YBCO-358 SÜPERİLETKENLERİNİN İNCELENMESİ

GÜLNUR GÜDÜCÜ

DOKTORA TEZİ

PROF. DR. ÖZGÜR ÖZTÜRK

ARALIK - 2022
KASTAMONU

TEZ ONAYI

Gülnur GÜDÜCÜ tarafından hazırlanan "**SOL-JEL YÖNTEMİ İLE HAZIRLANAN Tb VE Zn KATKILI YBCO-123 VE YBCO-358 SÜPERİLETKENLERİNİN İNCELENMESİ**" adlı tez çalışmasının savunma sınavı **28.12.2022** tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği ile Kastamonu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Ana Bilim Dalı Doktora Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Danışman	Prof. Dr. Özgür ÖZTÜRK Kastamonu Üniversitesi	.....
Eş Danışman	Prof. Dr. Serap SAFRAN Ankara Üniversitesi	.....
Jüri Üyesi	Prof. Dr. Haluk KORALAY Gazi Üniversitesi	.....
Jüri Üyesi	Prof. Dr. Şükrü ÇELİK Sinop Üniversitesi	.....
Jüri Üyesi	Doç. Dr. Aslı KURNAZ Kastamonu Üniversitesi	.....
Jüri Üyesi	Doç. Dr. Elif AŞIKUZUN Kastamonu Üniversitesi	.....

Jüri üyeleri tarafından kabul edilmiş olan bu tez Kastamonu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca onanmıştır.

Enstitü Müdürü V. Doç. Dr. Osman ÇİÇEK .....

TAAHHÜTNAME

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde 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, bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini bildirir ve taahhüt ederim.

Gülnur GÜDÜCÜ

ÖZET

DOKTORA TEZİ

SOL-JEL YÖNTEMİ İLE HAZIRLANAN Tb VE Zn KATKILI YBCO-123 VE YBCO-358 SÜPERİLETKENLERİNİN İNCELENMESİ

GÜLNUR GÜDÜCÜ

KASTAMONU ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI
DANIŞMAN:PROF. DR. ÖZGÜR ÖZTÜRK
EŞ DANIŞMAN:PROF. DR. SERAP SAFRAN

Bu çalışmada, sol-jel üretim yöntemi kullanılarak hazırlanan bakır tabanlı $Y_{1-x}(Tb)_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, $YBa_2Cu_{3-x}(Zn)_xO_{7-\delta}$, $Y_{3-x}(Tb)_xBa_5Cu_8O_{18-\delta}$ ve $Y_3Ba_5Cu_{8-x}(Zn)_xO_{18-\delta}$ süperiletken numuneleri incelenmiştir. Asetat bazlı bileşikler kullanılarak hazırlanan numuneler, 800 °C de üç kez kalsinasyon işlemi, 930°C'de 24 saat sinterleme ve 500°C'de 5 saat boyunca oksijen ortamında bekletme süreçlerinin ardından preslenerek süperiletken bulk (yığın) forma dönüştürülmüştür. Üretilen numunelerin yapısal özelliklerinin karakterizasyonunda X-ışınları kırınım (XRD) difraktometresi, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dağılım spektroskopisi (EDS), elektriksel özelliklerin belirlenmesi için sıcaklığa bağlı özdirenç (ρ-T) ölçümleri, manyetik özelliklerin tespitinde ise doğru akım manyetizasyon (VSM) ölçümleri kullanılmış ve mikromekanik özelliklerin tespitinde Vickers mikrosertlik ölçümlerinden yararlanılmıştır. Numunelerin; XRD analizi sonuçlarına göre ortorombik kristal yapıda oldukları tespit edilmiş, elektriksel ölçüm sonuçlarına göre de süperiletken özellik gösterdikleri belirlenmiştir. Her iki YBCO fazında ve her iki katkı türünde üretilen tüm numunelerde katkılama, süperiletkenliğe geçişteki kritik sıcaklık değerini düşürmüştür. Buna ek olarak VSM ölçüm sonuçlarına göre katkılama miktarına bağlı olarak kritik akım yoğunluğu değerleri de genel olarak azalmıştır. Ayrıca Vickers mikrosertlik ölçümlerinin sonuçları incelendiğinde Tb ve Zn katkılı tüm numunelerin Çentik Boyutu Etkisi (ISE) davranışı gösterdiği ve sonuçların değerlendirilmesinde en uygun modelin Çentici Kaynaklı Kırılma Modeli (IIC) olduğu anlaşılmıştır. Çalışmada iki ayrı YBCO fazında üretilen bulk numunelerin üretim yönteminin, katkı türü ve miktarının, malzemenin yapısal, elektriksel, manyetik ve mekanik özellikleri üzerindeki etkilerinin incelenmesi ve sonuç olarak süperiletkenlik özellikleri gelişmiş, teknolojik performansı yüksek malzeme üretimine katkı sağlanması amaçlanmıştır.

ANAHTAR KELİMELER:YBCO-123, YBCO-358, Tb, Zn, Sol-Jel

Aralık 2022, 233 Sayfa

ABSTRACT

PH.D THESIS

THE INVESTIGATION OF Tb AND Zn DOPED YBCO-123 AND YBCO-358 SUPERCONDUCTORS PRODUCED BY SOL-GEL ROUTE

GÜLNUR GÜDÜCÜ

KASTAMONU UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
DEPARTMENT OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING
SUPERVISOR:PROF. DR. ÖZGÜR ÖZTÜRK
CO-SUPERVISOR:PROF. DR. SERAP SAFRAN

In this study, copper-based $Y_{1-x}(Tb)_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, $YBa_2Cu_{3-x}(Zn)_xO_{7-\delta}$, $Y_{3-x}(Tb)_xBa_5Cu_8O_{18-\delta}$ and $Y_3Ba_5Cu_{8-x}(Zn)_xO_{18-\delta}$ superconductor samples prepared using the sol-gel production method were examined. The samples prepared using acetate-based compounds were converted into superconducting bulk form by pressing after three times calcination at 800°C, sintering at 930°C for 24 hours and waiting at 500°C for 5 hours in an oxygen environment. X-ray diffraction (XRD) diffractometry, scanning electron microscopy (SEM) and energy distribution spectroscopy (EDS) are used to characterize the structural properties of the produced samples, temperature-dependent resistivity (ρ-T) measurements are used to determine the electrical properties, and direct current magnetization (VSM) is used to determine the magnetic properties. In addition, Vickers microhardness measurements were used to determine the micromechanical properties. According to the results of XRD analysis of the samples, it was understood that they were in orthorhombic crystal structure, and it was determined that they showed superconducting properties according to the electrical measurement results. In all samples produced in both YBCO phases and both additive types, the doping reduced the critical temperature value for transition to superconductivity. In addition, according to the VSM measurement results, the critical current density values have generally decreased depending on the amount of doping. Also, when the results of Vickers microhardness measurements were examined, it was understood that all Tb and Zn doped samples showed indentation size effect (ISE) behavior and the indentation-induced cracking (IIC) model was the most appropriate model for evaluating the results. It is aimed to examine the effects of the production method of the bulk samples produced in two different YBCO phases, the type and ratio of dopants with partial substituon on the structural, electrical, magnetic and mechanical properties of the material, and as a result to contribute to the production of materials with improved superconductivity and high technological performance.

KEYWORDS:YBCO-123, YBCO-358, Tb, Zn, Sol-Gel

December 2022, 233 Page

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasını yaptığım uzun süreçte katkısı bulunan herkese bilgi, deneyim ve desteklerinden dolayı teşekkürü borç bilirim.

Öncelikle Prof. Dr. Atıf ÇETİNER'e manevi desteğinden dolayı saygılarımı sunuyorum.

Özellikle bu çalışmanın tüm aşamalarında akademik bilgi ve deneyimini paylaşmasının yanı sıra desteği, sabrı ve anlayışı için tez danışmanım Prof. Dr. Özgür ÖZTÜRK'e çok teşekkür ediyorum. Bu çalışmanın tamamlanmasında çok yoğun desteği ve yardımı olan eş danışmanım Prof. Dr. Serap SAFRAN'a nezaketi ve ilgisi için çok teşekkür ederim.

Her zaman desteğini hissettiğim Doç Dr. Elif AŞIKUZUN TOKEŞER ve Doç Dr. Aslı KURNAZ'a yardım ve rehberliklerinden dolayı teşekkür ederim. Çalışmama önemli katkıları bulunan çok değerli jüri üyeleri Prof. Dr. Haluk Koralay'a ve Prof. Dr. Şükrü Çelik'e teşekkür ediyorum.

Çalışmamın başından beri her türlü desteğinden dolayı Dr. Fatih BULUT'a içtenlikle teşekkür ediyorum. Laboratuvar çalışmalarındaki yardımları için Öğretim Görevlisi Sedat KURNAZ'a teşekkür ediyorum.

Ve yaşamın her anında yanımda hissettiğim sevgili eşim İlkay'a, hayatımın anlamı çocuklarım Rüzgâr ve Demir'e ve bana hep destek olan aileme teşekkür ediyorum

GÜLNUR GÜDÜCÜ

Kastamonu, 2022

İÇİNDEKİLER

Sayfa

TEZ ONAYI ..... **ii**
TAAHHÜTNAME ..... **iii**
ÖZET ..... **iv**
ABSTRACT ..... **v**
TEŞEKKÜR ..... **vi**
İÇİNDEKİLER ..... **vii**
ŞEKİLLER DİZİNİ ..... **x**
TABLOLAR DİZİNİ ..... **xiv**
FOTOĞRAFLAR DİZİNİ ..... **xvi**
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ ..... **xvii**
1. GİRİŞ **1**
2. GENEL BİLGİLER **3**
2.1 Süperiletkenliğin Tarihi Gelişimi 4
2.2 Süperiletkenlerin Özellikleri 6
2.2.1 Sıfır Direnç 6
2.2.2 Meissner Etkisi 10
2.2.3 London Denklemleri ve Manyetik Girme Derinliği 12
2.2.4 I.tip Süperiletkenlerde Kritik Akımlar 13
2.2.5 I. Tip Süperiletkenlerde Mıknatıslanma 14
2.2.6 Eşuyum Uzunluğu 17
2.2.7 Josephson Etkisi 18
2.2.8 II. Tip Süperiletkenler 18
2.2.9 Karışık Durum 19
2.2.10 II. Tip Süperiletkenlerde Mıknatıslanma 22
2.2.11 II. Tip Süperiletkenlerde Kritik Akımlar 22
2.2.12 Akı Sabitleme Kuvveti 23
2.2.13 Bean Kritik Durum Modeli 25
2.2.14 Bardeen, Cooper ve Schrieffer (BCS) Teorisi 27
2.2.15 Yüksek Sıcaklık Süperiletkenliği 29
2.2.16 Y-Ba-Cu-O Süperiletken Sistemi 31
2.2.17 Anizotropi 35
2.3 Neden Bu Kadar Az Pratik Süperiletken? 35
3. LİTERATÜR TARAMASI **38**
4. ÜRETİM YÖNTEMİ VE KARAKTERİZASYON TEKNİKLERİ **46**
4.1 Sol-Jel Yöntemi 46
4.2 X-Işını Kırınımı Analizi 47
4.3 Taramalı Elektron Mikroskobu ve Elektron Dağılımı Spektrometresi 48
4.4 Elektriksel Özdirenç Ölçümü 49
4.5 DC Manyetizasyon Ölçümü 50
4.6 Mikrosertlik Ölçümü 51
4.6.1 Vickers Mikrosertlik Testi 51
5. MATERYAL VE METOT **54**
5.1 Numunelerin Hazırlanması 54
5.1.1 Katkısız Numuneler 54

5.1.2 Tb Katkılı Y-123 Numuneleri 55
5.1.3 Zn Katkılı Y-123 Numuneleri 56
5.1.4 Tb Katkılı Y-358 Numuneleri 57
5.1.5 Zn Katkılı Y-358 Numuneleri 58
5.2 Numune Üretim Süreçleri 59
5.2.1 Solüsyon Hazırlama (Sol-Jel Yöntemi) 59
5.2.2 Isıl İşlem 60
5.3 Analiz ve Ölçme Yöntemleri 63
5.3.1 X-Işını Kırınımı Analizi 63
5.3.2 Taramalı Elektron Mikroskobu ve Enerji Dağılım Spektroskopisi Analizi 66
5.3.3 Sıcaklığa Bağlı Özdirenç Ölçümü 66
5.3.4 DC Manyetizasyon Analizi 68
5.3.5 Mikrosertlik Analizi 69
5.3.6 Sertliğe Bağlı Mekanik Özelliklerin Tanımlanması 71
5.3.7 Modellemeler 72
5.3.7.1 Meyer yasası 72
5.3.7.2 Hays-Kendall (HK) yaklaşımı 73
5.3.7.3 Elastik/plastik deformasyon (EPD) modeli 73
5.3.7.4 Orantılı numune direnci (PSR) modeli 74
5.3.7.5 Çentici kaynaklı kırılma (IIC) modeli 74
6. TARTIŞMA VE BULGULAR 76
6.1 Tb Katkılı Y-123 Numuneleri 76
6.1.1 XRD Analizi 76
6.1.2 SEM ve EDS Analizi 79
6.1.3 Elektriksel Özdirenç Analizi 90
6.1.4 Taşıyıcı Yoğunluğu Analizi 93
6.1.5 Manyetik Özelliklerin Analizi 95
6.1.6 Mekanik Özelliklerin Analizi 99
6.1.6.1 Modellemeler 101
6.2 Zn Katkılı Y-123 Numuneleri 107
6.2.1 XRD Analizi 107
6.2.2 SEM ve EDS Analizi 110
6.2.3 Elektriksel Özdirenç Analizi 119
6.2.4 Taşıyıcı Yoğunluğu Analizi 121
6.2.5 Manyetik Özelliklerin Analizi 122
6.2.6 Mekanik Özelliklerin Analizi 126
6.2.6.1 Modellemeler 128
6.3 Tb Katkılı Y-358 Numuneleri 135
6.3.1 XRD Analizi 135
6.3.2 SEM ve EDS Analizi 138
6.3.3 Elektriksel Özdirenç Analizi 148
6.3.4 Taşıyıcı Yoğunluğu Analizi 150
6.3.5 Manyetik Özelliklerin Analizi 151
6.3.6 Mekanik Özelliklerin Analizi 155
6.3.6.1 Modellemeler 157
6.4 Zn Katkılı Y-358 Numuneleri 163
6.4.1 XRD Analizi 163
6.4.2 SEM ve EDS Analizi 166

6.4.3 Elektriksel Özdirenç Analizi 175
6.4.4 Taşıyıcı Yoğunluğu Analizi 177
6.4.5 Manyetik Özelliklerin Analizi 178
6.4.6 Mekanik Özelliklerin Analizi 182
6.4.6.1 Modellemeler 184
7. SONUÇLAR 190
7.1 Tb ve Zn KatkılıY-123 Numunelerinin Karşılaştırılması 190
7.2 Tb ve Zn KatkılıY-358 Numunelerinin Karşılaştırılması 197
7.3 Tb KatkılıY-123 ve Y-358 Numunelerinin Karşılaştırılması 204
7.4 Zn KatkılıY-123 ve Y-358 Numunelerinin Karşılaştırılması 211
7.5 Genel Değerlendirme 218
KAYNAKLAR 224
ÖZGEÇMİŞ 232

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1 Onnes tarafından Hg için çizilen direnç-sıcaklık grafiği 3
Şekil 2.2 Süperiletkenliğin keşfinden bu yana kritik sıcaklığın evrimi 6
Şekil 2.3 Bir süperiletken ve normal bir metal için elektriksel özdirenç-sıcaklık grafiği 8
Şekil 2.4 Meissner etkisi 8
Şekil 2.5 Sıcaklık gradiyenti 10
Şekil 2.6 (a) Mükemmel iletkenliğe sahip I. tip süperiletkende (b) Süperiletken olmayan malzemede (FC) ve (ZFC) deneyleri..... 11
Şekil 2.7 Uygulanan manyetik alanın yarı-sonsuz süperiletkenin içine sızması 13
Şekil 2.8 I.tip süperiletken için tipik M'ye karşı H eğrisi 15
Şekil 2.9 I. tip ve II. tip süperiletkenlerin manyetik alan yoğunluğunun sıcaklığa bağlı değişimi 16
Şekil 2.10 Bir yalıtkan ile birbirinden ayrılmış süperiletkende Josephson etkisi 18
Şekil 2.11 (a) II.tip süperiletkenin karışık durumu (b) Süperiletken elektronların konsantrasyonunun konum ile değişimi (c) Manyetik akı yoğunluğunun değişimi (d) Bir YSS malzemesindeki girdap örgüsünün, elektron mikroskopisi ile ortaya çıkarılan plan görünümü... 21
Şekil 2.12 Kusursuz II. tip süperiletken için tipik mıknatıslanma eğrisi 22
Şekil 2.13 (a) Bir ferromanyette ve (b) tip II süperiletkende akım akış şeması..... 25
Şekil 2.14 (a) Elektron fonon bağlantısı nedeniyle kristal örgü boyunca hareket ederken eşleştirilen iki elektron. (b) Elektronların bozon değişimi yoluyla etkileşimi (kristal örgü fononu) (c) Fermi yüzeyine yakın iki elektron arasındaki çekici etkileşim 28
Şekil 2.15 (a) Ortorombik $YBa_2Cu_3O_7$ ve (b) tetragonal $YBa_2Cu_3O_6$ kristal yapısı. 32
Şekil 2.16 YBCO nun (a) kritik sıcaklığının oksijen katkısına bağlı değişimi (b) kritik akım yoğunluğunun uygulanan manyetik alana bağımlılığı.... 33
Şekil 2.17 Y-358 sisteminin kristal yapısı 34
Şekil 2.18 Periyodik tablodaki süperiletken elementler..... 36
Şekil 4.1 Sol-jel yönteminin işleyiş şeması 47
Şekil 4.2 X-ışını oluşumunun şematik gösterimi 47
Şekil 4.3 X-ışınlarının kristal düzlemlerinden yansıması 48
Şekil 4.4 SEM cihazının çalışma prensibi 49
Şekil 4.5 Dört nokta kontak yöntemine ait şematik gösterim 49
Şekil 4.6 Elektriksel ölçüm sistemine ait şematik gösterim..... 50
Şekil 4.7 VSM cihazı 51
Şekil 4.8 (a) Vickers mikrosertlik testinde kullanılan piramit uçlu çentici, (b) piramit uçlu çenticinin yüzeyde bıraktığı iz 52
Şekil 4.9 Sertliğin uygulanan yükle değişimi 53
Şekil 5.1 Isıl işlem basamakları 62
Şekil 5.2 Numune üretim basamakları..... 63
Şekil 6.1 Tb katkılı Y-123 numunelerinin XRD grafiği 77
Şekil 6.2 Tb katkılı Y-123 numunelerinin XRD grafiğindeki (013)-(103) ve (006)-(200) pikleri..... 78

Şekil 6.3 Katkısız Y-123 numunesine ait (a) 5000 büyütmede SEM görüntüsü (b) 10000 büyütmede SEM görüntüsü 81
Şekil 6.4 Katkısız Y-123 numunesine ait EDS görüntüsü 82
Şekil 6.5 %1 Tb katkılı Y-123 numunesine ait (a) 5000 büyütmede SEM görüntüsü (b) 10000 büyütmede SEM görüntüsü 83
Şekil 6.6 %1 Tb katkılı Y-123 numunesine ait EDS görüntüsü 84
Şekil 6.7 %5 Tb katkılı Y-123 numunesine ait (a) 5000 büyütmede SEM görüntüsü (b) 10000 büyütmede SEM görüntüsü 85
Şekil 6.8 %5 Tb katkılı Y-123 numunesine ait EDS görüntüsü 86
Şekil 6.9 %10 Tb katkılı Y-123 numunesine ait (a) 5000 büyütmede SEM görüntüsü (b) 10000 büyütmede SEM görüntüsü 87
Şekil 6.10 %10 Tb katkılı Y-123 numunesine ait EDS görüntüsü 88
Şekil 6.11 %15 Tb katkılı Y-123 numunesine ait (a) 5000 büyütmede SEM görüntüsü (b) 10000 büyütmede SEM görüntüsü (c) EDS görüntüsü 89
Şekil 6.12 %15 Tb katkılı Y-123 numunesine ait EDS görüntüsü 90
Şekil 6.13 Tb katkılı Y-123numunelerinin özdirenç-sıcaklık grafiği 91
Şekil 6.14 Y-123 numunelerinin taşıyıcı yoğunluğunun Tb katkı oranına bağlı değişimi 94
Şekil 6.15 Tb katkılı Y-123 numunelerinin 20 K'de (a) manyetizasyon-manyetik alan grafiği (b) kritik akım yoğunluğu-manyetik alan grafiği 96
Şekil 6.16 Tb katkılı Y-123 numunelerinin 20K'de (a) Çivileme kuvvetinin manyetik alana bağlı eğişim grafiği (b) Normalize çivileme kuvvetinin normalize manyetik alana bağlı değişim grafiği 98
Şekil 6.17 Tb katkılı Y-123 numunelerine ait mikrosertlik grafiği 101
Şekil 6.18 Tb katkılı Y-123 numunelerine ait lnF-lnd grafiği 102
Şekil 6.19 Tb katkılı Y-123 numunelerine ait F-d^2 grafiği 103
Şekil 6.20 Tb katkılı Y-123 numunelerine ait $F^{1/2}$-d grafiği 105
Şekil 6.21 Tb katkılı Y-123 numunelerine ait F/d-d grafiği 106
Şekil 6.22 Tb katkılı Y-123 numunelerine ait ln H_V- ln $F^{5/3}/d^3$ grafiği 107
Şekil 6.23 Zn katkılı Y-123 numunelerinin XRD grafiği 108
Şekil 6.24 Zn katkılı Y-123 numunelerine ait XRD grafiğindeki (013)-(103) ve (006)-(200) pikleri 110
Şekil 6.25 %1 Zn katkılı Y-123 numunesine ait (a) 5000 büyütmede SEM görüntüsü (b) 10000 büyütmede SEM görüntüsü 112
Şekil 6.26 %1 Zn katkılı Y-123 numunesine EDS görüntüsü 113
Şekil 6.27 %5 Zn katkılı Y-123 numunesine ait (a) 5000 büyütmede SEM görüntüsü (b) 10000 büyütmede SEM görüntüsü 114
Şekil 6.28 %5 Zn katkılı Y-123 numunesine ait EDS görüntüsü 115
Şekil 6.29 %10 Zn katkılı Y-123 numunesine ait (a) 5000 büyütmede SEM görüntüsü (b) 10000 büyütmede SEM görüntüsü 116
Şekil 6.30 %10 Zn katkılı Y-123 numunesine ait EDS görüntüsü 117
Şekil 6.31 %15 Zn katkılı Y-123 numunesine ait (a) 5000 büyütmede SEM görüntüsü (b) 10000 büyütmede SEM görüntüsü 118
Şekil 6.32 %15 Zn katkılı Y-123 numunesine ait EDS görüntüsü 119
Şekil 6.33 Zn katkılı Y-123 numunelerinin özdirenç-sıcaklık grafiği 120
Şekil 6.34 Zn katkılı Y-123 numunelerinin taşıyıcı yoğunluğunun katkı oranına bağlı değişimi 122

Şekil 6.35 Zn katkılı Y-123 numunelerinin 20K'de (a) manyetizasyon- manyetik alan grafiği (b) kritik akım yoğunluğu-manyetik alan grafiği 124
Şekil 6.36 Zn katkılı Y-123 numunelerinin 20 K'de (a) Çivileme kuvvetinin manyetik alana bağlı eğişim grafiği (b) Normalize çivileme kuvvetinin normalize manyetik alana bağlı değişim grafiği 125
Şekil 6.37 Zn katkılı Y-123 numunelerine ait sertlik grafiği 127
Şekil 6.38 Zn katkılı Y-123 numunelerine ait lnF-lnd grafiği 129
Şekil 6.39 Zn katkılı Y-123 numunelerine ait F-d^2 grafiği 131
Şekil 6.40 Zn katkılı Y-123 numunelerine ait $F^{1/2}$-d grafiği 132
Şekil 6.41 Zn katkılı Y-123 numunelerine ait F/d-d grafiği 133
Şekil 6.42 Zn katkılı Y-123 numunelerine ait ln H_V-ln $F^{5/3}/d^3$ grafiği 134
Şekil 6.43 Tb katkılı Y-358 numunelerinin XRD grafiği 136
Şekil 6.44 Tb katkılı Y-358 numunelerinin XRD grafiğindeki (108)-(018) ve (200)-(020) pikleri 137
Şekil 6.45 Katkısız Y-358 numunesine ait a)5000 büyütmede SEM görüntüsü b)10000 büyütmede SEM görüntüsü 139
Şekil 6.46 Katkısız Y-358 numunesine ait EDS görüntüsü 140
Şekil 6.47 %1 Tb katkılı Y-358 numunesine ait (a) 5000 büyütmede SEM görüntüsü (b) 10000 büyütmede SEM görüntüsü 141
Şekil 6.48 %1 Tb katkılı Y-358 numunesine ait EDS görüntüsü 142
Şekil 6.49 %5 Tb katkılı Y-358 numunesine ait (a) 5000 büyütmede SEM görüntüsü (b) 10000 büyütmede SEM görüntüsü 143
Şekil 6.50 %5 Tb katkılı Y-358 numunesine ait EDS görüntüsü 144
Şekil 6.51 %10 Tb katkılı Y-358 numunesine ait (a) 5000 büyütmede SEM görüntüsü (b) 10000 büyütmede SEM görüntüsü 145
Şekil 6.52 %10 Tb katkılı Y-358 numunesine ait EDS görüntüsü 146
Şekil 6.53 %15 Tb katkılı Y-358 numunesine ait (a) 5000 büyütmede SEM görüntüsü (b) 10000 büyütmede SEM görüntüsü 147
Şekil 6.54 %15 Tb katkılı Y-358 numunesine ait EDS görüntüsü 148
Şekil 6.55 Tb katkılı Y-358 numunelerinin özdirenç-sıcaklık grafiği 150
Şekil 6.56 Tb katkılı Y-358 Taşıyıcı yoğunluğunun katkı oranına bağlı değişimi 151
Şekil 6.57 Tb katkılı Y-358 numunelerinin 20 K'de (a) manyetizasyon-manyetik alan grafiği (b) kritik akım yoğunluğu-manyetik alan grafiği 153
Şekil 6.58 Tb katkılı Y-358 numunelerinin 20 K'de (a) Çivileme kuvvetinin manyetik alana bağlı eğişim grafiği (b) Normalize çivileme kuvvetinin normalize manyetik alana bağlı değişim grafiği 154
Şekil 6.59 Tb katkılı Y-358 numunelerine ait mikrosertlik grafiği 157
Şekil 6.60 Tb katkılı Y-358 numunelerine ait lnF-lnd grafiği 158
Şekil 6.61 Tb katkılı Y-358 numunelerine ait F-d^2 grafiği 159
Şekil 6.62 Tb katkılı Y-358 numunelerine ait $F^{1/2}$-d grafiği 160
Şekil 6.63 Tb katkılı Y-358 numunelerine ait F/d-d grafiği 161
Şekil 6.64 Tb katkılı Y-358 numunelerine ait ln H_v- ln $F^{5/3}/d^3$ grafiği 163
Şekil 6.65 Zn katkılı Y-358 numunelerinin XRD grafiği 165
Şekil 6.66 Zn katkılı Y-358 numunelerinin XRD grafiğindeki (108)-(018) ve (200)-(020) pikleri 166
Şekil 6.67 %1 Zn katkılı Y-358 numunesine ait (a) 5000 büyütmede SEM görüntüsü (b) 10000 büyütmede SEM görüntüsü 168

Şekil 6.68 %1 Zn katkılı Y-358 numunesine ait EDS görüntüsü 169
Şekil 6.69 %5 Zn katkılı Y-358 numunesine ait (a) 5000 büyütmede SEM görüntüsü (b) 10000 büyütmede SEM görüntüsü 170
Şekil 6.70 %5 Zn katkılı Y-358 numunesine ait EDS görüntüsü 171
Şekil 6.71 %10 Zn katkılı Y-358 numunesine ait (a) 5000 büyütmede SEM görüntüsü (b) 10000 büyütmede SEM görüntüsü 172
Şekil 6.72 %10 Zn katkılı Y-358 numunesine ait EDS görüntüsü 173
Şekil 6.73 %15 Zn katkılı Y-358 numunesine ait (a) 5000 büyütmede SEM görüntüsü (b) 10000 büyütmede SEM görüntüsü 174
Şekil 6.74 %15 Zn katkılı Y-358 numunesine ait EDS görüntüsü 175
Şekil 6.75 Zn katkılı Y-358 numunelerinin özdirenç-sıcaklık grafiği 176
Şekil 6.76 Zn katkılı Y-358 numunelerinin taşıyıcı yoğunluğunun katkı oranına bağlı değişimi 178
Şekil 6.77 Zn katkılı Y-358 numunelerinin 20 K'de (a) manyetizasyon-manyetik alan grafiği (b) kritik akım yoğunluğu-manyetik alan grafiği 180
Şekil 6.78 Zn katkılı Y-358 numunelerinin 20 K'de (a) Çivileme kuvvetinin manyetik alana bağlı eğişim grafiği (b) Normalize çivileme kuvvetinin normalize manyetik alana bağlı değişim grafiği 181
Şekil 6.79 Zn katkılı Y-358 numunelerine ait mikrosertlik grafiği 182
Şekil 6.80 Zn katkılı Y-358 numunelerine ait lnF-lnd grafiği 184
Şekil 6.81 Zn katkılı Y-358 numunelerine ait F-d^2 grafiği 186
Şekil 6.82 Zn katkılı Y-358 numunelerine ait $F^{1/2}$-d grafiği 187
Şekil 6.83 Zn katkılı Y-358 numunelerine ait F/d-d grafiği 188
Şekil 6.84 Zn katkılı Y-358 numunelerine ait ln H_V-ln $F^{5/3}/d^3$ grafiği 189
Şekil 7.1 Tb ve Zn katkılı Y-123 numunelerine ait XRD sonuçları 190
Şekil 7.2 Tb ve Zn katkılı Y-123 numunelerine ait SEM sonuçları 193
Şekil 7.3 Tb ve Zn katkılı Y-123 numunelerine ait ρ-T sonuçları 194
Şekil 7.4 Tb ve Zn katkılı Y-123 numunelerine ait J_c-H ve M-H eğrileri 195
Şekil 7.5 Tb ve Zn katkılı Y-123 numunelerine ait sertlik sonuçları 196
Şekil 7.6 Tb ve Zn katkılı Y-358 numunelerine ait XRD sonuçları 198
Şekil 7.7 Tb ve Zn katkılı Y-358 numunelerine ait SEM sonuçları 199
Şekil 7.8 Tb ve Zn katkılı Y-358 numunelerine ait ρ-T sonuçları 200
Şekil 7.9 Tb ve Zn katkılı Y-358 numunelerine ait ait J_c-H ve M-H eğrileri 201
Şekil 7.10 Tb ve Zn katkılı Y-358 numunelerine ait sertlik sonuçları 202
Şekil 7.11 Tb katkılı Y-123 ve Y-358 numunelerine ait XRD sonuçları 204
Şekil 7.12 Tb katkılı Y-123 ve Y-358 numunelerine ait SEM sonuçları 206
Şekil 7.13 Tb katkılı Y-123 ve Y-358 numunelerine ait ρ-T sonuçları 207
Şekil 7.14 Tb katkılı Y-123 ve Y-358 numunelerine ait ait J_c-H ve M-H eğrileri 209
Şekil 7.15 Tb katkılı Y-123 ve Y-358 numunelerine ait sertlik sonuçları 210
Şekil 7.16 Zn katkılı Y-123 ve Y-358 numunelerine ait XRD sonuçları 212
Şekil 7.17 Zn katkılı Y-123 ve Y-358 numunelerine ait SEM sonuçları 213
Şekil 7.18 Zn katkılı Y-123 ve Y-358 numunelerine ait ρ-T sonuçları 214
Şekil 7.19 Zn katkılı Y-123 ve Y-358 numunelerine ait J_c-H ve M-H eğrileri 216
Şekil 7.20 Zn katkılı Y-123 ve Y-358 numunelerine ait sertlik sonuçları 217

TABLOLAR DİZİNİ

Sayfa

Tablo 2.1 Metalik elementler için kritik sıcaklık ve kritik alan değerleri 9
Tablo 2.2 Bakır tabanlı bazı bileşiklerin ortam basıncındaki kritik sıcaklık değerleri 30
Tablo 2.3 Pratik güç cihazlarında kullanılan süperiletkenler 36
Tablo 5.1 Y-123 ve Y-358 fazında üretilen katkısız numunelerin kimyasal formülleri 55
Tablo 5.2 Y-123 ve Y-358 fazına ait katkısız numune üretiminde kullanılan hammadde miktarları 55
Tablo 5.3 Y123 fazında üretilen Tb katkılı numunelerin kimyasal formülleri 55
Tablo 5.4 Y123 fazına ait Tb katkılı numune üretiminde kullanılan hammadde miktarları 56
Tablo 5.5 Y123 fazında üretilen Zn katkılı numunelerin kimyasal formülleri 56
Tablo 5.6 Y123 fazına ait Zn katkılı numune üretiminde kullanılan hammadde miktarları 57
Tablo 5.7 Y358 fazında üretilen Tb katkılı numunelerin kimyasal formülleri 57
Tablo 5.8 Y358 fazına ait Tb katkılı numune üretiminde kullanılan hammadde miktarları 58
Tablo 5.9 Y358 fazında üretilen Zn katkılı numunelerin kimyasal formülleri 58
Tablo 5.10 Y358 fazına ait Zn katkılı numune üretiminde kullanılan hammadde miktarları 59
Tablo 6.1 Tb katkılı Y-123 numunelerinin tanecik boyutu, örgü parametreleri ve ortorombiklik katsayısı değerleri 79
Tablo 6.2 Katkısız Y-123 numunesinin EDS sonuçları 82
Tablo 6.3 %1 Tb katkılı Y-123 numunesinin EDS sonuçları 84
Tablo 6.4 %5 Tb katkılı Y-123 numunesinin EDS sonuçları 86
Tablo 6.5 %10 Tb katkılı Y-123 numunesinin EDS sonuçları 88
Tablo 6.6 %15 Tb katkılı Y-123 numunesinin EDS sonuçları 90
Tablo 6.7 Tb katkılı Y-123 numunelerinin ρ-T ölçümüne ait değerler 92
Tablo 6.8 Tb katkılı Y-123numunelerinin taşıyıcı yoğunluğu değerleri 94
Tablo 6.9 Tb katkılı Y-123 numunelerine ait H_v, E, Y, K_{IC} ve B_i değerleri 100
Tablo 6.10 Tb katkılı Y-123 numunelerine ait n ve A değerleri 102
Tablo 6.11 Tb katkılı Y-123 numunelerine ait A_{HK} ve W_{HK} değerleri 103
Tablo 6.12 Tb katkılı Y-123 numunelerine ait A_{EPD} ve d_0 değerleri 104
Tablo 6.13 Tb katkılı Y-123 numunelerine ait α ve β değerleri 105
Tablo 6.14 Tb katkılı Y-123 numunelerine ait lnK ve m değerleri 107
Tablo 6.15 Zn katkılı Y-123 numunelerinin tanecik boyutu, örgü parametreleri ve ortorombiklik katsayısı değerleri 110
Tablo 6.16 %1 Zn katkılı Y-123 numunesinin EDS sonuçları 113
Tablo 6.17 %5 Zn katkılı Y-123 numunesinin EDS sonuçları 115
Tablo 6.18 %10 Zn katkılı Y-123 numunesinin EDS sonuçları 117
Tablo 6.19 %15 Zn katkılı Y-123 numunesinin EDS sonuçları 119
Tablo 6.20 Zn katkılı Y-123 numunelerinin ρ-T ölçümüne ait değerler 121
Tablo 6.21 Zn katkılı Y-123 numunelerinin taşıyıcı yoğunluğu değerleri 122
Tablo 6.22 Zn katkılı Y-123 numunelere ait H_v, E, Y, K_{IC} ve B_i değerleri 127

Tablo 6.23 Zn katkılı Y-123 numunelerine ait n ve A değerleri 129
Tablo 6.24 Zn katkılı Y-123 numunelerine ait A_{HK} ve W_{HK} değerleri 130
Tablo 6.25 Zn katkılı Y-123 numunelerine A_2 ve d_0 değerleri 132
Tablo 6.26 Zn katkılı Y-123 numunelerine ait α ve β değerleri 133
Tablo 6.27 Zn katkılı Y-123 numunelerine ait lnK ve m değerleri 135
Tablo 6.28 Tb katkılı Y-358 numunelerinin tanecik boyutu, örgü parametreleri ve ortorombiklik katsayısı değerleri 137
Tablo 6.29 Tb Katkısız Y-358 numunesinin EDS sonuçları 140
Tablo 6.30 %1 Tb katkılı Y-358 numunesinin EDS sonuçları 142
Tablo 6.31 %5 Tb katkılı Y-358 numunesinin EDS sonuçları 144
Tablo 6.32 %10 Tb katkılı Y-358 numunesinin EDS sonuçları 146
Tablo 6.33 %15 Tb katkılı Y-358 numunesinin EDS sonuçları 148
Tablo 6.34 Tb katkılı Y-358 numunelerinin ρ-T ölçümüne ait değerler 149
Tablo 6.35 Tb katkılı Y-358 numunelerinin taşıyıcı yoğunluğu değerleri 151
Tablo 6.36 Tb katkılı Y-358 numunelere ait H_v, E, Y, K_{IC} ve B_i değerleri 155
Tablo 6.37 Tb katkılı Y-358 numunelerine ait n ve A değerleri 158
Tablo 6.38 Tb katkılı Y-358 numunelerine ait A_{HK} ve W_{HK} değerleri 159
Tablo 6.39 Tb katkılı Y-358 numunelerine ait A_{EPD} ve d_0 değerleri 160
Tablo 6.40 Tb katkılı Y-358 numunelerine ait α ve β değerleri 162
Tablo 6.41 Tb katkılı Y-358 numunelerine ait lnK ve m değerleri 163
Tablo 6.42 Zn katkılı Y-358 numunelerinin tanecik boyutu, örgü parametreleri ve ortorombiklik katsayısı değerleri 165
Tablo 6.43 %1 Zn katkılı Y-358 numunesinin EDS sonuçları 169
Tablo 6.44 %5 Zn katkılı Y-358 numunesinin EDS sonuçları 171
Tablo 6.45 %10 Zn katkılı Y-358 numunesinin EDS sonuçları 173
Tablo 6.46 %15 Zn katkılı Y-358 numunesinin EDS sonuçları 175
Tablo 6.47 %15 Zn katkılı Y-358 numunelerinin ρ-T ölçümüne ait değerler 176
Tablo 6.48 Zn katkılı Y-358 numunelerinin taşıyıcı yoğunluğu değerleri 178
Tablo 6.49 Zn katkılı Y-358 numunelerine ait H_v, E, Y, K_{IC} ve B_i değerleri 183
Tablo 6.50 Zn katkılı Y-358 numunelerine ait n ve A değerleri 184
Tablo 6.51 Zn katkılı Y-358 numunelerine ait A_{HK} ve W_{HK} değerleri 185
Tablo 6.52 Zn katkılı Y-358 numunelerine ait A_{EPD} ve d_0 değerleri 186
Tablo 6.53 Zn katkılı Y-358 numunelerine ait α ve β değerleri 188
Tablo 6.54 Zn katkılı Y-358 numunelerine ait lnK ve m değerleri 189
Tablo 7.1 Katkısız, Tb ve Zn katkılı Y-123 numunelerine ait doyum bölgesi Vickers mikrosertlik değerleri ve H_{HK}, H_{EPD}, H_{PSR}, H_{IIC} modellerinin mikrosertlik değerleri 197
Tablo 7.2 Katkısız, Tb ve Zn katkılı Y-358 numunelerine ait doyum bölgesi Vickers mikrosertlik değerleri ve H_{HK}, H_{EPD}, H_{PSR}, H_{IIC} modellerinin mikrosertlik değerleri 203
Tablo 7.3 Katkısız, Tb katkılı Y-123 ve Y-358 numunelerine ait doyum bölgesi Vickers mikrosertlik değerleri ve H_{HK}, H_{EPD}, H_{PSR}, H_{IIC} modellerinin mikrosertlik değerleri 211
Tablo 7.4 Katkısız, Zn katkılı Y-123 ve Y-358 numunelerine ait doyum bölgesi Vickers mikrosertlik değerleri ve H_{HK}, H_{EPD}, H_{PSR}, H_{IIC} modellerinin mikrosertlik değerleri 218

FOTOĞRAFLAR DİZİNİ

Sayfa

Fotoğraf 5.1 (a) Tüm malzemelerin eklenmesiyle elde edilen turkuaz renkli şeffaf solüsyon (b) Solüsyonun jel formuna dönüşmüş hali 60
Fotoğraf 5.2 (a) Agat havanda dövülmüş toz numune (b) Alümina pota içine konulmuş toz numune (c) tablet halindeki numune 60
Fotoğraf 5.3 (a) Specac marka hidrolik pres cihazı (b) Protherm PLT-120/5 model kül fırın..... 61
Fotoğraf 5.4 Sinterlemede kullanılan Protherm PTF-15/45/450 model tüp fırın..... 61
Fotoğraf 5.5 XRD analizinde kullanılan Bruker D8 Advance model X-ışınları difraktometresi 64
Fotoğraf 5.6 SEM ve EDS analizinde kullanılan FEI Quanta Feg 250 model taramalı elektron mikroskobu ve EDAX marka enerji dağılım spektrometresi 66
Fotoğraf 5.7 Elektriksel direnç ölçüm sistemi 67
Fotoğraf 5.8 Lake Shore Cryotronics 7400-S model VSM (Titreşen Örnek Manyetometresi) sistemi 68
Fotoğraf 5.9 Shimadzu HVM-2 model Vickers mikrosertlik test cihazı 71

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

Å	**:** Angstrom
K	**:** Kelvin
μ	**:** Mikro
λ	**:** Dalga boyu
ξ	**:** Eşuyum uzunluğu
λ	**:** Girme derinliği
χ	**:** Manyetik duygunluk

Kısaltmalar

e	**:** Elektron
SEM	**:** Taramalı elektron mikroskobu
EDX	**:** Enerji dağılım spektoroskopisi
XRD	**:** X-ışını difraksiyonu
VSM	**:** Titreşen örnek manyetometresi
meV	**:** Mili elektron volt
GPa	**:** Gigapaskal
YSS	**:** Yüksek sıcaklık süperiletkeni
DSS	**:** Düşük sıcaklık süperiletkeni
Y-123	**:** Yitriyum, baryum, bakır ve oksijen süperiletkeninin 123 fazı
Y-358	**:** Yitriyum, baryum, bakır ve oksijen süperiletkeninin 358 fazı

1. GİRİŞ

Birçok malzeme birbirinden farklı olarak yeterince düşük bir sıcaklığa soğutulduklarında elektriksel özdirençleri birdenbire sıfıra düşer, bu durum süperiletkenlik olarak adlandırılır.

Katıhal fiziğinde, süperiletkenlik kavramı keşfinin üzerinden on yıllarca sonra bile teorik açıklamalara meydan okuyacak gelişmelere tanık olmuştur. 1911'de Onnes tarafından süperiletkenliğin ilk keşfinden sonra, Bardeen, Cooper ve Shrieffer'in süperiletkenlik durumunu tanımlayan başarılı bir mikroskobik açıklama (BCS teorisi) yapmaları 1957 yılında gerçekleşmiştir. 1986'da Bednorz ve Müller tarafından, teorik çalışanları çok şaşırtan, asla mümkün olmadığı düşünülen sıcaklıklarda yeni tür süperiletkenler keşfedilmiştir. BCS teorisi, ~30 K'in üzerindeki sıcaklıklarda süperiletkenliği açıklayamazken bu yeni tip malzemelerde, yani bakır tabanlı yüksek sıcaklık süperiletkenlerinde, uygun koşullarda 160 K'e kadar geçiş sıcaklıklarına (T_c) ulaşılabilmiştir. O günden günümüze kadar geçen zamanda, yüksek sıcaklıktaki malzemelerin süperiletkenlik mekanizmasını tam olarak açıklayabilen evrensel olarak üzerinde anlaşmaya varılmış bir teori henüz yoktur. Dikkate değer olan sadece kupratların (bakır tabanlı) süperiletkenliği değil, aynı zamanda malzemeye uygulanan küçük kimyasal modifikasyonlar sonucunda yüksek sıcaklık süperiletkenlerinin yapısal, elektriksel, manyetik ve mekanik özellikleri gibi pek çok önemli özelliğinin değişime uğraması ve malzemenin kimyasal yapısındaki ve bileşimindeki nano boyuttaki değişimlere karşı bile güçlü bir duyarlılık göstermesidir. Bu durum malzemenin karakteristik özelliklerini anlamakta ve açıklamakta önemli zorluklar oluşturmakta ve yüksek kaliteli malzemeler elde etmek için kapsamlı deneyler yapmayı son derece önemli hale getirmektedir. Bu çalışmada kupratların en saf ve en mükemmel kristallerinden biri olan YBCO'nun iki ayrı fazına, iki farklı katkı türünün dört farklı molar yüzde oranında katkılanması ile üretilen malzemelere ait sonuçların hem malzemeyi tanımak hem de teknolojik cihazlara uyarlanabilir pratik süperiletken üretimi anlamında katkı sağlaması amaçlanmıştır. Bu düzlemde sol-jel yöntemiyle üretilen YBCO-123 ve YBCO-358 fazlarına Zn ve Tb katkılayarak; Y'un Tb ile Cu'ın

ise Zn ile kısmı yer değiştirmesi gerçekleştirilmiş ve elde edilen 18 numune üzerinde kapsamlı analizler ve ölçümler yapılmıştır. Bu tez çalışmasında,

- Yapısal karakterizasyon için XRD, SEM ve EDS ölçümleri,
- Elektriksel karakterizasyon için ρ-T ölçümü
- Manyetik karakterizasyon için VSM ölçümleri,
- Mekanik karakterizasyon için Vickers Sertlik Ölçümleri alınmıştır.

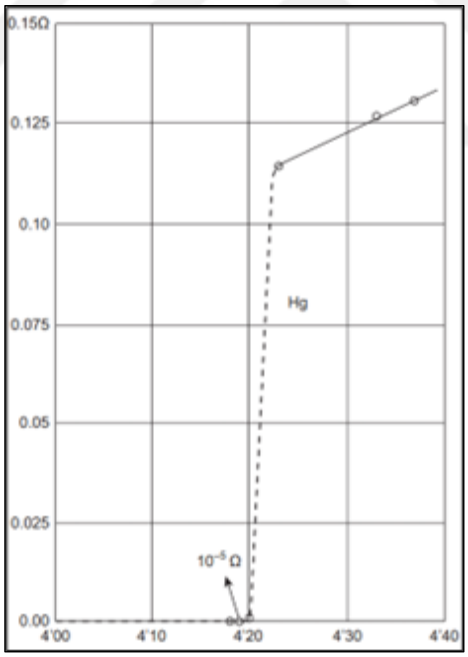
Analizler, sol-jel yöntemiyle üretilen bulk numuneler üzerinde yapılmış olup, sonuçlar dört grupta toplanmış ve karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Bu gruplandırmalar aşağıdaki şekilde yapılmıştır;

- YBCO-123 Fazına Tb katkılama
- YBCO-123 fazına Zn katkılama
- YBCO-358 fazına Tb katkılama
- YBCO-358 fazına Zn katkılama

2. GENEL BİLGİLER

Süperiletkenlerin iki temel özelliği vardır: Birinci özellik, belirli bir kritik sıcaklık değerinin altında elektrik akımına karşı malzeme direncinin tamamen sıfıra düşmesi, ikinci özellik ise, bu kritik sıcaklık değeri altında süperiletkenin içine manyetik akının nüfuz edememesi, yani malzemenin manyetik alanlardan korunmuş olmasıdır.

Süperiletkenlik 1911'de Leiden'de K. Onnes tarafından birkaç K sıcaklığa ulaşmak için gerekli soğutma tekniğinin bulunmasının ardından yani He'un sıvılaştırılmasından sadece 3 yıl sonra keşfedilmiştir (Şekil 2.1). Uzun yıllar boyunca birçok bilim insanın bu konuda yaptığı çalışmalarla birlikte, 1950'lerde ve 1960'larda, klasik süperiletkenlerle ilgili teorik resim dikkate değer ve eksiksiz bir biçimde ortaya çıkmıştır (Tinkham, 1996).



Şekil 2.1 Onnes tarafından Hg için çizilen direnç-sıcaklık grafiği

Süperiletkenliğin keşfinden beri sayısız fizikçinin çalışma yürüttüğü bu alanda birçok mekanizma öne sürülmüş, bunların doğruluğunu (ya da yanlışlığını) göstermek amacıyla tasarlanan sayısız deneyle teoriler titizlikle sınanmıştır. 1957'de J. Bardeen, L. Cooper ve R. Schrieffer tarafından ortaya atılan ve süperiletkenliği birçok yönüyle açıklayabilen mikroskobik BCS teorisi çok önemli bir gelişme olarak değerlendirilerek

büyük bir başarı kazanmıştır (Bardeen vd., 1957). Düşük sıcaklıklarda süperiletkenlik özelliği gösteren birçok malzemenin keşfedildiği uzun süreç boyunca süperiletkenliğin olgunluğa eriştiği ve teorik resmin bütünüyle ortaya koyulduğu düşünülürken çok sonraları, birbirinden oldukça farklı iki tip süperiletkenin var olduğu anlaşılmıştır. Uzun yıllar gerçekleşmesi hayal olarak görülen yüksek sıcaklıklarda süperiletkenlik konusundaki çalışmalar G.J. Bednorz ve A. Müller'in La-Ba-Cu-O sisteminde BCS teorisinin öngördüğü yaklaşık 30 K barajını aşmayı başarmaları ile birlikte yüksek T_c araştırmaları büyük bir ivme kazanmıştır (Bednorz ve Müller, 1986).

Bu iki tip süperiletkenin ortak birçok özelliğinin yanı sıra en belirgin farklılıkları uygulanan manyetik alan içindeki davranışlarında ortaya çıkmaktadır. I. tip süperiletkenler, genellikle elementlerden oluşup, nispeten zayıf manyetik alanlarda süperiletken özelliklerini kaybederken, II. tip süperiletkenler ise genellikle alaşımlardan oluşurlar ve süperiletken özelliklerini kaybetmeden güçlü manyetik alanlara dayanabilmektedirler. Ginzburg-Landau parametrelerine göre II. tip süperiletken sınıfında olan birkaç saf element (niyobyum, vanadyum ve teknesyum dahil olmak üzere) dikkate değer istisnalardır. Her iki tip süperiletkenliğin özellikleri birbirinden oldukça farklıdır ve bu nedenle ayrı ayrı incelenmeleri gerekmektedir.

2.1 Süperiletkenliğin Tarihi Gelişimi

- W. Meissner ve R. Ochsenfeld (1933) tarafından, kritik sıcaklık değeri altında (bu sıcaklıkta süperiletkenlerin direnci sıfır olur) zayıf bir dış manyetik alandaki süperiletkenlerde manyetik alan dışarlanması keşfedilmiştir.

- F. London ve H. London (1935) tarafından, $T \leq T_c$'de direncin yok olmasını açıklamak için iki akışkan modeli önerilmiştir. Bu yaklaşımla Meissner etkisi ve girme derinliği (λ) yani süperiletken malzemenin içi manyetik akıyı dışarı atarken, akının süperiletken içinde akabileceği ve bu akı büyüklüğün süperiletkenin içine doğru üstel azalışı açıklanmıştır.

- V. Ginzburg ve L. Landau (1950) tarafından, alanların dağılımını ve süperiletkenlik elektronlarının sayısının varyasyonunu hesaplamak için Ginzburg-Landau teorisi önerilmiştir.

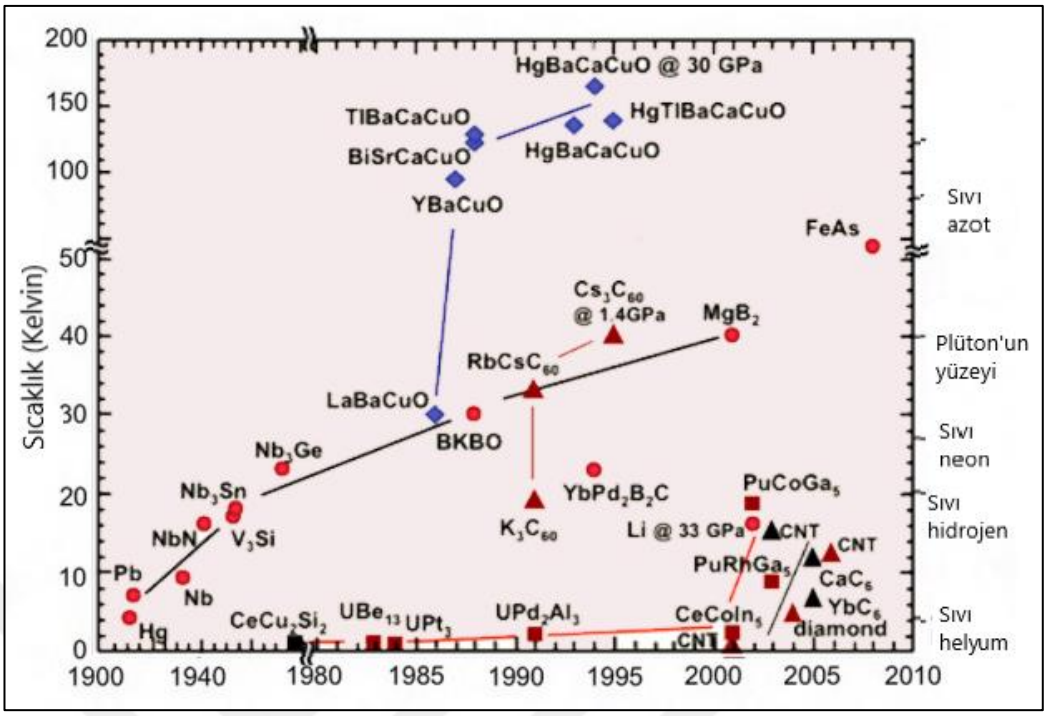
- A. Abrikosov (1957) tarafından, iki tür süperiletken malzeme (I. tip ve II. tip) önerilmiştir.

- J. Bardeen, L. Cooper ve R. Schrieffer (1957) tarafından, mikroskobik süperiletkenlik teorisi (BCS teorisi) önerilmiştir. Bu teoride, yeterince düşük sıcaklıklarda, Cooper çiftleri olarak adlandırılan iki elektron arasında bir çekim olduğu öne sürülmüştür.

- B. Josephson (1962) tarafından, iki süperiletken arasındaki son derece ince bir yalıtım tabakasından tünelleme akımı akarken ortaya çıkabilecek kuantum tünelleme etkileri tanımlanmıştır.

- G. Bednorz ve K. A. Müller (1986) tarafından, bakır oksitlerde süperiletkenlik keşfedilmiştir. LaBaCuO seramiklerinde ~ 30 K'de süperiletkenlik gözlenmiştir.

- K.Wu'nun grubu (1987) tarafından, kritik sıcaklığı 92 K'e eşit olan $YBa_2Cu_3O_7$ seramikleri keşfedilmiştir. Bu malzemenin kritik sıcaklık değeri, BCS teorisi tarafından öngörülen sıcaklıklardan çok daha yüksek ve sıvı helyuma göre çok daha az maliyetli olan sıvı azot sıcaklığının üzerindedir dolayısıyla bu keşif süperiletkenliğin gelişimini tamamen değiştirmiştir. Şekil 2.2'de, süperiletkenler için kritik sıcaklığın evrimi sunulmuştur (Cyrot, 1992).



Şekil 2.2 Süperiletkenliğin keşfinden bu yana kritik sıcaklığın evrimi

2.2 Süperiletkenlerin Özellikleri

2.2.1 Sıfır Direnç

Sıfır direnç süperiletkenlik için önemli bir kavramdır. Kusursuz saf bir malzeme içinde elektronun hareketi yalnızca kristal örgünün termal titreşimleri nedeniyle engellenir. Örgü titreşimleri nedeniyle, iletken içerisinde yol alan iletim elektronlarının taşıdığı akım dirençle karşılaşır ve bu durum enerji kayıplarına yol açar. Fakat sıcaklık mutlak sıfıra doğru yaklaşırken örgü titreşimlerinin azalmasıyla direnç de azalır. Kusursuz saf malzemede sıcaklık mutlak sıfıra doğru yaklaşırken direnç de sıfıra düşecektir. Gerçek bir metal numune kusursuz saflıkta olamaz. Bu nedenle elektronlar örgü atomlarının termal titreşimleri yanında malzeme içindeki safsızlıklardan ve yapı kusurları nedeniyle de saçılırlar.

Bir metalde, **J** (akım yoğunluğu) ve **E** (elektrik alan) arasındaki bağıntı;

$$\boldsymbol{J} = \sigma \boldsymbol{E} \tag{2.1}$$

olarak tanımlanabilir. Elektrik iletkenliği σ, Drude teorisi tarafından şu şekilde ifade edilir:

$$\sigma = ne^2\tau/m \tag{2.2}$$

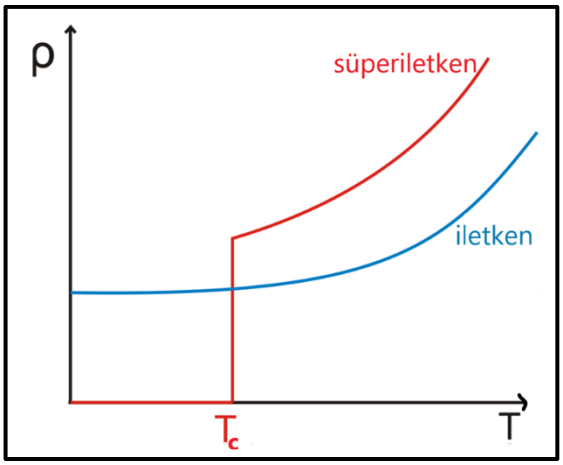
burada τ ortalama ömür süresidir ve m, iletim elektronlarının etkin kütlesidir. Özdirenç ρ, iletkenliğin tersidir yani; $\rho = 1/\sigma$ ve $\rho \propto \tau^{-1}$ olarak gösterilir. Özdirenç, farklı saçılma işlemlerinden gelen katkıların toplamıdır. Saçılma mekanizmaları safsızlık saçılması, elektron-elektron saçılması ve elektron-fonon saçılması şeklinde olabilir. Ayrıca, bu saçılma süreçleri birbirinden bağımsız olarak hareket eder ve her biri farklı ortalama ömür sürelerine sahiptir. Sonuç olarak toplam özdirenç şu şekilde ifade edilebilir;

$$\rho = m/ne^2(\tau_i^{-1} + \tau_{e-e}^{-1} + \tau_{e-p}^{-1}) \tag{2.3}$$

Bu ortalama ömür sürelerinin sıcaklık bağımlılıkları da farklıdır. Safsızlık saçılma ömrü sıcaklıktan bağımsızken, elektron-elektron (atom) ve elektron fonon saçılmasının ömürleri sıcaklığa bağlı değişim gösterecektir. Düşük sıcaklıklarda, elektron-elektron saçılması ve elektron-fonon saçılması ihmal edilebilir. Bu nedenle, bu durum normal metallerde sıcaklıktan az yada çok bağımsız olan ve en düşük sıcaklıkta bile sıfır olmayan bir dirence neden olur. Elektronu bir metal içerisinde ilerleyen dalga olarak düşünürsek, bu elektron dalgası bu elektronun metalin kristal yapısındaki safsızlıklar ve yapı kusurları ile etkileşimi neticesinde oluşan ρ özdirenç şu şekilde ifade edilebilir:

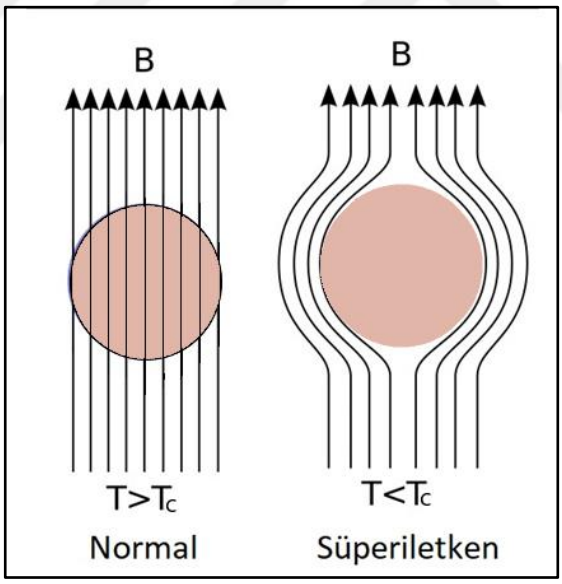
$$\rho = \rho_0 + \rho_i \tag{2.4}$$

Bir metaldeki özdirenç değeri (ρ), yüksek sıcaklıklar için, sıcaklıkla doğrusal bir şekilde değişirken, düşük sıcaklıklara inildiğinde bir özdirenç değerinde sabitlenir. Bu sabit değer 'artık direnç' olarak adlandırılır ve ρ_0 ile gösterilir. Bunun yanı sıra bazı metallerde (safsızlık durumunda bile) mutlak sıfırın birkaç derece üzerinde elektriksel direncin tüm belirtileri yok olur. Bu durumda malzemenin süperiletkenlik durumuna geçtiği söylenebilir. Bir metal ve bir süperiletken için ρ-T grafiği Şekil 2.3'te verilmiştir.



Şekil 2.3 Bir süperiletken ve normal bir metal için elektriksel özdirenç-sıcaklık grafiği

Meissner etkisinin keşfiyle birlikte süperiletkenlerin mükemmel iletkenliğe sahip olmalarının ötesinde manyetik alanı da dışarlamalarıyla birlikte kusursuz bir diyamanyetik özelliğe sahip oldukları anlaşılmıştır (Şekil 2.4).



Şekil 2.4 Meissner etkisi

Süperiletken malzemeler belli bir sıcaklık değerine kadar soğutulduklarında, o kritik sıcaklık değeri altında dirençlerinde bir düşüş gözlenir ve dirençleri aniden sıfıra iner ($R = 0$ durumu sağlanır).

Bir malzemenin direncini kaybettiği ve süperiletken özellik göstermeye başladığı bu sıcaklık değeri her malzeme için farklıdır ve süperiletkenliğe geçiş sıcaklığı yani kritik sıcaklık T_c değeri olarak isimlendirilir. Bu kritik sıcaklık değeri altında malzemeye

uygulanan akıma hiçbir şekilde direnç etki etmez ve akım sonsuza kadar herhangi bir kayba uğramadan akabilir.

Metalik elementler için geçiş sıcaklıkları Tablo 2.1 gösterilmektedir. Manyetik safsızlıklar varken geçiş sıcaklığı düşme eğiliminde olmasına rağmen, genellikle geçiş sıcaklığı az miktardaki safsızlıklara karşı fazla duyarlı değildir. Saf durumda çok düşük geçiş sıcaklıklarına sahip olan Mo ve Ir gibi birkaç metalin süperiletkenliği, önemsiz miktardaki manyetik safsızlık nedeniyle yok olabilir. Böyle elementler sadece aşırı saf olduklarında süperiletkenlik gösterirler ve bu elementlerin normal ticari saflıkta olanları süperiletken değildir. Ayrıca bütün saf metallerin süperiletken olduğu söylenemez. Örneğin; bakır, demir ve sodyum soğutulabildikleri en düşük sıcaklıklarda dahi süperiletkenlik göstermemişlerdir. Daha da düşük sıcaklıklardaki deneyler yeni süperiletkenler ortaya çıkarabilir fakat mutlak sıfırda bile bütün metallerin süperiletkenlik göstermelerini gerektiren temel bir sebep yoktur. Bununla birlikte, süperiletkenlik nadir bir durum değildir.

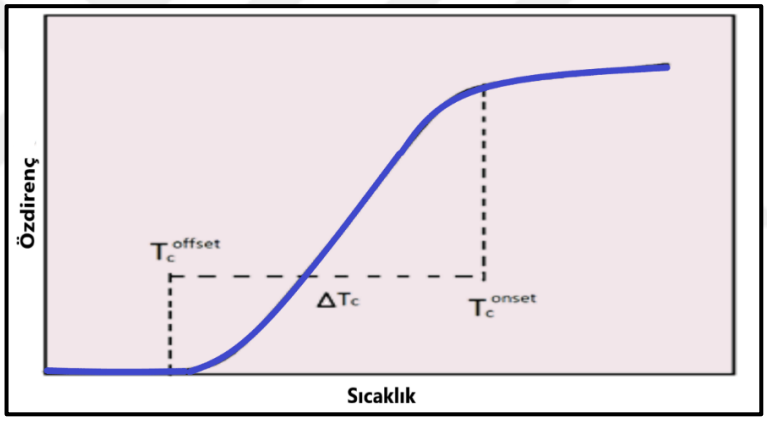
Tablo 2.1 Metalik elementler için kritik sıcaklık ve kritik alan değerleri

Süperiletken	T_c ***(K)***	B_{c0} ***(Tesla)***
Al	1,2	0,0099
Ga	1,1	0,0051
Hg	4,2	0,0413
In	3,4	0,0276
Nb	9,3	0,1991
Pb	7,2	0,0803
Sn	3,7	0,0306
Ta	4,5	0,083
Ti	0,4	0,01
V	5,4	0,1023
W	0,016	0,00012
Zn	0,8	0,0047

Metalik elementlerin hemen hemen yarısı ve bunun yanı sıra çok sayıda alaşımın da süperiletken olduğu bilinmektedir. Kendileri süperiletken olmayan iki metalden

yapılmış olsa bile bir alaşımın süperiletken olması mümkündür, Bi-Pb alaşımı buna iyi bir örnektir. Bilinen anlamda metal olmayan iletkenler de süperiletkenlik gösterebilir, mesela yarıiletken karışımlı baryum-oksit, kurşun ve bizmut bir süperiletkendir, iletken polimer kükürt nitratın $(SN)_x$, yaklaşık 0,3 K'de süperiletken olduğu bulunmuştur. Eğer numune fiziki olarak kusursuz ve saf ise, soğutmada süperiletkenlik durumuna geçişin son derece keskin olması beklenir (Rose ve Innes, 1978).

T_c ile kısaltılan süperiletkenliğe geçiş değeri; T_c^{onset}(sıcaklığa bağlı direnç eğrisinin doğrusallıktan uzaklaştığı nokta) ve T_c^{offset}(malzeme direncinin sıfır olduğu nokta) olarak iki parametreden oluşur. Malzemeye ait ρ-T eğrisinden bulunan bu iki değerin farkı, sıcaklık gradiyenti ΔT (ΔT=T_c^{offset}-T_c^{onset}) değerini verir (Şekil 2.5).

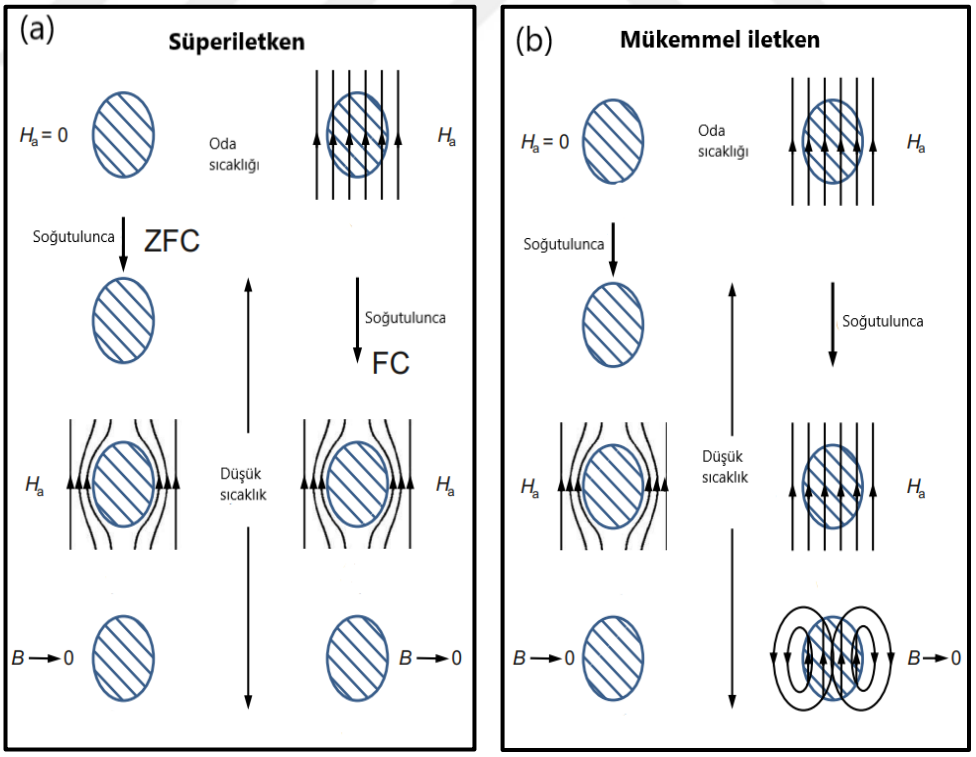


Şekil 2.5 Sıcaklık gradiyenti

2.2.2 Meissner Etkisi

1933'te W. Meissner ve R. Ochsenfeld I. tip süperiletkenlerin manyetik özelliklerini araştırmaya başladılar. Bir süperiletken uygulanan sabit bir dış manyetik alan **(H)** içinde soğutulduğunda, süperiletkenliğe geçiş sıcaklığı T_c değerinin altında, manyetik alan çizgilerinin dışarı atıldığını ve süperiletkenin $\boldsymbol{M = -H}$ manyetizasyon değeri ile mükemmel bir diyamanyet gibi davrandığını keşfettiler. Bu tür manyetizasyon ölçümü alan soğutmalı (FC) deney olarak adlandırılır ve şematik olarak Şekil 2.6 (a)'da gösterilmiştir. Bu davranış, sıfır alan soğutmalı (ZFC) bir deneyden çok farklıdır ve bir süperiletkenin mükemmel bir iletken (sonsuz ortalama serbest yol) olduğunu varsayarak açıklanamaz. Bunun yerine, malzemenin içindeki akı yoğunluğu **B**'nin

T_c'nin altındaki sıcaklıklarda sıfır (**B** = 0) olma durumu Meissner etkisi ile açıklanabilir. Yani $\boldsymbol{B} = \mu_0(\boldsymbol{H} + \boldsymbol{M}) = 0\ dır.$ ($M_0 = 4\pi \times 10^{-7}$ H/m, boşluğun alan geçirgenliği). Eğer bir süperiletken sonsuz iletkenlikte (σ= ∞) mükemmel bir iletken olsaydı bu durumda zaman içinde değişen manyetik alan d**H**/dt olmadığından T_c'nin altında sabit bir manyetik alan (**H**) varlığında manyetik akı dışarlaması $B = 0$ olmayacaktı. Çünkü kararlı durum manyetik alanında soğutulan mükemmel iletken için T_c'nin altına inildiğinde **H** manyetik alanı hiçbir şey olmamış gibi iletkenin içinden geçecektir. Öte yandan, mükemmel bir iletken manyetik alan uygulanmadan ($\boldsymbol{B} = 0$ manyetik alanda) önce soğutulup daha sonra bir manyetik alana maruz kalırsa (yani, $d\boldsymbol{H} / dt > 0$), bu mükemmel iletken manyetik akıyı itecektir. Bu tür mıknatıslanma deneyi ZFC olarak adlandırılır ve Şekil 2.6 (b) gösterilmiştir. Bu nedenle, FC mıknatıslanma deneyinde Meissner etkisiyle gözlemlenen mükemmel diyamanyetizma, süperiletkenliğin gerçek bir imzasıdır. Tabi ki tüm bu açıklamalar, yüzeyde manyetik akıyı kabul eden (manyetik veya London girme derinliği ile karakterize edilen) süperiletken ince bir tabakanın olması gerçeğiyle açıklanabilir.



Şekil 2.6 (a) Mükemmel iletkenliğe sahip I. tip süperiletkende (b) Süperiletken olmayan malzemede (FC) ve (ZFC) deneyleri

2.2.3 London Denklemleri ve Manyetik Girme Derinliği

London kardeşler (London ve London, 1935), süperiletken fazdaki malzeme için akım yoğunluğu $\mathbf{J_c}$'nin uygulanan manyetik alan **B**'nin vektör potansiyeli **A** ile doğru orantılı olduğunu varsayarak, Meissner etkisini matematiksel olarak tanımlamışlardır.

Meissner etkisi süperiletken durum için $\chi = -1$ (mks)'lik bir metalik alınganlık gösterir. Süperiletken durumdaki akım iletimi ve Meissner etkisini tanımlamak için bu durum önemli ölçüde değiştirilerek bir postüla önerilirse, Denklem 2.5'deki London denklemlerine ulaşılabilir.

$$\boldsymbol{B} = \boldsymbol{\nabla} x \boldsymbol{A}$$

($\boldsymbol{\nabla} \cdot \boldsymbol{A} = 0$, London denklemi hesaplamalarında)

$$\boldsymbol{J} = -\frac{1}{(\mu_0 \lambda_L^2)} \boldsymbol{A}$$

λ_L, uzunluk boyutlarında

$$\boldsymbol{\nabla} x \boldsymbol{J} = -\frac{1}{(4\pi\lambda_L^2)} \boldsymbol{B} \tag{2.5}$$

Statik koşullar altında, Maxwell denklemlerindeki Amper yasası Denklem 2.6'da verilmiştir.

$$\boldsymbol{\nabla} x \boldsymbol{B} = \mu_0 \boldsymbol{j} \tag{2.6}$$

Her iki taraf için curl alınarak, eşitlik 2.7 bulunur.

$$\boldsymbol{\nabla} x \boldsymbol{\nabla} x \boldsymbol{B} = -\nabla^2 \boldsymbol{B} = \mu_0 \boldsymbol{\nabla} x \boldsymbol{j} \tag{2.7}$$

Denklem 2.5 ve Denklem 2.7 birleştirilerek bir süperiletken için Meissner etkisini açıklayan Denklem 2.8 bulunur.

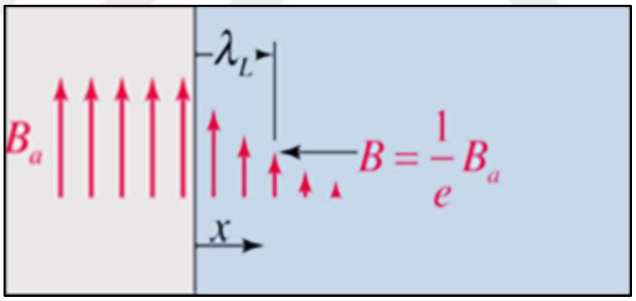
$$\nabla^2 \boldsymbol{B} = \frac{\boldsymbol{B}}{\lambda_L^2} \tag{2.8}$$

Meissner etkisini açıklayan Denklem 2.8'in uzayda düzgün olan bir çözümü yoktur, dolayısı ile bir süperiletkenin içinde düzgün bir manyetik alan bulunamaz. Saf süperiletken durumda izin verilen tek alan bir dış yüzeyden içeri doğru gittiğimizde üstel olarak azalır. Yarı-sonsuz bir süperiletken içine nüfuz edişi Şekil 2.7 de gösterilmiştir. λ_L manyetik alanın girme derinliği yani London girme derinliğidir. Bu denklemin çözümü; tek boyutlu, yarı sonsuz bir süperiletken ortamın içindeki manyetik akı yoğunluğu Denklem 2.9'da verilmiştir.

$$\boldsymbol{B_0} = \mu_0 \boldsymbol{H}$$

$$B(x) = B_0\, exp(-x/\lambda_L) \tag{2.9}$$

Uygulanan bir manyetik alanın yarı-sonsuz bir süperiletkenin içine sızdığı girme derinliği λ_L, alanın bir e^{-1} faktörüyle azaldığı uzaklık olarak tanımlanmıştır.



Şekil 2.7 Uygulanan manyetik alanın yarı-sonsuz süperiletkenin içine sızması

2.2.4 I.tip Süperiletkenlerde Kritik Akımlar

I. tip süperiletkenler numunenin iç kısmında mükemmel akı dışarlaması sergileyen malzemelerdir. Bu tip malzemelerde fiziksel olarak Meissner etkisi ortaya çıkar, çünkü dirençsiz akımlar, numunenin hacmi boyunca **B**'yi tam olarak sıfırlamak için süperiletkenin yüzeyinde akar. Böylece, uygulanan **H** manyetik alanı arttırılırsa, yüzey koruma akımı da (**B** = 0 durumunu sağlamak için) numunenin içinde artacaktır. Bununla birlikte, I. tip süperiletkenin yüzeyinin (λ_L mesafesi içinde) koruyucu akımı sürdürebileceği bir üst sınır vardır. Bu sınırlayıcı manyetik alan kritik manyetik alan

$\mathbf{H_c}$ olarak ve buna karşılık gelen akım yoğunluğu da kritik akım yoğunluğu $\mathbf{J_c}$ olarak sembolize edilir. London denkleminde curl alarak Denklem 2.10 elde edilir.

$$\boldsymbol{\nabla \times J} = (-1/\mu_0 \lambda_L^2)\boldsymbol{B} \tag{2.10}$$

Denklem (2.10) süper akım yoğunluğu J ile manyetik akı yoğunluğu B arasındaki ilişkiyi gösterir. Bu etkinin tersi de söz konusudur. Bir dış alanın yokluğunda, yüzeyde akan taşıma akımı tarafından üretilen öz alan, kritik bir manyetik alanı aşmamalıdır. Öz alan bu kritik alanı aşarsa, süperiletken geri dönüşümlü olarak süperiletken durumundan normal durumuna geçecektir. Bu durum Silsbee kriteri olarak bilinir (Silsbee, 1916). Silsbee kriteri, I. tip süperiletkenin normal duruma dönmeden önce taşıyabileceği maksimum akım yoğunluğu J_c'yi temsil eder. Bu J_c kriteri birçok saf elementel süperiletken için oldukça düşüktür, bu nedenle I. tip süperiletken malzemelerin çok sınırlı bir uygulama alanı vardır ve yüksek taşıma akımları gerektiren elektrik enerjisi uygulamaları için uygun değildirler.

II. tip süperiletkenler için Meissner olayının geçerliliği kısıtlıdır. Manyetik alan H_a, kritik alan H_{c1} değerinde iken malzemenin içine nüfuz etmeye başlar, üst kritik alan H_{o2} değerine kadar bu manyetik alan artışı devam eder ve H_{c2} değerine ulaşıldığında materyalin süperiletkenliği tamamen bozulur ve malzeme normal duruma geçer.

2.2.5 I. Tip Süperiletkenlerde Mıknatıslanma

I. tip süperiletken bir malzeme, sıfır manyetik alanda (ZFC) veya manyetik alan içerisinde (FC) soğutulup soğutulmadığından bağımsız olarak, uygulanan bir manyetik alana maruz kaldığında Meissner etkisi (yani, mükemmel diyamanyetizma, B = 0) sergiler ve bu durum malzemenin manyetik geçmişinden bağımsızdır. Bu "mükemmel diyamanyetik" davranış geri dönüşümlü termodinamik bir süreçtir ve termodinamik faz geçişlerinin prensipleri geçerlidir.

Normal ve süperiletken durum arasındaki enerji farkı aşağıdaki gibi belirlenebilir. Manyetik alan H yönünde uzun bir eksene sahip uzun, ince bir çubuk (bu malzemenin uçlarındaki diyamanyetizasyon etkileri ihmal edilecektir), herhangi bir dış manyetik alana yerleştirildiğinde, birim hacim başına Gibbs serbest enerjisi G şöyle değişir;

$$\Delta G(H) = -\mu_0 \int_0^H \boldsymbol{M}\, d\boldsymbol{H} \tag{2.11}$$

I. tip süperiletken için, uygulanan bir H manyetik alanında manyetizasyon,

$$\boldsymbol{M} = -\boldsymbol{H} \tag{2.12}$$

Gibbs serbest enerjisi,

$$\mu_0 H^2/2 \tag{2.13}$$

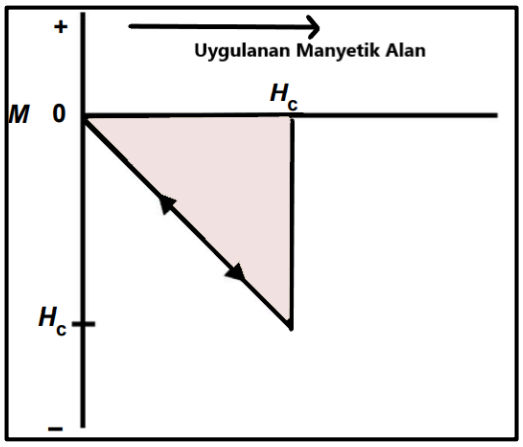
olarak ifade edilir. Süperiletkenin normal durumu çok az manyetiktir ve dikkate değer bir serbest enerji gerektirmez. Eğer manyetik alan **H** yeterince artırılırsa, süperiletken durum geri dönüşümlü olarak normal duruma dönüşebilir. Bu değişiklik şu durumlarda gerçekleşir:

$$G_s(T,H) > G_n(T,0) \tag{2.14}$$

$$\mu_0 H_c^2/2 > [G_n(T,0) - G_s(T,0)] \tag{2.15}$$

Eğer malzeme termodinamik kritik alan H_c durumunda süperiletken olarak kalacaksa, I. tip süperiletkene uygulanabilecek maksimum manyetik alan kuvveti, Denklem 2.16'da verilmiştir.

$$H_c(T) = \{2/\mu_0[G_n(T,0) - G_s(T,0)]\}^{\frac{1}{2}} \tag{2.16}$$



Şekil 2.8 I.tip süperiletken için tipik M'ye karşı H eğrisi

Bir süperiletkenin kritik manyetik alanının sıcaklığa bağlı olarak değiştiği bilinmektedir. Sıcaklık düştükçe bu değer artar. Aynı şekilde, $H_c(T)$ değeri kritik sıcaklık değeri T_c'de sıfıra düşer.

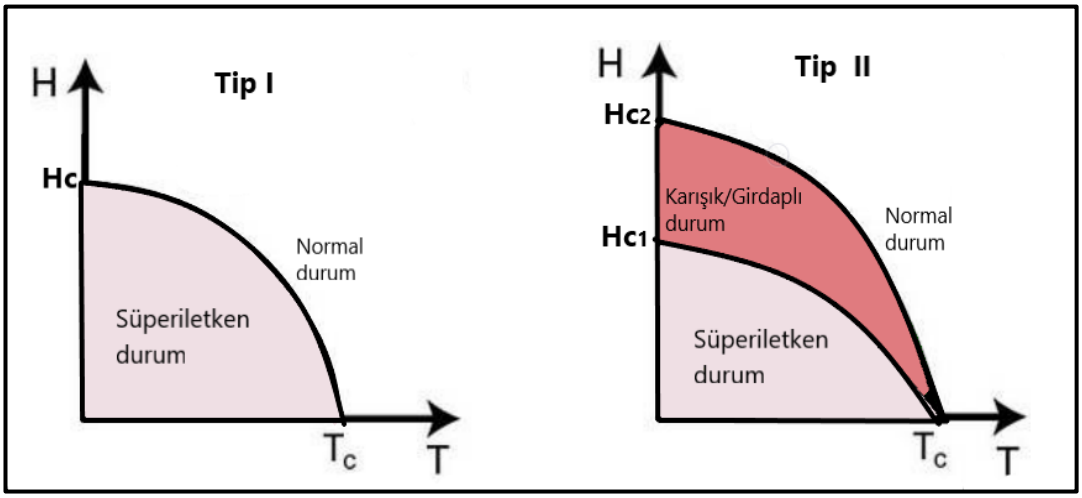
$H_c(T)$'nin sıcaklığa bağımlılığı Denklem 2.17'de verilmiştir.

$$H_c(T) = H_{c0}[1 - (T / T_c)]^{\alpha} \quad (2.17)$$

Burada H_{c0}, sıfır sıcaklıkta (T = 0) kritik manyetik alan değeridir, α'nın teorik değeri 2'dir. Uygulamada α, çoğu süperiletken için tipik olarak 2'ye yakın deneysel olarak bulunmuş bir parametredir. T_c ve H_c, bir süperiletkenin karakteristik özellikleridir ve verilen sıcaklığa bağlı özellikleri kullanarak T_c'nin altındaki herhangi bir sıcaklık değeri için, Hc hesaplanabilir. Benzer şekilde, kritik akım yoğunluğu için sıcaklık bağımlılığı Denklem 2.18'de verilmiştir.

$$J_c(T) = J_{c0}[1 - (T / T_c)]^{\beta} \quad (2.18)$$

Burada J_{c0}, sıfır sıcaklıkta kritik akım yoğunluğudur ve β deneysel olarak bulunmuş bir parametredir.



Şekil 2.9 I. tip ve II. tip süperiletkenlerin manyetik alan yoğunluğunun sıcaklığa bağlı değişimi

2.2.6 Eşuyum Uzunluğu

Pippard 1953'te, London denkleminin genellemesi üzerine çalışırken eşuyum uzunluğu (ξ) kavramını tanıtmıştır. Bu ξ kavramı daha sonra normal/süperiletken sınırdaki yüzey enerjisinin kökenini açıklamak için kullanıldı. Pippard, yüksek oranda düzenli süperelektronların yoğunluğu n_s'nin pozisyonla hızlı bir şekilde değişemeyeceğini, bunun yerine, n_s'nin sadece eşuyum uzunluğu olarak adlandırılan bir mesafede kayda değer bir şekilde değişebileceğini öngördü. Basit bir şekilde ifade edilirse, ξ (yani, elektron-elektron eşleştirme uzunluğu ölçeği), süperiletken durumun var olabileceği uzamsal mesafe olarak ifade edilebilir. Pippard'a göre ξ kavramını açıklamakta termodinamik ilkeleri kullanılırken, ξ kavramının büyüklüğünü belirlemekte ise belirsizlik ilkesinden faydalanılabilir.

Süperiletkenlikte rol oynayabilen elektronlar, $\sim kT_c$ seviyesinde bir Fermi enerjisine sahiptir, burada $k = 1{,}38 \times 10 - 23\, J/K$, Boltzmann sabitidir. Bu elektronların momentum aralığı $\Delta p \sim kT_c/v_F' dir$, burada v_F, Fermi hızıdır. Belirsizlik ilkesi kullanılarak, karakteristik uzunluğu $\xi = ahv_F/2\pi kT_c' ye$ sahip olan gerçek uzay konumundaki belirsizlik belirlenir. Bir süperiletken malzeme için belirlenecek olan 1. dereceden sabit, $h = 6{,}63 \times 10^{-34}\, Js$ Planck sabitidir. Saf elementel I. tip süperiletkenler için, eşuyum uzunluğu oldukça büyüktür (ξ_0 ~1000 nm). Yüksek sıcaklıktaki süperiletkenleri (YSS) için ise eşuyum uzunluğu oldukça kısadır (ab-düzlemlerinde ξ_0 ~ 1-4 nm ve c-ekseni boyunca 1 nm'den az).

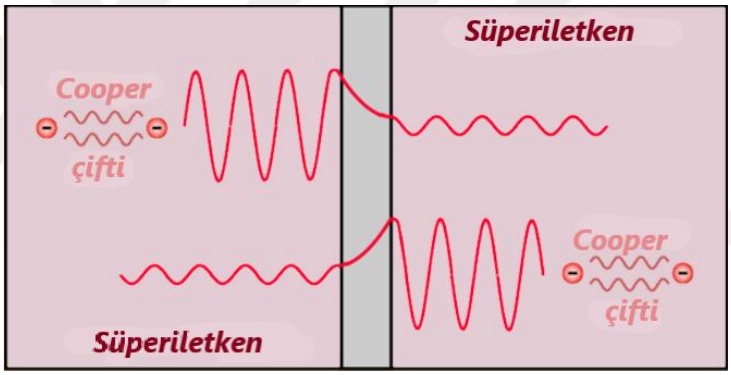
Eşuyum uzunluğunun ve girme derinliğinin temel özelliklerinden biri de malzemenin saflığına yada esasen elektronun ortalama serbest yolu l'ye olan bağımlılıklarıdır. Tamamen saf bir malzemedeki eşuyum uzunluğu (ξ_0), saf olmayan bir numunedekinden (ξ) daha büyüktür. Bir süperiletkenin hem "temiz" hem de "kirli" bir sınırını tanımlarız, bu da l ve ξ_0'ın büyüklüğüne bağlıdır. Temiz sınırda, $l >> \xi_0$, ancak kirli sınırda, $l << \xi_0$ dır. Bir süperiletken çok saf değilse veya safsızlık sınırındaysa,

$$\xi \sim (\xi_0/l)^{1/2} \text{ ve } \lambda \sim \lambda_L(\xi_0/l)^{1/2} \qquad (2.19)$$

olur. Bu durumda $\lambda/\xi \sim \lambda_L/l$ dir. Çünkü YSS malzemelerinde ξ_0, o kadar küçüktür ki saf olma eğilimindedirler.

2.2.7 Josephson Etkisi

İnce yalıtkan bir tabaka ile ayrılmış iki süperiletken yanyana konulduğunda, iki süperiletken arasındaki faz farkı (θ_2-θ_1), süperiletkenler arasındaki bu çok ince tabakada süperiletken Cooper elektron çiftlerinin oluşturduğu tünelleme etkisi sonucu bir akımın oluşmasına neden olacaktır. Bu durum Josephson etkisi olarak bilinir (Josephson, 1962). Kavşağın her iki tarafındaki Cooper çiftleri, serbest parçacık dalga fonksiyonuna benzer bir dalga fonksiyonu olarak gösterilirse DC Josephson etkisinde, dalga fonksiyonlarının faz farkı ile orantılı bir akım, voltajın yokluğunda bağlantı bölgesinde akabilir. AC Josephson etkisinde ise bir Josephson bağlantısı, bağlantı noktası boyunca voltajla orantılı olan karakteristik bir frekansla salınacaktır (Şekil 2.10).



Şekil 2.10 Bir yalıtkan ile birbirinden ayrılmış süperiletkende Josephson etkisi

2.2.8 II. Tip Süperiletkenler

Süperiletkenler üzerinde uzun yıllar süren çalışmalar sonucunda süperiletken alaşımlarda ve saf olmayan metallerde I. tip süperiletkenlerin anlayışıyla tutarsız bir manyetik davranış gözlendi. Bu anomaliler ilk zamanlarda safsızlık etkilerine bağlandı. Abrikosov bu anomalileri, farklı özelliklere sahip başka bir süperiletken türünün doğal özellikleri olarak açıklayan çığır açan bir makale yayınladı (Abrikosov, 1957). Bu makalede diğer süperiletkenlik sınıfı, II. tip süperiletkenlik olarak tanımlandı.

Ginzburg ve Landau 1950 yılında malzemenin süperiletkenliğini yüzey enerjisine göre yani yüzey enerjisinin pozitif veya negatif oluşuna göre sınıflandırarak açıkladılar.

Ginzburg-Landau teorisine göre; ξ ve λ parametreleri süperiletkenin serbest enerjisini normale göre (yani, süperiletken olmayan bölge) yükselterek veya düşürerek yüzey enerjisine farklı katkılarda bulunur. Sıralanmış süperelektronların varlığı nedeniyle süperiletken bölgenin serbest enerji yoğunluğu G_n -G_s kadar düşer. Fakat süperiletken bölge, numune içerisindeki manyetik alanı sıfırlamak için bir manyetizasyona ihtiyaç duyduğundan G_s'ye $[\mu_0 H_c^2/2$ kadar] pozitif bir manyetik katkı sağlar. Normal-süperiletken faz sınırında, elektron çifti düzeninin derecesi bir ξ mesafesi kadar artarken, buna zıt olarak manyetik etkiden kaynaklanan G_s'de λ mesafesinden daha fazla artar. Böylece, süperiletken duruma girerken oluşan düzen, serbest enerji G_s'yi azaltır; bununla birlikte, malzeme esasen manyetik olmayan bir durumdan bağıl geçirgenliği $\mu_r = \frac{M}{H} = -1$ olan mükemmel diyamanyetik bir durumuna geçtiği için, manyetik alanın varlığı serbest enerji G_s'yi arttırır.

Abrikosov; Ginzburg ve Landau'nun (1950) bu çok bilinen teorisine dayanarak 1957'de II. tip süperiletkenler teorisini geliştirmiştir. Bu teoride, λ/ξ oranı K yüzey enerjisinin değerini tanımlamak için kullanılmıştır. Eğer K, $1/\sqrt{2}$'den küçükse, yüzey enerjisi pozitiftir; K daha büyükse, yüzey enerjisi negatiftir.

2.2.9 Karışık Durum

Normal ve süperiletken fazlar arasındaki yüzey enerjisi negatifse, süperiletken cismin sınırları uygulanan manyetik alana paralel olan çok sayıda normal bölgeye bölünmesi enerjisel olarak elverişlidir. Buna karışık durum denir. Normal bölgelerde, malzeme artık süperiletken değildir (mükemmel diyamanyetizma) ve harici uygulanan manyetik alan bu bölgelerde süperiletkene nüfuz edebilir (Şekil 2.11 (a)). Manyetik alanın kapsamı λ_L'lik bir mesafe boyunca üstel olarak azalır. Normal bölgeler, silindirler şeklinde (genellikle normal çekirdekler olarak adlandırılır) oluşur ve süperiletkenin büyük kısmında akı kuantumları oluşturur. Silindirik şekil, yüzey alanının hacme oranının yüksek olması nedeniyle oluşur. Normal çekirdekler, yüzey alanlarının hacme oranının yüksek olması nedeniyle çok küçük bir yarıçapa (~ξ) sahiptir (Şekil 2.11(b)). Normal çekirdekteki manyetik akı, süperiletkenin kütle diyamanyetik tepkisine zıt, harici uygulanan manyetik alanla aynı yönde, normal çekirdeğin etrafında dolanan kalıcı bir süper akım girdabı tarafından üretilir. Girdabın yarıçapı λ mertebesindedir

ve YSS malzemelerinde λ, ξ'den çok daha büyük olduğu için, akı girdapları küçük normal çekirdeğin çok dışına yayılır. Normal çekirdeğin manyetik akı kuantumunun değeri, $\Phi_0 = 2{,}07 \times 10^{-7} gcm$ olarak verilen kuantize birimler cinsinden ölçülür.

Uygulanan manyetik alanın merkezine nüfuz ettiği normal çekirdek kavramı, pratik süperiletkenlerin tasarımında ve imalatında son derece önemlidir, çünkü normal çekirdekler hareket ederse veya harekete geçerse, bu zamana bağlı olarak değişen manyetik bir akıya neden olabilir. Maxwell denklemlerine göre, zamanla değişen manyetik akı, bir elektrik alana ve dolayısıyla süperiletkende istenmeyen bir dağılıma neden olabilir. Bu nedenle, pratik süperiletkenlerin işlenmesinde ve kullanılmasında akı çizgilerini yerine sabitlemenin yollarını bulmak çok önemlidir.

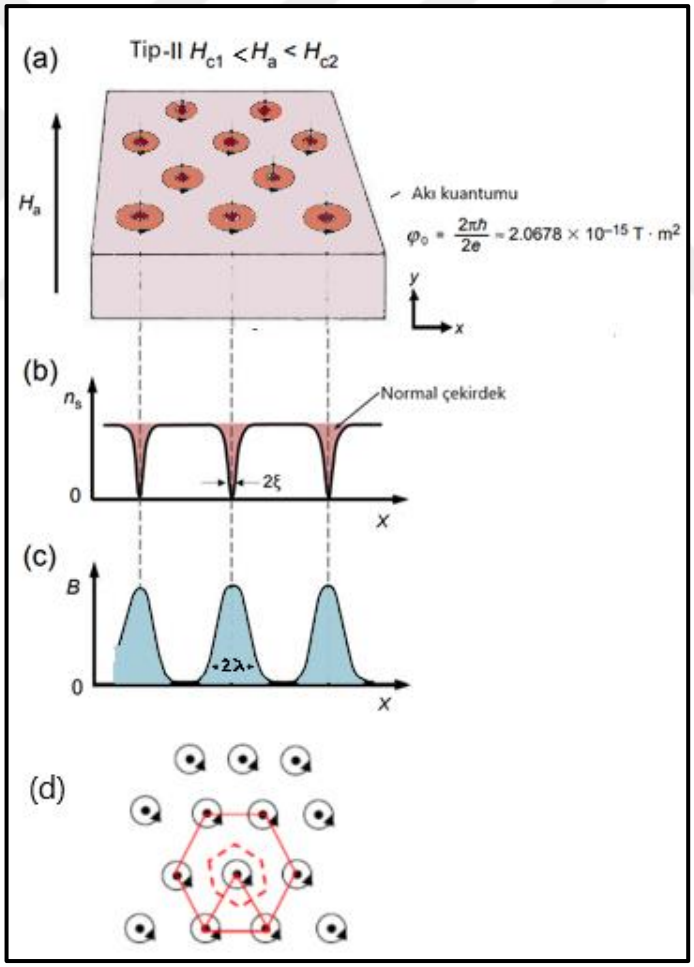
Normal çekirdeğin etrafında dolaşan kalıcı girdap akımı, komşu girdaplar tarafından üretilen manyetik alanla etkileşime girer. Bunun sonucunda girdaplar arasında karşılıklı bir itme kuvveti oluşur. Bu karşılıklı etkileşim nedeniyle, ideal (kusursuz) bir II. tip süperiletkene sızan girdaplar, yeterince yüksek alanlarda elektron mikroskobu teknikleri ile görüntülenebilir (Şekil 2.11(d)). Burada gözlenen periyodik dizilim Abrikosov örgüsü olarak bilinir. İzotropik ve mükemmel bir II. tip süperiletkendeki girdap örgüsü için enerjisel olarak en uygun konfigürasyon, üçgen gibi yakın paketlenmiş bir örgüdür (Abrikosov, 1957). Girdap örgü parametresi a, olarak bilinen girdaplar arasındaki mesafe genellikle 10^{-5} cm'den azdır ve $\left(2\Phi_0/\sqrt{3}B\right)^{1/2}$, ye eşittir. Bazı malzemelerde, girdap örgüsünün (muhtemelen malzemedeki içsel anizotropi nedeniyle) kare olduğu bilinmektedir.

Karışık durum, iki kritik alan kuvveti H_{c1} ve H_{c2} ile sınırlandırılmıştır. Düşük kritik manyetik alan H_{c1}'in altında, yüzeydeki manyetik girme derinliği hariç, malzeme tamamen süperiletkendir (B = 0) ve kuantize girdaplar dışarı atılır. Üst kritik manyetik alan H_{c2}'nin üstünde, malzeme tamamen normaldir.

Ortalama olarak, her akı çizgisi, Abrikosov teorisinin öngördüğü gibi, altı diğer akı çizgisi ile çevrilidir. Bununla birlikte, örgüdeki birçok kusur da belirgindir, bazı akı çizgileri sadece beş en yakın komşuya sahiptir. Bu kusurlar, malzeme içindeki yapısal kusurlar üzerindeki akı çizgilerinin rastgele çivilenmesinden kaynaklanır.

II. tip süperiletken malzemenin karışık durumu, her iki süperiletken tipinde de bulunabilen ara durumla karıştırılmamalıdır. Ara durumunun görünümü sadece süperiletken cismin şekline bağlıdır ve diyamanyetik alanın numune boyunca göreceli manyetik alan kuvvetini değiştirmesinden kaynaklanır. Bununla birlikte, karışık durum, II. tip süperiletkenin içsel bir özelliğidir ve bir cismin diyamanyetizasyon faktörü olmasa bile ortaya çıkar (örneğin, uzun ince bir çubuk). Karışık durum, negatif yüzey enerjileri nedeniyle II. tip süperiletkenlerde görülür.

Ek olarak, ara durumun yapısı çıplak gözle görülebilen çok kaba özelliklere ve boyutlara sahiptir. Karışık durumunun boyutları çok daha ince bir ölçeğe sahiptir (~10^{-5} cm).

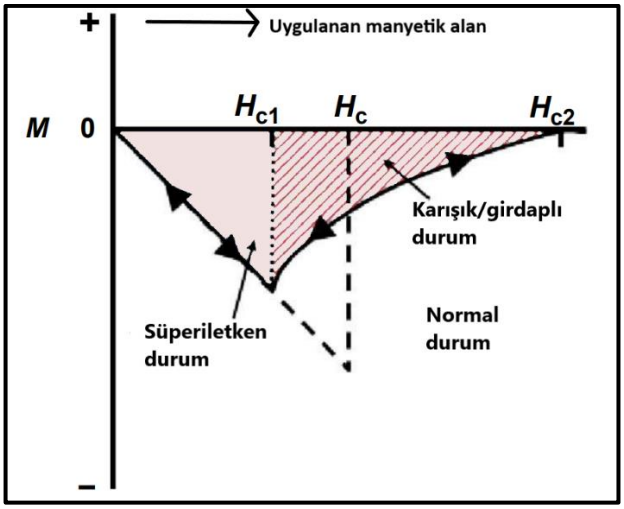


Şekil 2.11 (a) II.tip süperiletkenin karışık durumu (b) Süperiletken elektronların konsantrasyonunun konum ile değişimi (c) Manyetik akı yoğunluğunun değişimi (d) Bir YSS malzemesindeki girdap örgüsünün, elektron mikroskopisi ile ortaya çıkarılan plan görünümü.

2.2.10 II. Tip Süperiletkenlerde Mıknatıslanma

İdeal, kusursuz II. tip süperiletkenin manyetik özellikleri, uygulanan alanın üç bölgesi ile tanımlanır. H_{c1}'in altında, bir tip II süperiletken, tip I süperiletken ile aynı şekilde davranır; yani, $\boldsymbol{M} = -\boldsymbol{H}$ ile mükemmel bir Meissner etkisine sahiptir. H_{c1}'in üstünde, kuantize akı çizgileri malzemeye girer, böylece malzemedeki B artık sıfır olmaz ve M azalır. $H_{c1} < H < H_{c2}$ için, girdapların sayısı ve numunedeki dağılımları, girdaplar arasındaki karşılıklı itme ve uygulanan manyetik alanın büyüklüğü ile belirlenir ve bir Abrikosov örgüsü oluşturulur.

H , H_{c2} 'ye doğru arttıkça, normal çekirdekler birbirine daha yakın toplanır ve süperiletkendeki ortalama B değerini arttırır. H_{c2}'ye yakın, B ve M, H ile doğrusal olarak değişir. H_{c2} değerinde, geleneksel teoride, mıknatıslanma eğrisinin eğimi sabitlenir. $H < H_{c1}$ için, numune mükemmel diyamanyetizma sergileyen süperiletken durumdadır; $H_{c1} < H < H_{c2}$ için, numune karışık/girdap durumundadır ve $H > H_{c2}$ için, malzeme neredeyse manyetik olmayan normal duruma döner (Kittel, 1986). İdeal, kusursuz II. tip süperiletken için tipik mıknatıslanma eğrisi Şekil 2.12'de gösterilmiştir.



Şekil 2.12 Kusursuz II. tip süperiletken için tipik mıknatıslanma eğrisi

2.2.11 II. Tip Süperiletkenlerde Kritik Akımlar

En kusursuz örnekler dışında, daha önce tartışılan Silsbee kriteri (Silsbee, 1916) II. tip süperiletkenler için kritik akım yoğunluğu J_c'yi belirlerken kullanılamaz. Çünkü J_c

değeri süperiletken malzemedeki kusurlardan etkilenir. II. tip süperiletken malzemedeki kusur kontrollü J_c sayesinde akımın I. tip süperiletken malzemelerde olduğu gibi sadece yüzeyde değil, malzemenin tüm kütlesi boyunca akması sağlanabilir. Bu şekilde elde edilen yüksek J_c değerleri, elektrik şebekesi uygulamaları için kullanılabilecek YSS süperiletkenlerinin üretilmesini mümkün kılmaktadır.

Bir süperiletkendeki kusurların, vektör gösterimi denklem 2.20'de verilen Amper yasasından ortaya çıkmıştır.

$$\boldsymbol{\nabla} \times \boldsymbol{B} = \mu_0 \boldsymbol{J} \tag{2.19}$$

Bu nedenle akım yoğunluğu **J**, **B**'deki bir gradyana karşılık gelmelidir. I. tip süperiletkende, dirençsiz akım sadece malzemenin girme derinliği λ_L olan yüzeyi üzerinde akar. Fakat karışık durumdaki II. tip süperiletkende, iki koşul yerine getirilirse dirençsiz akım kütle boyunca akabilir: (1) süperiletken gövdeye akı ve dolayısıyla B uygulandığında, böylece gövde akı çizgileri ile doldurulur ve (2) akı çizgisi yoğunluğunda bir gradyan oluşur.

Bununla birlikte, kusursuz bir süperiletkendeki Abrikosov örgüsünün denge durumu düzgün bir dağılıma sahiptir, bu nedenle gradyanı sürdürmenin tek yolu, akı çizgilerini potansiyel kuyucuklara sabitleyen kusurlardır. Eşuyum uzunluğu ve akı hattının normal çekirdeği ile karşılaştırılabilir bir boyuttaki kusur en etkili olanıdır. Sabitleme, teorik olarak kusurdaki azaltılmış serbest enerjiden anlaşılır.

2.2.12 Akı Sabitleme Kuvveti

II. tip süperiletken malzeme boyunca akım yoğunluğu arttıkça, akı çizgisi gradyanı Amper yasasına göre daha hızlı değişir ve akı çizgilerini, kusurların oluşturduğu potansiyel kuyularından dışarı itmek için daha güçlü kuvvetler yaratır. Bu kuvvet, kuyunun potansiyel enerjisindeki maksimum gradyanı aştığında (yani, maksimum sabitleme kuvveti), akı çizgileri kuyunun dışına itilir. $T = 0'$da, kritik akım yoğunluğu J_c'yi belirleyen nokta budur. Bu durumda maksimum sabitleme kuvveti, denklem 2.21'de verilmiştir. Bu eşitlikte **B**, akı çizgilerinin bölgesel yoğunluğu ile orantılıdır.

Böylece, sabitleme kuvvetinin büyüklüğü, belirli bir ortalama akı seviyesi **B**'nin varlığında $\mathbf{J_c}$ ölçümünden yararlanarak belirlenebilir.

$$\boldsymbol{F_p = J_C \times B} \tag{2.20}$$

Uygulanan akım yoğunluğu, J_c'yi aşarsa akı çizgileri hareket ederler ve bu nedenle Lenz yasasına göre voltaj üretirler. Süperiletkenin V - I eğrisinde, kritik bir akıma kadar sıfır voltaj ve ardından voltajda ani bir artış gözlenir. Bu yüzden kritik akımın ölçülmesi kolaydır.

Pratik uygulamalarda yüksek J_c'nin önemi göz önüne alındığında, birçok çalışmanın farklı kusur türleri için J_c'nin teorik olarak belirlenmesinin yanı sıra akı çizgilerini en güçlü şekilde sabitlemek ve J_c'yi artırmak için kusurların deneysel optimizasyonunun üzerinde çalışılması şaşırtıcı değildir.

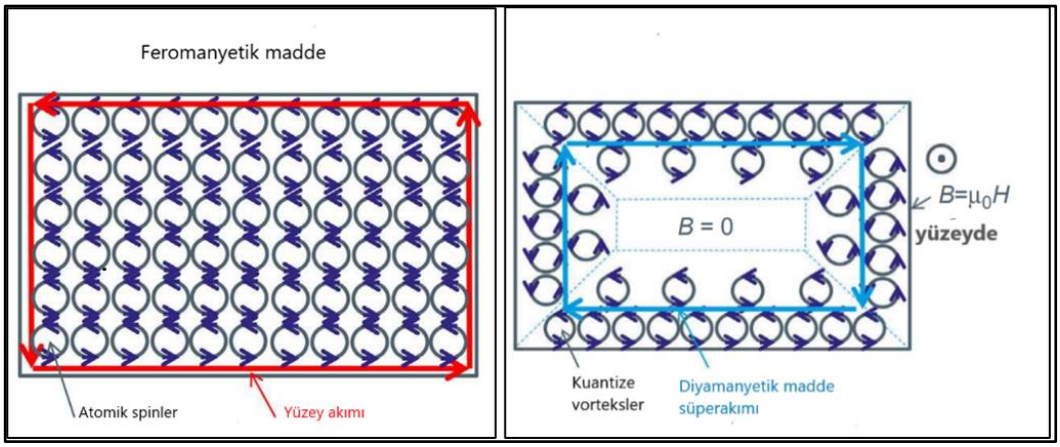
Akı çizgileri arasındaki etkileşimler devreye girdiğinden bu karmaşık bir problemdir ve J_c'nin kollektif faktörler tarafından belirlenmesine neden olur. Bu nedenle, tüm akı çizgilerinin bir akı çizgisi gradyanı karşısında sabit kalması için her akı çizgisi çekirdeğini bir safsızlık bölgesine sabitlemek gerekli değildir.

Hem teorik hem de deneysel olarak kaydedilen ilerlemeler, artık YBCO gibi YSS malzemeleri de dahil olmak üzere pratik malzemelerin büyük akım yoğunlukları taşımasına olanak tanımıştır (Malozemoff vd., 2012). Bu malzemelerdeki sabitleme kuvvetinin çoğu, doğal olarak oluşan dislokasyonlardan, kristal ikiz sınırlarından, dizilim hatalarından, kimyasal safsızlıklardan, boşluklardan ve benzerlerinden kaynaklanır. YSS filmlerinde oluşan örgü kusurları gibi yapay sabitleme merkezlerinin geliştirilmesi önemli bir araştırma konusudur. Ayrıca protonlar, nötronlar ve ağır iyonlar tarafından ışınlanma sonucu oluşan hasardan hem çivileme kuvveti F_p'nin büyüklüğü hem de bu çivileme merkezlerinin sayısı etkilenir (Civale, 1997; Weber, 2011). Sabitleme merkezlerinin konumundaki bozukluk, çivileme kuvvetinin belirlenmesinde kritik bir faktördür ve bu durum Abrikosov örgüsünün Larkin-Ovchinnikov (Larkin vd., 1964) ve Fulde-Ferrell alanlarına (Fulde vd. 1964) dönüşmesine yol açar. Bu durum da genellikle vorteks camı olarak adlandırılan farklı camsı bir davranış oluşumuna neden olur (Blatter vd., 1994).

2.2.13 Bean Kritik Durum Modeli

II. tip süperiletkenlerdeki kritik akımlar ve geri dönüşümsüz manyetik özellikler, çoklu karmaşık mekanizmaları içerir. Süperiletkenlerin içsel özellikleri olan T_c, H_{c1} ve H_{c2}'nin aksine, J_c, üretim sürecinden büyük ölçüde etkilenen, kusurlar tarafından kontrol edilen dışsal bir özellik olma eğilimindedir. Ayrıca, özellikle yeni YSS malzemelerinde J_c, akı sürüklenmesine ve I - V eğrisinin değişimine yol açan termal aktivasyondan etkilenir, bu nedenle J_c artık elektrik alan tarafından belirlenen bir büyüklük olarak yorumlanmalıdır. II. tip süperiletkenlerin geri dönüşümsüz manyetik özellikleri Bean kritik durum modeli olarak adlandırılan ve dolaylı olarak kritik akım yoğunluğunun belirlenmesini sağlayan bir yaklaşımla açıklanabilir. (Bean; 1962, 1964).

Akı çizgilerinin kusurlu II. tip süperiletkenlere nüfuz etmesi, etkileyici ve önemli geri dönüşümsüz manyetik davranışa yol açar. Manyetik moment (m), bir akım döngüsü (I) ve çevrelediği alan (A) tarafından oluşturulur ($m = IA$). Bir ferromanyet içindeki her manyetik atom, etkili bir döngü akımına neden olan bir spin taşır. Bununla birlikte, her atom aynı dönüşü taşıdığından, tüm yerel akımlar, malzemenin içindeki birçok spinin ortalaması alındığında, Şekil 2.13(a)'da şematik olarak gösterildiği gibi, iptal edilir ve malzemede yalnızca net bir yüzey akımı akar. Bu yüzey akımı ile çarpılan numunenin alanı m'yi belirler ve mıknatıslanma M, birim hacim başına düşen manyetik moment m'dir.



Şekil 2.13 (a) Bir ferromanyette ve (b) tip II süperiletkende akım akış şeması

Ferromanyette, eşit olarak dağılmış atomik spin akımları iç kısımda iptal edilir, ancak alanla çarpıldığında manyetik momenti veren net bir yüzey akımı oluşturur. II. tip bir süperiletkende ise kuantize olmuş akı çizgileri ve onların oluşturduğu girdap akım döngüleri kütleye nüfuz eder, ancak Amper yasasına göre akı çizgilerinin yoğunluk gradyanı, kritik akım yoğunluğunda diyamanyetik madde süperakımı oluşturur. Dış manyetik alan H çok yüksek değilse, merkezdeki bir bölge korunmuş olarak kalır (B=0).

Eksenine paralel olarak uygulanmış bir H alanına sahip uzun dikdörtgen bir süperiletken çubuğun enine kesitinde YSS malzemeler söz konusu olduğunda, H_{c1} küçüktür ve dikkate alınmaz. Yüzey alanının sürekliliği ile, çubuk yüzeyindeki akı çizgisi yoğunluğu B, $\mu_0 H$'ye eşit olmalıdır. Bu nedenle, çubuk eksenine paralel akı çizgileri süperiletkene girer ve her bir akı çizgisi ferromanyetik atomların spin akımına benzer bir akım girdabı ile çevrilidir (Şekil 2.13(b)). Akı çizgilerinin malzemeye bu nüfuz etmesi bir akı gradyanı oluşturduğundan, buna karşılık gelen bir akım, Amper yasasına göre, akı çizgilerine dik olarak akmalıdır. (Şekil 2.13(b))'de komşu düzenli bölgesel döngülerin incelenmesiyle görülebileceği gibi, yerel akımlar ferromanyette olduğu gibi iptal edilmez, ancak akı çizgisi yoğunluğu gradyanı nedeniyle net bir bölgesel akım akar. Yerel girdap akımlarının bu ağı aslında II. tip süperiletkenlerdeki akım akışının fiziksel kaynağıdır. Ayrıca, akı çizgileri her taraftan nüfuz ettiğinden, bu akım akışı, şekildeki mavi oklarla şematik olarak gösterildiği gibi bir döngü oluşturur. Akım akış yönü, I. tip süperiletkenin Meissner akımı gibi tamamen olmasa da numunenin iç kısmını etkili bir şekilde koruyan diyamanyetik bir akımdır.

Akı değişiminin ortalama eğimi dB/dx, $\mu_0 J_c$'yi aştığı sürece, akımın Lorentz kuvveti, akı çizgilerini malzemenin sabitleme kuyularından dışarı iterek akı cephesinin ilerlemesine ve akı gradyanının düşmesine neden olur. Bu işlem yalnızca akı gradyanı $\frac{dB}{dx}$, $\mu_0 J_c$'ye eşit olduğunda durur, bu noktada kusur potansiyeli Lorentz kuvvetini dengeler. Uygulanan alan arttırılırsa, bir kez daha akı çizgileri malzemeye girmelidir ve akı değişimi biraz daha stabilize olana kadar aynı şekilde ilerler (Rey vd., 2015).

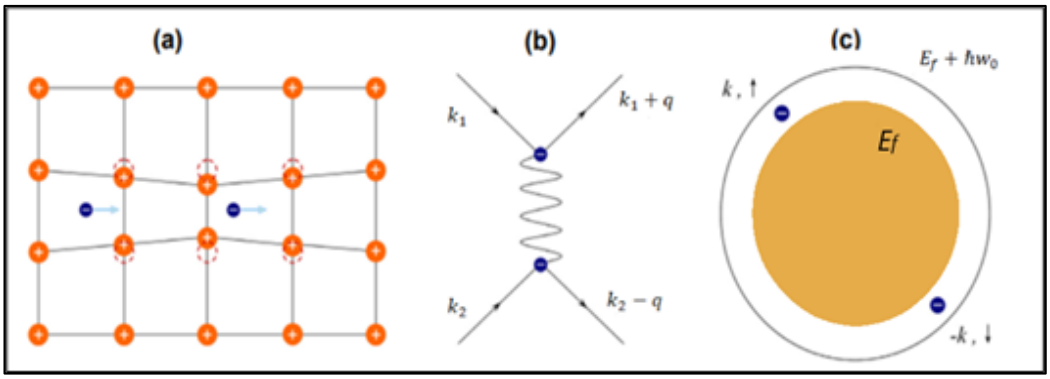
Bu fiziksel süreç, akı gradyanının her zaman $\mu_0 J_c$'de stabilize olduğu basit ve temel anlayışıyla ve sadece yüzeyde uygulanan alan değişiklikleri ile başlatılan akı

konfigürasyonunun herhangi bir değişiminde kullanılabilen Bean modelinin özüdür (Bean, 1964; Campbell vd., 1972). Bu model, kusurlu tip II süperiletkenlerin manyetik özelliklerini hesaplamak için basit bir model oluşturur.

2.2.14 Bardeen, Cooper ve Schrieffer (BCS) Teorisi

Fenomenolojik bir teori olarak, Ginzburg-Landau teorisi süperiletkenin birçok fiziksel özelliğini açıklamada oldukça başarılı olmasına rağmen süperiletkenliğin mikroskobik kökenlerini açıklayamıyordu. Örneğin, Ginzburg-Landau düzen parametresinin fiziksel anlamı hala net değildi. 1957'de Bardeen, Cooper ve Schrieffer, düzen parametresinin doğasının fiziksel yorumunu yapabilen ve iletim elektronlarının makroskobik dalga fonksiyonunu tanımlayabilen mikroskobik bir teori önerdiler. BCS teorisinin temel fikri, kristal örgü fononlarının değişim bozonları olarak hareket edebilmesi ve Fermi yüzeyine yakın iletim elektronları arasında çekici bir etkileşim oluşturmasıdır. Böylece, elektronların çiftlenmiş durumu oluşur ve eşleştirilmiş iletim elektronları "Cooper çifti" olarak adlandırılır. Düşük T_c metalik süperiletkenleri için çok başarılı olan bu mikroskobik teori, yüksek sıcaklıktaki süperiletkenliğin genel kabul görmüş mikroskobik bir açıklamasını yapamaz.

Normal elektronların güçlü elektrostatik Coulomb itme nedeniyle birbirlerini iteceği iyi bilinmektedir. Bununla birlikte, elektronları bir kristal örgü içindeki yüklü iyonlarla çevrili bir ortamda düşünürsek (Şekil 2.14 (a)), Coulomb etkileşimi büyük ölçüde azaltılacaktır. Ayrıca, çekici elektron-elektron etkileşimi, fononlar gibi sanal değişim bozonlarının değişimi yoluyla üretilir. Şekil 2.14 (b)'de gösterildiği gibi, Feynman diyagramı elektronların değişim fononları aracılığıyla etkileşimini göstermiştir. Küresel Fermi yüzeyinin dışında sadece iki ek elektronun bulunduğu bir durum göz önüne alındığında $T = 0'$dır. İki ek elektron arasındaki etkileşim, Fermi yüzeyinin $\sim \omega D$ aralığında, yani $E_f < E_k < E_f + \sim \omega D$ aralığında gerçekleşecektir. Momentum korunumunu sağlamak ve enerjiyi en aza indirmek için, iki ek elektron, Şekil 2.14 (c)'de gösterildiği gibi, kütle hareketi merkezi olmayan Cooper çifti olarak eşleşecektir (Xiao ve Su, 2012).



Şekil 2.14 (a) Elektron fonon bağlantısı nedeniyle kristal örgü boyunca hareket ederken eşleştirilen iki elektron. (b) Elektronların bozon değişimi yoluyla etkileşimi (kristal örgü fononu) (c) Fermi yüzeyine yakın iki elektron arasındaki çekici etkileşim

1957'de Bardeen, Cooper ve Schrieffer, DSS'nin süperiletkenliğinde yer alan mikroskobik mekanizmayı tamamen tanımlayabilmek için ilk tam kuantum mekanik teorisini sundular (Bardeen vd., 1957). Bu teorinin varsayımları ve başarıları aşağıda belirtildiği gibidir (Kittel, 1986):

1. Elementel veya intermetalik süperiletkenlik tipini yöneten mekanizma, materyaldeki fononların (kuantize örgü titreşimleri) aracılık ettiği bir elektron -örgü- elektron etkileşimidir. Bu dolaylı etkileşim, bir elektron kristal örgü ile etkileşime girdiğinde ve onu deforme ettiğinde ortaya çıkar. İkinci elektron bu deformasyonu görür ve enerjinin yeniden dağılımından yararlanmak için kendini ayarlar. Böylece, iki elektron örgü deformasyonu veya fononlar aracılığıyla birbirini çekerler. Bu fonon aracılı elektron - elektron etkileşiminde kullanılan yaygın bir analoji, yumuşak bir yatağın ortasına yerleştirilen bir bowling topu ve bu top etrafında dolanan elektronlar elektrostatik olarak taranmış bir Coulomb potansiyeli içinde normal metaller gibi davranırlar. Bowling topu (yani fonon) yatağın ortasına yerleştirildikten sonra, varlığı yatağı (yani kristal örgü) deforme eden bir girintiye neden olur. Fermi yüzeyinin dış bantlarında hareket eden elektronlar, fononun varlığından kaynaklanan bu örgü deformasyonunu hissederler ve bu nedenle fonon aracılığıyla birbirlerine çekilirler, Cooper çiftleri olarak adlandırılan çiftler oluştururlar. Cooper çiftleri daha sonra birlikte hareket ederler.

2. Elektronlar arasındaki çekici etkileşim, Δ ile gösterilen bir enerji boşluğu ile uyarılmış hallerden ayrılmış bir temel duruma yol açar. Bir enerji boşluğu Δ'nın

varlığı, bu malzemelerdeki birçok olağandışı elektromanyetik ve optik özelliğin nedenidir. Klasik BCS tipi elektron fonon aracılı süperiletkendeki enerji boşluğu, $E_g = 2\Delta \sim 3{,}5 k_B T_c$ olarak verilir. Kabul edilen çekici etkileşim, herhangi bir eşleştirme mekanizması tarafından üretilebilecek genel bir etkileşimdir. Bu önemlidir, çünkü YSS için elektron eşleştirme mekanizması, hala oldukça tartışmalıdır, muhtemelen fononlardan başka bir etkileşim içermektedir.

3. BCS temel durumu iki elektron içerdiğinden, herhangi bir akı e yerine 2e birimlerinde kuantize edilir. II. tip süperiletkenin normal çekirdeklerini karışık halde geçiren manyetik akı, bu etkin yük birimi ile kuantize edilir. Akı kuantumu, $\Phi_0 = h_c/2e \sim 2{,}0678 x 10^{-7} G cm^2$ veya $2{,}0678 x 10^{-15} T m^2$ olarak tanımlanır.

2.2.15 Yüksek Sıcaklık Süperiletkenliği

1986'da J.G. Bednorz ve K.A. Mueller, IBM Laboratuvarlarında $LaBaCuO_x$ için (Bednorz vd. 1986) yüksek sıcaklıkta süperiletkenliği keşfettiler ve fizikte Nobel Ödülü'ne layık görüldüler. Bu malzeme, 35 K'lik bir T_c başlangıcına ve 20 K'lik bir geçiş aralığına sahipti. Bir yıl sonra, M.K. Wu'nun grubu (Wu vd., 1987), 93 K'lik kritik sıcaklığa sahip ve süperiletkenliğe geçiş aralığı 5 K'den küçük olan Y-Ba-Cu-O sisteminde $YBa_2Cu_3O_7$ (YBCO-123) için süperiletkenliği keşfettiler. Böylece kaynama noktası 77 K olan sıvı azottan daha yüksek sıcaklıklarda süperiletkenliğin keşfi ile helyum yerine sıvı azotla çalışan soğutucuların kullanımı mümkün oldu. Y ile yer değiştirebilen, benzer atomik yapılara sahip ve genellikle REBCO olarak adlandırılan hemen hemen tüm nadir toprak elementleri, 77 K'den yüksek T_c değerine sahip süperiletken malzemelerdir. Günümüzde de geniş kullanım alanları vardır. YBCO'nun keşfinden beri, daha yüksek T_c değerlerine sahip birçok bileşik ailesi keşfedilmiştir. Bi-Sr-Ca-Cu-O sisteminde süperiletkenlik (Maeda vd., 1988; Tallon vd., 1988), Bi_2Sr_2 Ca_2Cu_3 ile keşfedilmiştir. BSCCO-2223'ün en yüksek T_c değeri 110 K'dir ve 10 K geçiş aralığı değerine sahiptir. Sheng ve arkadaşları (Sheng vd., 1988) tarafından keşfedilen Tl-Ba-Ca-Cu-O sistemi ise 20 K geçiş aralığı genişliğine ve 122-125 K'lik bir kritik sıcaklığa ulaşmıştır. Bugüne kadar ortam basıncında ulaşılabilen en yüksek T_c değeri, 135 K'e kadar çıkabilen geçiş sıcaklığına sahip Hg-Ba-Ca-Cu-O sistemine aittir (Schilling vd., 1993). (Tablo 2.2)

Yüksek sıcaklık süperiletkenleri kristal yapılarına göre sınıflandırıldığında, ilk grupta $BaPb_{1-x}BiO_3$ bileşimine sahip kübik kristal yapılı perovskitler (a=b=c) yer alır ve yaklaşık 10 K kritik sıcaklığa sahiptirler. Tetragonal yapıdaki ikinci grup tek katmanlı perovskitler ($a=b \neq c$) ise K_2NiF_4 yapısındadır. 38 K'lik geçiş sıcaklığına sahip $La_{1,85}Sr_{0,15}CuO_4$ bu gruptadır. Tetragonal yada ortorombik kristal yapıya sahip ($a \neq b \neq c$) farklı fazları bulunan üçüncü grup ise çok katmanlı perovskitlerdir. Bu gruptaki beş süperiletken yapı, La-Ba-Cu-O, Y-Ba-Cu-O (YBCO), Bi-Sr-Ca-Cu-O (BSCCO), Tl-Ba-Ca-Cu-O ve Hg-Ba-Ca-Cu-O'den oluşmaktadır.

Tablo 2.2 Bakır tabanlı bazı bileşiklerin ortam basıncındaki kritik sıcaklık değerleri

Bakır tabanlı bileşik	***Kritik sıcaklık T_C (K)***	***Bakır tabanlı bileşik***	***Kritik sıcaklık T_C (K)***
$HgBa_2Ca_2Cu_3O_8$	134	$Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$	110
$HgBa_2CaCu_2O_6$	128	$Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$	85
$HgBa_2CuO_4$	94	$Bi_2Sr_2CuO_6$	20
$TlSr_2Ca_3Cu_4O_{11}$	122	$Y3Ba_5Cu_8O_{18}$	94-104
$Tl_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$	125	$Y_2Ba_4Cu_7O_{15}$	90-92
$Tl_2Sr_2CaCu_2O_8$	108	$YBa_2Cu_4O_8$	80
$Tl_2Ba_2CuO_6$	80	$YBa_2Cu_3O_7$	92-94
		$La_2Ba_2CuO_4$	35-38

YBCO dışındaki oksit süperiletkenlerin birim hücre yapısında CuO zinciri bulunmaz. Bu gruptaki süperiletkenler, CuO_2 düzlemlerine, katmanların sayısına ve yapısına göre farklı fazlara sahiptirler. Tl ve Hg bazlı YSS malzemelerin YBCO veya BSCCO'dan daha yüksek T_c değerlerine sahip olsalar da daha düşük geri dönüşümsüzlük çizgileri (daha yüksek anizotropi nedeniyle), zor işlenebilmeleri, zayıf stabiliteleri ve toksik doğaları nedeniyle yaygın kullanım alanları yoktur. Yapısında sağlığa zararlı elementlerin olmaması, üretim kolaylığı ve diğer YSS malzemelere kıyasla daha düşük

anizotropi ve yüksek akım yoğunluğu değerine sahip olması gibi özellikleri nedeniyle YBCO çok tercih edilen bir yüksek sıcaklık süperiletkenidir.

2.2.16 Y-Ba-Cu-O Süperiletken Sistemi

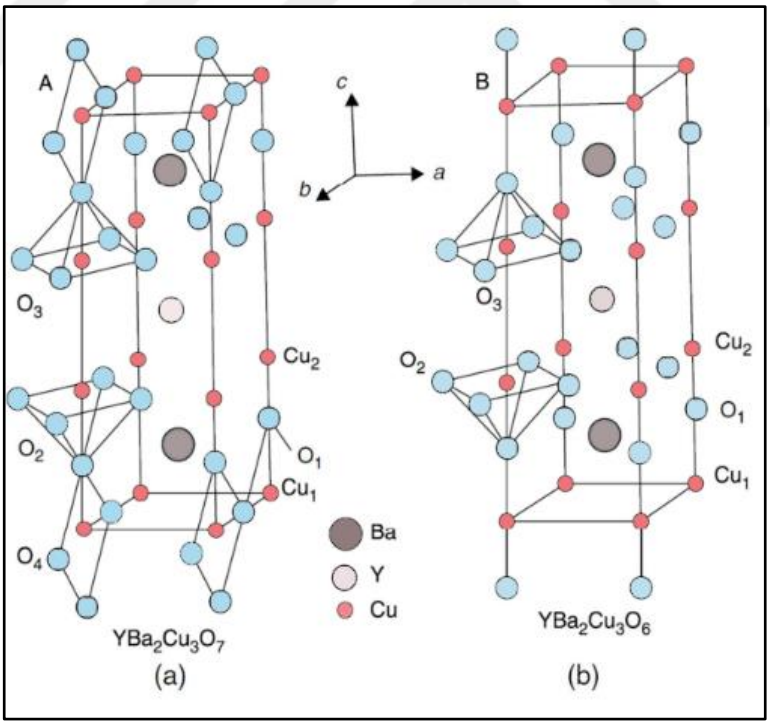
Y-Ba-Cu-O süperiletken sistemi (YBCO) oldukça anizotropik ve katmanlıdır. YBCO kristal yapısı, kübik yapılı ABO_3 formunda eksik oksijenli ve c ekseni boyunca çok katmandan oluşan perovskit yapı olarak tanımlanabilir. Bu kristal yapıda Y ve Ba, Ba-Y-Ba şeklinde istiflenmiş merkezi A katyonlarıdır. Cu ise köşe katyonu B'dir. Y atomu, kare bir prizma oluşturan 8 O atomu ile bağlantılı iken, Ba ise 10 O atomu ile ilişkilidir. Y ve Ba'un değerlikleri sırasıyla +3 ve +2 iken, Cu yük nötrlüğünü sağlamak için +2 veya +3 karışık değerliğe sahiptir.

YBCO bileşiklerinin (Y-123), (Y-124), (Y-358) ve (Y-247) gibi farklı fazları bulunur. Bakır tabanlı süperiletken olarak da bilinen YBCO bileşikleri oksijen miktarına karşı çok duyarlıdırlar. YBCO sitemine ait her faz, farklı sayıda CuO_2 düzlemi ve CuO zincirine sahiptir. YBCO fazlarının kristal yapısındaki CuO_2 düzlemlerinin sayısı ve CuO zincirlerinin yapısındaki farklılıklar, farklı fiziksel özelliklere ve kritik sıcaklık değerlerine yol açmaktadır çünkü CuO zincirinin CuO_2 düzlemlerindeki süperiletken taşıyıcı konsantrasyonunu kontrol ettiği iyi bilinmektedir Y-123 bileşiklerinin kristal yapısında iki CuO_2 düzlemi ve bir CuO zinciri vardır ve 92-94 K aralığında bir T_c 'ye sahiptir, oysa Y-124 bileşikleri iki CuO_2 düzlemine ve bir çift CuO zincirine sahiptir ve ~80 K'lik bir T_c' ye sahiptir. Y-247 fazının ise süperiletkenliğe geçiş sıcaklığı 40 K'dir. Son zamanlarda, YBCO ailesinin yeni bir üyesi olan Y-358'in T_c değeri 100 K'in üzerindedir. Y-358, iki set halinde gruplandırılmış beş CuO_2 düzlemine ve üç CuO zincirine sahiptir: BaO katmanları iki CuO_2 düzlemini diğer üç CuO_2 düzleminden ayırır. Bu anlamda, benzer bakır tabanlı YSS'nden de farklıdır. Y-358 bileşiklerinin 100 K'in üzerinde kritik sıcaklığa sahip olmaları, yapıları hakkında daha ayrıntılı çalışmalar yapılmasına neden olmaktadır.

<u>Y-123 fazı</u>

$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ortorombik simetriye sahiptir, ancak $\delta > 0,6$ ise, yüksek oksijen eksikliği olan süperiletken olmayan tetragonal yapıya dönüşür. Şekil 2.15'deki Y-123'ün kristal

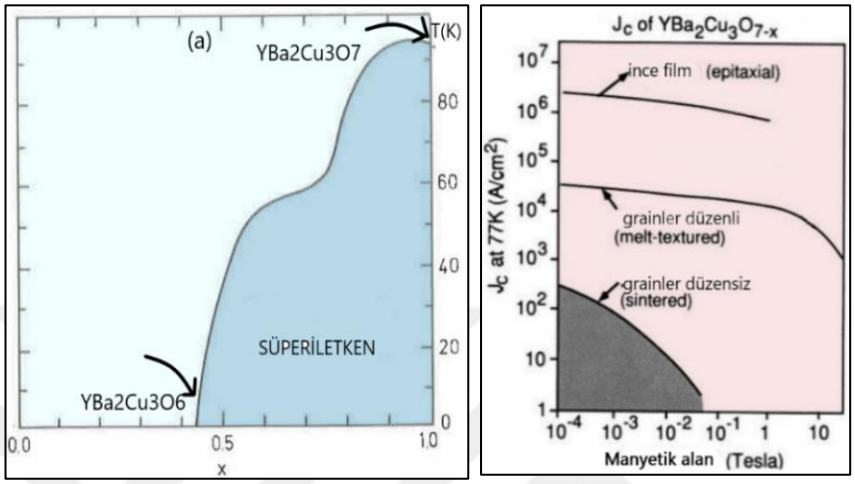
yapısı incelendiğinde, Cu-1 atomu, iki tane O-1 ve iki tane O-4 atomu bağlantısı ile oluşan bir dikdörtgenin merkezindedir, bu dikdörtgenler köşelerden bağlanırlar ve b ekseni boyunca CuO zincirlerini oluştururlar. Cu-2 atomu, a-b düzleminde iki O-2 ve iki O-3 atomu ve c ekseni boyunca bir O-4 atomu ile bağlantılı kare piramidin taban merkezindedir. Cu-2 atomu, O-2 ve O-3 atomları tarafından oluşturulan CuO_2 düzlemleri malzemenin taşıyıcı yoğunluğu ve süperakım özelliklerini belirlemek için çok önemlidir. $\delta = 0$ iken, yani $YBa_2Cu_3O_7$ için, a ekseni boyunca uzanan CuO zincirlerinde oksijen bölgeleri tamamen boştur. Artan δ ile birlikte, ortorombik fazdaki tek boyutlu zincirler, b ekseni üzerindeki O-4 bölgesindeki artan sayıda oksijen boşluğu tarafından bozulur. YBCO'nun kristal yapısındaki CuO_2 düzlemleri süperiletkenlikte önemli bir rol oynarken, CuO zincirleri ise kristal yapıya bağlı olarak doldurulan veya boşaltılan elektron donörleri veya alıcıları olarak hareket ederler. $\delta = 1$ iken, yani $YBa_2Cu_3O_6$ için bakır düzlemindeki tüm oksijen bölgeleri boşalır ve malzeme süperiletken olmayan tetragonal faza dönüşür (Beech vd., 1987)



Şekil 2.15 (a) Ortorombik $YBa_2Cu_3O_7$ ve (b) tetragonal $YBa_2Cu_3O_6$ kristal yapısı

YBCO'nun oksijen içeriği, b ekseni boyunca uzanan CuO zincirlerine oksijen pompalanarak değiştirilebilir. Oksijen içeriği 6'ya eşit olduğunda, yapı tetragonaldir, oksijen içeriği 6,4 olduğunda ise süperiletken durum baskın hale gelir. 6,95'lik oksijen

içeriğinde, süperiletken durumun T_c değeri en yüksek değer olan 94 K'e eşittir (Şekil 2.15 (a)). 7,0'lık oksijen içeriğinde CuO zincirleri tamamen doludur. Bu malzeme için örgü parametreleri $a = 3.822\,Å,\ b = 3.891\ ve\ c = 11.677\,Å' dır$ ve birim hücre hacmi standart perovskit hücresinin 3 katıdır (Wu vd., 1987).



Şekil 2.16 YBCO nun (a) kritik sıcaklığının oksijen katkısına bağlı değişimi (b) kritik akım yoğunluğunun uygulanan manyetik alana bağımlılığı

YBCO, katmanlı yapısı nedeniyle anizotropik özelliklere sahiptir. T<< T_c'de manyetik girme derinliği λ_{ab} = 150 nm ve λ_c = 800 nm'ye eşittir, Ginzburg-Landau tutarlılık uzunluğu ξ_{ab} = 1,6 nm ve ξ_c = 0,3 nm'dir.

YBCO'nun kritik akım yoğunluğu J_c, mikroyapısına bağlıdır ve Şekil 2.16 (b)'de, farklı mikroyapıdaki YBCO'nun kritik akım yoğunluğunun uygulanan manyetik alana bağımlılığı gösterilmiştir.

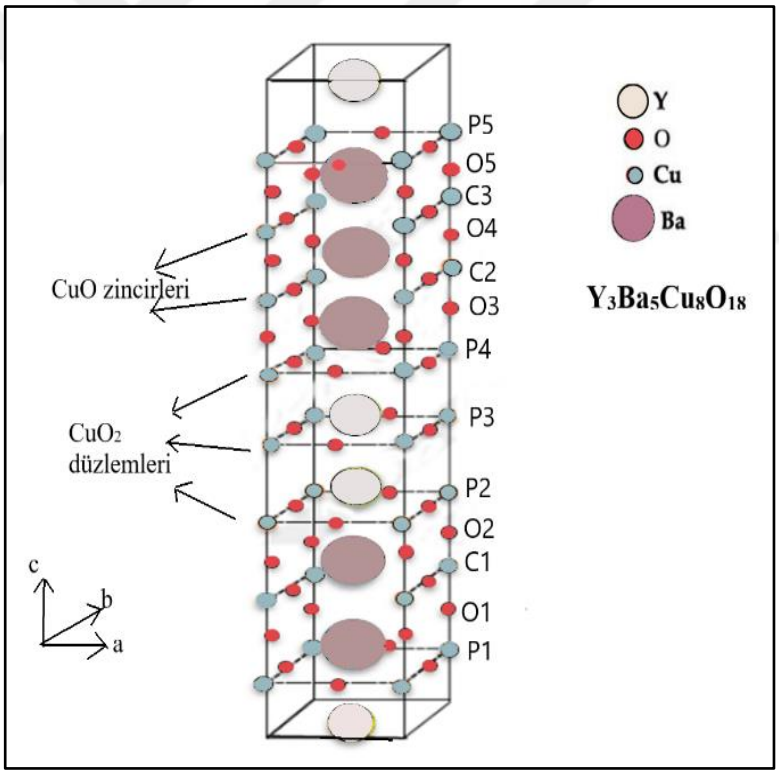
Y-358 fazı

Y-358 fazının yapısında 17 oksijen iyonu vardır. Yapısındaki P_1 ve P_2 düzlemleri ile P_3 düzlemi dışındaki tüm CuO_2 düzlemlerinde apikal oksijen vardır. Apikal oksijen, CuO_2 düzlemleri ile CuO zincirleri arasında yük transferinin gerçekleştirilmesinde önemli rol üstlenir (Şekil 2.17).

Yeni bir Y tabanlı süperiletken sistem olan $Y_3Ba_5Cu_8O_{18}$ (Y-358) fazının kritik sıcaklık değeri, T_c 100 K'in üzerinde ölçülmüştür (Aliabadi vd., 2009). Kristalin yapısı Y-123 fazına benzer, ancak Y-358 birim hücresinin beş CuO_2 düzlemi ve iki kümede

gruplandırılmış üç CuO zinciri vardır; BaO katmanları tarafından diğer iki CuO_2 düzleminden ayrılan üç CuO_2 düzlemi bulunur (Tavana ve Akhavan, 2010). Y-123 süperiletken bileşiğinden fazla sayıda CuO zinciri ve CuO_2 düzlemi olması dışında Y-123'e benzer kristal yapısı vardır. CuO_2 düzlemlerinin artması ve CuO zincirlerinin pozisyonunun, Y-358 bileşeninin geçiş sıcaklığı değerinde önemli etkileri vardır (Aliabadi vd., 2009). Bu fazın kristal yapısının birim hücresi Şekil 2.17'de gösterilmiştir.

Y-358 sisteminin kristal yapısı, Y-123 fazınınkilere çok yakın olan a ve b örgü parametreleri ile ortorombik kristal simetriye sahiptir, ancak örgü parametresi c, Y-123 fazının neredeyse üç katıdır ($a = 3{,}88$Å, $b = 3{,}82$Å ve $c = 31{,}01$Å) (Alibadi vd., 2009).



Şekil 2.17 Y-358 sisteminin kristal yapısı

Yapılan ölçümlerde diğer YBCO ailesinin üyelerine göre Y-358 fazının bes düzleminde hol miktarı artmış, tepe oksijen atomu bulunmayan tek düzlemde ise hol miktarı azalmıştır. Bu dört düzlemdeki hol miktarlarının daha da artırılması bileşiği aşırı katkılı duruma geçirecektir (Tavana ve Akhavan 2010).

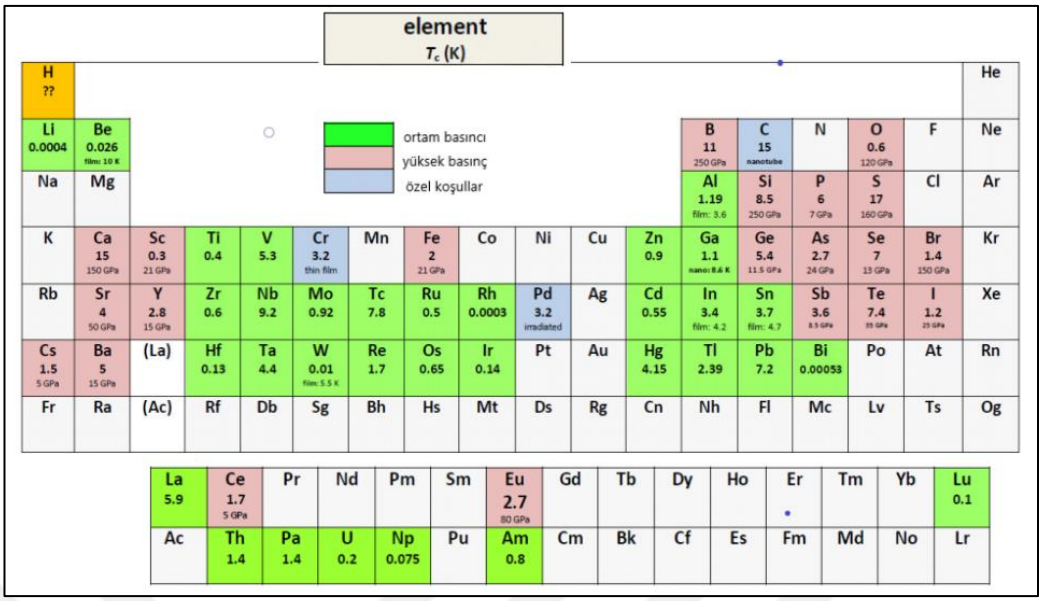
2.2.17 Anizotropi

YSS'nin temel özelliklerinden biri, süperiletkenlik özelliklerinini etkileyen yüksek anizotropilerdir. Bu anizotropi, girme derinliği (λ) ve eşuyum uzunluğu (ξ) dahil olmak üzere hemen hemen tüm temel parametrelerde önemli rol üstlenir. Ölçümlerin ab kristal düzlemlerine paralel mi yoksa c eksenine paralel mi alındığına bağlı olarak birbirinden oldukça farklı değerler ölçülmüştür. Anizotropi doğal olarak H_{c1} ve H_{c2} kritik alanlarını da etkilemektedir. Güçlü anizotropi, kritik akımı da (J_c) etkilediğinden bazı elektrik enerjisi uygulamalarında sorun yaratabilmektedir. Kritik akımlar dolayısıyla sadece sıcaklık ve manyetik alanın bir fonksiyonu olarak $J_c(T, H)$ gösterilemez, aynı zamanda kristalografik eksenlere göre uygulanan manyetik alan yönünün bir fonksiyonu olarak da ifade edilmelidir [$J_c(T,H,q)$]. Bu durum, temel parametrelerinde neredeyse hiç anizotropi göstermeyen NbTi ve Nb3Sn gibi daha izotropik düşük sıcaklık süperiletken malzemelerinden çok farklıdır. REBCO kaplı bir iletkene çeşitli sıcaklıklarda uygulanan manyetik alan ab-düzlemine veya c-eksenine paralel olarak uygulandığında, buna bağlı olarak J_c'de büyük fark gözlenmektedir.

2.3 Neden Bu Kadar Az Pratik Süperiletken?

1911'de süperiletkenliğin ortaya çıkmasından bu yana, süperiletkenlik sergileyen binlerce malzeme keşfedilmiştir. Periyodik tabloda, yeterince düşük sıcaklık ve yeterince yüksek basınç gibi doğru koşullar altında süperiletkenlik sergileyen çok fazla saf element vardır (Şekil 2.18) (Koblischka ve Veneva, 2022).

Çok fazla süperiletken olmasına rağmen, bugüne kadar teknolojik uygulamalarda yaygın olarak kullanılan az sayıda element/bileşik vardır (Tablo 2.3). Süperiletken malzemelerden yararlanan bir cihazın uygun şekilde çalışması için, kriyojenik olarak kolayca erişilebilen ve çok düşük olmayan bir geçiş sıcaklığına sahip süperiletken kullanmak gerekir.



Şekil 2.18 Periyodik tablodaki süperiletken elementler

Birçok süperiletken cihaz, sıvı azot (~ 65/77 K) veya sıvı helyum (~1,2/4,2 K) gibi sıvı kriyojenden oluşan bir banyoda çalışır. Bu nedenle, seçilen süperiletken herhangi bir parazitik ısı yükünü ve/veya istenmeyen geçici sıcaklık sapmalarını hesaba katmak için kriyojenik sıvının kaynama sıcaklığının çok üzerinde bir T_c'ye sahip olmalıdır. Ayrıca, seçilen süperiletken, cihazın çok büyük veya ağır olmaması için yeterince yüksek bir $Jc\ (T, B)$ değerine sahip olmalıdır.

Tablo 2.3 Pratik güç cihazlarında kullanılan süperiletkenler

Süperiletken	***Geçiş sıcaklığı (K)***
Nb	9,5
NbTi	9,5
Nb_3Sn	18,3
Nb_3Al	18,8
MgB_2	39
$REBa_2Cu_3O_7$	93
$Bi_2Sr_2Ca_1Cu_2O_8$	85
$Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$	108-110

Kısacası, süperiletken cihazın birim hacmi veya ağırlığı başına enerji yoğunluğu, geleneksel bir süperiletken olmayan bakır veya alüminyum tel tabanlı sistem tarafından elde edilebilenden önemli ölçüde büyük olmalıdır. Süperiletken telin üretim yöntemi ve maliyeti, düşünülen cihaz için gerçekçi ve kabul edilebilir olmalıdır. Ayrıca mekanik özellikler de süperiletken tellerin seçiminde önemli bir rol oynar, çünkü teller yüksek manyetik alanlarda çalışırken güçlü Lorentz kuvvetlerine yada termal büzülme nedeniyle soğuma sırasında gerilmelere maruz kalabilirler. Esneklik oldukça önemlidir. Buna rağmen, Nb_3Sn, Nb_3Al ve REBCO gibi son derece kırılgan malzemeler bile, yüksek alanda çalışan süperiletken cihazlarda, kompozit metalik yapılara süperiletken faz oluşmadan önce yerleştirilerek, başarılı bir şekilde kullanılabilmektedirler. Son yıllarda YSS tel ve filmlerle ilgili araştırmalar endüstri ve toplum için önemli bir yer tutmaktadır. Yitriyum tabanlı kaplanmış iletkenler (CC) elektrik enerjisi sağlayan ünitelerde; stabilizasyonu sağlaması, kapasiteyi artırması, CO_2 emisyonunu azaltması, sağlığa zararlı elementler bulunmaması, diğer YSS malzemelere kıyasla daha düşük anizotropiye ve yüksek akım yoğunluğuna sahip olması, teminin ve üretiminin diğer benzeri YSS'den nispeten daha kolay olması gibi nedenlerle tercih edilmektedir.

Yitriyum tabanlı YSS günümüzde; süperiletken manyetik enerji depolama sistemlerinde (SMES), güç kablolarında, transformatörlerde, motorlarda, rüzgâr enerjisi jeneratörlerinde kullanılmaktadır. Özellikle kristal yapıdaki zayıf tanecik bağlantıları, yüksek tanecik yönelim teknolojileri kullanılarak aşılabileceğinden bu yönde araştırmalar ağırlık kazanmıştır. (IBAD, RABITS, ISD gibi).

Özetle, süperiletken bir malzemenin günümüz teknolojisinde kullanılabilir olması için, T_c, J_c, H_{c2} (veya Hirrev) dahil olmak üzere mekanik gerinim toleransı (ε), kimyasal kararlılık, pratik üretim araçları ve herhangi bir geleneksel süperiletken olmayan alternatifine göre daha iyi bir fiyat performansı gibi özelliklerin bir kombinasyonuna sahip olması gerekmektedir.

3. LİTERATÜR TARAMASI

Y-358 fazı yeni bir faz olduğundan şu ana kimyasal katkı ile ilgili az sayıda çalışma yapılmıştır. Zn katkısının$Y_3Ba_5Cu_{8-x}Zn_xO_{18}$ fazı üzerindeki etkisinin (0,00 - 0,08 oranları arası) incelendiği çalışmada örgü parametrelerinin Zn içeriği arttırıldığında neredeyse sabit kaldığı, öte yandan da Zn içeriği arttıkça T_c'nin düştüğü ve taşıyıcıların lokalizasyonunda artış olduğu gözlendi (Esmaeili vd., 2011).

Y-358 fazına Ca katkısı yapılan çalışmada numuneler sol-jel yöntemi kullanılarak başarıyla hazırlanmıştır. Ca katkısının T_c'yi önemli ölçüde azalttığı ve ortorombik yapıyı etkilemediği sunucuna ulaşılmıştır (Ayaş vd., 2011)

$REBa_5Cu_8O_{18}$ (RE = Y, Sm ve Nd) örneklerinin elektriksel ve yapısal özelliklerinin incelendiği çalışmada; $REBa_5Cu_8O_{18}$ örneklerinin sırasıyla RE = Y, Sm ve Nd için T_c = 97,5; 97 ve 95 K ile ortorombik kristal yapıya sahip olduğunu bildirdiler. Bu çalışmada ayrıca sertlik, elastik modülü, kırılganlık indeksi gibi mekanik özellikler değerlendirilmiştir (Topal vd., 2011).

Y358 bileşiklerinin 100 K'in üzerindeki kritik sıcaklığı, yapıları hakkında daha ayrıntılı araştırmaları teşvik etmiştir. Örneğin, yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) hesaplamalarının kullanıldığı bir çalışma Y-358 bileşiklerinin önerilen yapısını yani yeni saf bir YBCO fazı olduğunu destekler niteliktedir. Daha spesifik olarak, bu hesaplamalar Y-123, Y-247, Y-124 ve Y-358 zincirlerindeki hol konsantrasyonunun, Y-358 ve Y-247'nin neden diğerlerinden daha yüksek T_c'ye sahip olduğu konusunda önemli bir rol oynadığını göstermiştir: T_c'deki iyileşme, Y-358 ve Y-247'nin CuO zincirlerinde Y-123 ve Y-124'e göre daha düşük hol konsantrasyonu olmasına bağlanmıştır (Tavana vd., 2010).

Bununla birlikte, Y-358 fazı ile ilgili başka bir araştırmada, $T_c \approx 94$ K'de bir kritik sıcaklık değeri bulundu ve kristal yapıyla ilgili elde edilen sonuçların bir Y123 bileşiğinin örgü parametreleri ile neredeyse aynıydı. Bu sonuç aynı dönemdeki başka bir çalışmanın (Tavana vd., 2010) sonuçları ile çelişmektedir (Udomsamuthirun vd., 2010).

Y-358 ve Y-123 karşılaştırmasının yapıldığı diğer çalışmada hem Y-123 hem de Y-358 yapısal fazlarına sahip numuneler sentezlendi. Çalışmada elde edilen her iki numuneye ait örgü parametreleri malzeme analizi MAUD yazılım hesaplamaları ile desteklenen X-ışını kırınımı ile doğrulanmıştır. Bu numunelere ait örgü parametreleri ve simetri grupları karakterize edildiğinde iki fazın ayrı iki faz olduğu değerlendirmesi yapılmıştır (Galipur vd., 2012).

Daha yüksek kritik akım yoğunluğu (J_c), geri dönüşümsüzlük alanı (H_{irr}) ve geliştirilmiş mekanik özelliklerin YBCO'nun kullanılabileceği potansiyel uygulamalar açısından önemli olması, YBCO bulk malzemeleri daha gelişmiş elektriksel, manyetik ve mekanik özellikler için farklı katkı maddeleri ile sentezlenmiştir. Birçok araştırmacı, katkı maddelerinin süperiletken özellikleri üzerindeki etkisini kapsamlı bir şekilde araştırmıştır. Kritik sıcaklık (T_c) ve kritik akım yoğunluğundaki (J_c) değişiklikler yaygın olarak gözlendiğinden, σ antibonding düzlem içi Cu-O bağlarına, kuvvetli kovalent olarak bağlanmış CuO_2 katmanlarındaki düzlem dışı CuO bağlarına ve CuO zincirlerine veya YBCO temel kristal yapısındaki CuO_2 katmanlarının dışına yapılan çeşitli katkı ve yer değiştirmeler üzerine yapılan çalışmalar önemli yer tutmaktadır (Öztürk vd., 2010; Sun vd., 2018).

YBCO YSS malzemelerinin kristal yapısı sistemdeki oksijen eksikliğine karşı oldukça hassas olduğundan, kristal yapıdaki azaltılmış oksijen içeriğinin süperiletkenlik olgusunu değiştirmesi ile ilgili çalışmalar; Ba-O tabakasına bitişik ilave Cu-O şeritleri ile çift zincir tabakasının oluşumu, a ekseni boyunca O-5 sahalarının doldurulmamış konumda olması, Cu-O şeritlerindeki b ekseni boyunca O-1 bölgelerinin azaltılması (doldurulmuş konumda olması), ortorombik faz (O-T geçişi) yerine tetragonal faz oluşumu, Y-123 süperiletken fazının azaltılması ve safsızlık fazlarının arttırılması, kristal yapının değişen aktivasyon enerjisi, Ba-O bağlarının ve Cu-O koordinasyon polihedralinin yeniden düzenlenmesi bağlamında yorumlanmıştır (Chaillout vd.,1989; Hamrita vd., 2012; Kikuchi vd., 1987).

Etkili ıslak kimyasal yöntemlerden biri olan sol-jel tekniği, istenilen özellikte bulk numune üretiminde çok tercih edilmektedir. Malzeme üretiminde birden fazla kimyasal adımı içeren ve hassasiyet gerektiren moleküler ölçekte karışım elde

edilmesini sağlayan sol-jel yöntemine ait çalışmalarda, malzemeye yapılan katkının homojen dağılımını sağladığı, dolayısıyla T_c ve diğer süperiletkenlik özellikleri üzerinde kritik bir rolünün olduğu ve aynı zamanda katkılı malzeme üretimi üzerindeki olumlu katkı yaptığı gözlenmiştir (Kakihana vd.,1991).

YSS malzemelerinin süperiletkenliklerinin iki önemli sınırı vardır; zayıf bağlantılar ve termal olarak aktive edilmiş akı akışı malzemenin süperiletkenlik özelliklerini olumsuz etkilemektedir ve J_c değerini düşürmektedir. Yapılan çalışmaların bazıları akı hareketini ortadan kaldırmak ve akı sabitleme kapasitesini artırmak için süperiletken kristal yapıda ekstra sabitleme merkezleri (doğal veya yapay teknikler) üretilmesine dairdir (Ben Salem vd., 2014; Zhao vd., 2004).

Sabitleme merkezlerinin süperiletken eşuyum uzunluğu boyutunda kullanılması gerekliliği ve süperiletkenlik özelliklerinin iyileştirilmesi ve buna bağlı olarak sabitleme merkezlerinin mekanizmaları konusunda birçok deneysel ve teorik yaklaşım bilimsel çalışmalarda araştırılmıştır (Hamrita vd., 2014; Plain vd., 2002).

Süperiletkenin akı sabitleme kabiliyetini arttırmak için, bakır tabanlı Y-123 süperiletken sistemine farklı boyutlarda çeşitli nanopartikül türleri katkılanmıştır. Bununla birlikte, farklı iyonik yarıçap boyutlarındaki nanomalzemelerin ideal boyutunun, dış kabuk için elektron konfigürasyonlarının, kimyasal değerlik durumlarının ve özellikle konakçı atomlar arasındaki yörüngesel melez oluşumlar çalışmalarda hala tartışılmaktadır. Nanomanyetik iyonların etkileri ile ilgili çalışmaların sonuçlarında tutarsızlıklar mevcuttur (Abou Aly vd., 2012; Bouchoucha vd., 2009; Xu vd., 2009).

Bir çalışmada minimum miktarda manyetik safsızlığın Y-123 süperiletken mikroyapısal oluşumunu olumlu yönde etkileyebildiği ve bu durumun pratik süperiletken malzemelerin nano ölçekli performansının ileri mühendislik, ağır sanayi teknolojisi ve büyük ölçekli uygulamadaki potansiyel uygulama alanları için geliştirilmesine imkân tanıyacağı belirtilmiştir (Al-Mohsin vd., 2018).

Nadir toprak elementlerinin YBCO ve BSCCO gibi yüksek sıcaklıktaki süperiletkenlerle katkılanması malzemenin mekanik, mikroyapısal, elektriksel ve

manyetik özelliklerde önemli değişikliklere neden olur. Yapılan bir çalışmada nadir toprak elementlerinin elektronların 4f orbitaliyle hibritleşmesi nedeniyle malzemede farklı sıcaklıklarda ferromanyetik, antiferromanyetik ve paramanyetik davranışlar açığa çıkarabileceği sonucuna ulaşılmıştır (Öztürk vd., 2013).

Kuprat süperiletkenlerde CuO_2 düzlemlerinin rolü, süperiletkenliğin oluşumunda çok önemlidir. Bu nedenle birçok makalede Zn katkısının YBCO süperiletken materyalindeki CuO_2 düzlemlerinin yapısı üzerindeki etkisi incelenmiştir.

Y-123 fazına Zn katkılamasının yapıldığı bir çalışmada Zn'nun hem CuO hem de CuO_2 bölgelerinde yerleşmesinin mümkün olduğu, ancak Zn'nun CuO_2 bölgesinde yerleşmesinin daha olası göründüğü belirtilmiştir. Zn katkısının bağ enerjisi nedeniyle CuO_2 bölgesini tercih ettiği, bu nedenle, Zn katkısının daha azının CuO bölgelerine gittiği, ayrıca CuO_2 bölgesindeki katkının YBCO'da CuO bağ uzunluğunun kısalmasına ve CuO_2 bağ uzunluğunun uzamasına neden olduğu gözlenmiştir. Bu çalışmada yük taşıyıcılarının bir CuO_2 düzleminden bir CuO zincirine aktarılmasının kritik sıcaklıkta (T_c) bir düşüşe yol açabileceği değerlendirmesi yapılmıştır (Zhang vd., 1994).

Zn katkılanması ile ilgili yapılan bir başka çalışmada; homojenizasyon işlemi ve tavlama işleminin de süperiletken geçiş sıcaklığını etkilediği belirtilmiştir. Numuneler indirgen bir atmosferde tavlandığında CuO zincir bölgesindeki Zn, CuO_2 düzlemine doğru hareket ettiği ve bu durumun oksijenlenmede bir azalmaya ve dolayısıyla da T_c'de bir azalmaya neden olduğu tespit edilmiştir (Adachi vd., 2001).

Ayrıca, kristal yapıdaki gelişmiş sabitleme mekanizmasının, CuO_2 bölgelerindeki Zn safsızlığının çevresindeki süperiletkenliğin lokal olarak bastırılması neticesinde oluştuğu yorumunu yapan çalışmalar vardır (Krabbes vd., 2000; Zheng vd., 1994).

Nadir toprak elementi R'nin iyonik yarıçapının, ($RBa_2Cu_{3-x}Zn_xO_{7-y}$) süperiletken kristalinin kritik sıcaklık değeri T_c'nin değişimine etkisi de başka bir çalışmada yorumlanmıştır (Ataallah vd., 1994).

$YBa_2(Cu_{1-}xZn_x)_3O_7$ süperiletken numuneler üzerindeki özdirenç-sıcaklık değişimi ve manyetik duygunluk ölçümlerinin yapıldığı bir çalışmada, katkı oranı x'in artmasıyla orantılı olarak süperiletken geçiş sıcaklığı T_c'nin önemli ölçüde etkilendiği gözlemlenmiştir (Zagoulaev vd., 1995).

Tb katkılı YBCO ince filmler ve tek kristaller üzerine birkaç çalışma bulunmakla birlikte, bildiğimiz kadarıyla, literatürde sol-jel yöntemiyle üretilen Tb katkılı Y-123 bulk süperiletkenlerin temel özellikleri hakkında bir çalışma bulunmamaktadır.

Y-123 süperiletken fazına büyük miktarlarda Tb'un katkılanmasına odaklanmış önceki çalışmalarda, kayda değer bir başarı gözlenmemiştir (Fincher vd., 1991; Kell vd., 2004; Staub vd., 1994). Bu nedenle çalışmalar düşük konsantrasyonda Tb katkılanmasına yönelmiştir.

Staub'un çalışmasında, süperiletken $Y_{0,9}Tb_{0,1}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$'daki Tb'un elektronik durumunu araştırmak için çeşitli deneysel teknikler kullanılmıştır. Nötron-difraksiyon verilerinin analizi, Tb'un kristal yapıya girdiğini ve Y'nin yerini aldığını ortaya koymaktadır. Örgü sabitlerinden veya nötron difraksiyon analizi verilerinden belirlenen düzlemsel oksijenin termal parametrelerinde herhangi bir anomali gözlenmemiştir ancak düşük Tb konsantrasyonu, Tb oksidasyon durumunun yalnızca bu verilerden belirlenmesini zorlaştırmıştır. Bu nedenle deneysel olarak belirlenen manyetik duyarlılıklar, modellemelerden hesaplananlarla karşılaştırılmıştır. Tek fazlı TbBa2Cu30$_7$'nin elde edilmesindeki zorluğun, süperiletken fazdaki Tb^{+4} varlığından değil, BaTb0$_3$'ün nispeten daha kararlı olmasından kaynaklandığı bu nedenle $Y_{1-x}Tb_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ yapısında $x<0,2$ Tb konsantrasyonu için Tb^{+3}'ün Tb^{+4} ile hibritleşmediği ve Tb^{+3}'ün kristal yapıya girdiği sonucuna varılmıştır (Staub vd., 1994).

$YBa_2Cu_3O_7$ ve $GdBa_2Cu_3O_7$ süperiletken fazlarına Y ve Gd için sırasıyla Tb ve Ce katkılanmasına dair çalışmada XRD ve Raman spektroskopisi ölçümleri kullanılarak araştırılmıştır. Katkılıma içeriğinin artmasının, XRD ve Raman spektrumlarında tespit edilebilen safsızlık fazlarının oluşumuna ve dolayısıyla süperiletkenliğin baskılanmasına neden olduğu bulunmuştur. Raman piklerinin analizi, ana yapıdaki Y

ve Gd için Tb ve Ce katkılanma oranın düşük konsantrasyonlarla sınırlı olduğunu, yüksek katkı ikincil faz oluşumunun süperiletken taneciklerin bağlantısını kestiği, süperiletken fazı (Y-123 fazı) tahrip ederek sonuç olarak süperiletkenlik özelliklerinin kaybolmasına neden olduğu kaydedilmiştir (Mozaffari ve Akhavan, 2008).

Bununla birlikte başka bir çalışmada, küçük x değerindeki Tb'un , Y iyonlarının yerini aldığı ve CuO_2 düzlemlerindeki taşıyıcılarla melezleştiği belirtilmiştir. Buna göre küçük oranlardaki Tb katkısının T_c'de dikkate değer bir kaymaya neden olmadığı sonucuna varılmıştır (Freibert vd., 1996).

Bir çalışmada, gelişmiş süperiletken teknolojisinin, daha fazla cihaz verimliliği ve sistem kompaktlığı sağladığı ve bunun da yakın gelecekte çevresel sorunların ve enerji tasarrufunun çözümüne yol açan teknolojilerle sonuçlanacağı tespiti yapılmıştır (Shiohara vd., 2013).

Bir başka çalışmada $YBa_2Cu_3O_7$ (Y-123) filmlerinde kısmi nadir toprak iyonu yer değiştirmesine bağlı olası akı çivileme artışını değerlendirmek için, Ce ve Tb katkısı incelenmiştir. Çeşitli bileşimlerde ($Y_{1-x}RE_xBa_2Cu_3O_7$) hazırlanmış numuneler çeşitli katkı miktarları (x = 0,001 ila 0,1; RE = Ce veya Tb) ile yapılmıştır. Katkılı YBCO filmleri için T_c, J_c'nin manyetik alan bağımlılığı (77 K'de), mikroyapı ve diğer özelliklerin karakterizasyonu yapılmıştır. II. tip süperiletkenlerin akı sabitleme özelliklerini iyileştirmek için malzemeye ikincil süperiletken fazlar eklenmiştir. Bu çalışmada, nadir toprak elementlerinden ikisi, Tb ve Ce, Y-123 ince filmlerde Y ile yer değiştirmek geçmek için kullanılmıştır. Çalışma Y-123 ince filmlerinde Y yerine az miktarda Tb ve Ce katkılamaya odaklanmıştır. Önceki çalışmalarda olduğu gibi büyük katkı oranları kullanılmadığı için malzeme yapıya girmiş ve akı sabitlenmesine uygun kusur merkezleri oluşmuştur. YBCO yapısı için pik şiddetlerinin katkısız numune için daha büyük olduğu Tb katkılı örneklerde azaldığı tespit edilmiştir. Katkı oranı artırıldığında, $TbBaO_3$ ve $BaCuO_2$ gibi yeni safsızlık pikleri ortaya çıkmıştır. Büyük miktarlarda katkılarda safsızlık piklerinin büyüdüğü ve süperiletken fazın pik şiddetinin azaldığı gözlenmiştir. Tb katkısı arttıkça birim hücredeki c ekseni daralmıştır. XRD sonuçlarından Tb'nin Y bölgesindeki çözünürlüğünün çok sınırlı olduğu sonucuna varılmıştır. Tek fazlı bileşikler sadece $x < 0,3$ için sonuç verirken,

daha yüksek Tb içeriğine sahip numunelerde (x > 0,3) $TbBaO_3$ ikincil fazı oluşmaya başlamış, x > 0,5 için süperiletkenlik yok olmuştur (Mozaffari vd., 2008).

Tb ve Ce katkılı Y-123 filmlerinin PLD yöntemiyle üretildiği çalışmada sonuçlar, Tb ile yapılan Y-123 katkısının, katkısız Y-123'ünkine benzer özelliklere sahip kaliteli filmler üretilebildiğini göstermektedir. Tb miktarının %1 veya daha azına düşürülmesi, özellikle daha yüksek manyetik alanlarda üretilen filmlerin gelişmiş akı sabitleme özelliklerini ortaya çıkarmaktadır. Bununla birlikte, Y-123 filmlerine Ce eklenmesi ise filmlerde Ce konsantrasyonun artmasıyla birlikte giderek daha düşük kalitede filmler üretilmesiyle sonuçlanmıştır. Bununla birlikte, çok küçük Ce ilavelerinin (Y-123'te %0,1 Ce) 65 K'deki yüksek alanlardaki filmlerde bazı olumlu sabitleme özellikleri oluşturabileceği görülmüştür (Kell vd., 2005).

Barnes'ın çalışmasında PLD yöntemi ile hazırlanan YBCO ince filmlerde Y, %1 oranında nadir toprak elementleri ile katkılanmıştır. Sonuçlar, bu nadir toprak elementleriyle yapılan katkılamanın numunenin kritik akım yoğunluğunu birkaç önemli ölçüde artırabileceğini göstermektedir. Tb ve Nd elementleri, sırasıyla 65 ve 77 K kritik sıcaklık değerleriyle denenen katkıların en olumlu sonuç alınanlarıdır. Her iki katkı için, filmlerin yeniden optimizasyonuna gerek kalmadan saf YBCO ile aynı biriktirme parametreleri kullanılmıştır (Barnes vd., 2006).

YSS 'nin endüstriyel uygulamaları için süperiletken parametrelerin yanı sıra sertlik gibi mekanik özellikler de önemli parametrelerdir. Mikrosertlik tayininde en bilinen yöntem Vickers çentik açma yöntemidir. Bu çalışmada doğrusal olmayan bir mikrosertlik ve yük davranışı gözlenmiştir. Bu çalışmada, Vickers mikrosertlik ölçümlerini kullanarak x = 0,00 ve x=0,40 arasında $Y_{3-x}Nd_xBa_{5-x}Ca_xCu_8O_{18}$ tipi süperiletken örnekleri araştırılmıştır. Vickers mikrosertlik ölçümleri oda sıcaklığında 0,25 N ile 10,00 N arasında değişen değerlere sahip yüklerin uygulanmasıyla gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar Meyer yasası, H-K yaklaşımı, EPD, PSR ve MPSR modelleri kullanılarak analiz edilmiştir. PSR modeli kullanılarak hesaplanan H_v değerleri, HK yaklaşımı için eşik yükte (F < 3,00 N) EPD ve MPSR modelleri için elde edilenlerden daha uygun bulunmuştur. Öte yandan, MPSR modeli, yüksek yükte

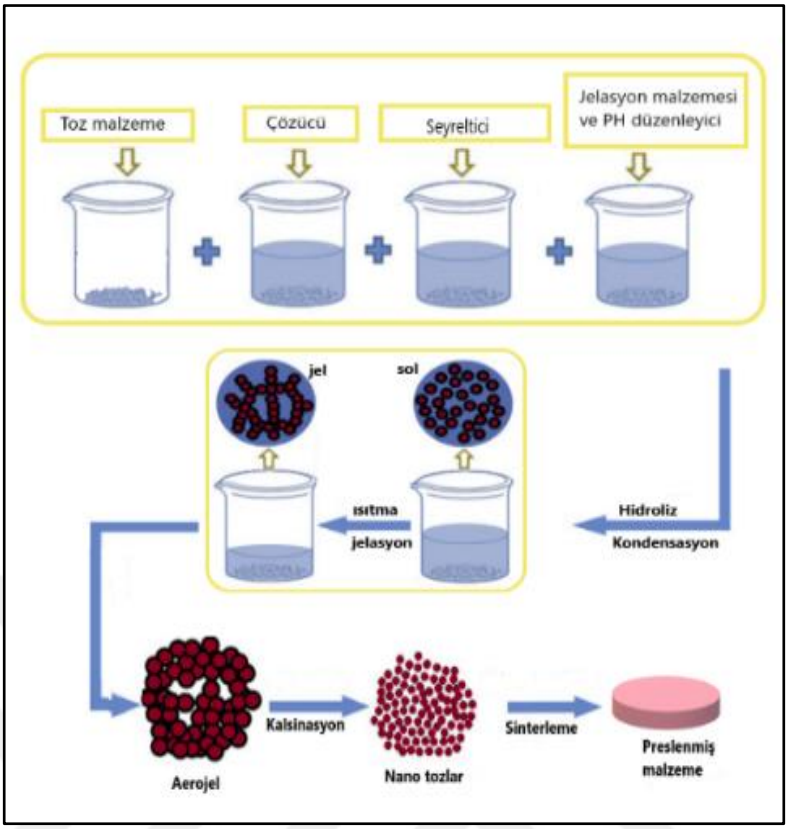
$Y_{3-x}Nd_xBa_{5-x}Ca_xCu_8O_{18}$ numuneleri için Vickers mikrosertliğini tanımlamak için en iyi model olduğu görülmüştür (Barakat vd., 2015).

Bu çalışmada katıhal reaksiyonu yöntemi ve sol-jel yöntemleri kullanılarak $CoFe_2O_4$ katkılı $YBa_2Cu_{3-x}(CoFe_2O_4)_xO_{7-\delta}$ bulk numuneler üretilmiştir. Üretilen numunelerin karakterizasyonu, XRD, SEM, EDS, R-T ve Vickers mikrosertlik analizi yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Numunelerin tümünde süperiletken davranış gözlenmiş, ancak katkılama sonucunda katkı oranının artmasıyla birlikte kritik geçiş sıcaklığında bir düşüş gözlenmiştir. Analizlerin sonucunda katkı iyonlarının Y123 yapısındaki Cu atomları ile değiştirdiği sonucuna varılmıştır. Ayrıca katkılama Vickers mikrosertlik sonuçlarında önemli değişikliklere yol açmıştır. Katkısız numunelerde sertlik davranışı RISE iken katkılı numuneler ISE davranışı göstermektedir (Safran vd., 2020).

4. ÜRETİM YÖNTEMİ VE KARAKTERİZASYON TEKNİKLERİ

4.1 Sol-Jel Yöntemi

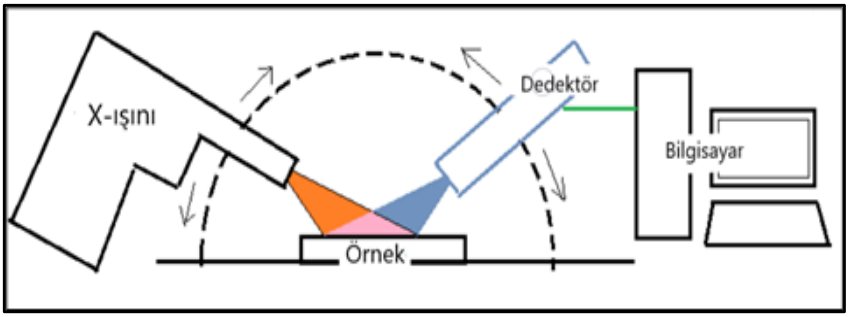
Bakır tabanlı süperiletkenlerin üretiminde yöntem, başlangıç malzemesi (hammadde) ve katkı çeşidi önemli bir rol oynar. Süperiletken teller ve mıknatıslar gibi bulk malzeme uygulamaları için, yüksek yoğunluklu, yüksek saflıkta, mükemmel homojenliğe ve ince tanecik boyutlarına sahip toz malzemenin üretimine yönelik yapılan çalışmalar bulk malzemenin kritik akım yoğunluğunun iyileştirilmesinde çok önemlidir. Süperiletken seramik tozların üretiminde en yaygın yöntem, geleneksel katı hal reaksiyon tekniği olmuştur. Fakat bu kuru toz karışımı yöntemiyle üretilen seramik süperiletkenlerde numune homojenliği, yoğunluğu ve eşlik eden kritik akım yoğunlukları, tekrarlanan ısıtma ve öğütme işlemleri döngülerinden sonra bile sınırlı olmaktadır. Bu nedenle bulk numune üretiminde sol-jel gibi ıslak kimyasal yöntemler kullanılarak daha iyi bir bileşimsel homojenlik elde edilebilir. Bu kimyasal yöntemde, bileşenlerin moleküler ölçekte karıştırıldığı ve çok ince tozların üretilmesi mümkün olmaktadır. Numune üretiminde yöntem olarak sol-jel metodu tercih edilmesi elde edilen numunelerin istenilen ortorombik kristal yapıda olmalarına katkı sağlamaktadır. Bunun yanı sıra sol-jel yöntemiyle üretilen ve preslenerek bulk haline getirilen numunelere uygulanan sinterleme işleminin sıcaklık derecesi ve süresi, sinterleme sürecinde ortama verilen oksijen miktarı ve basıncı da önemli üretim bileşenlerindendir. Elde edilen malzemenin süperiletkenlik niteliğine dair tüm özellikler bu üretim bileşenlerinin bir sonucudur. Süperiletken bulk numunelerin hazırlanmasında kullanılan sol-jel yönteminin üretim şeması Şekil 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.1 Sol-jel yönteminin işleyiş şeması

4.2 X-Işını Kırınımı Analizi

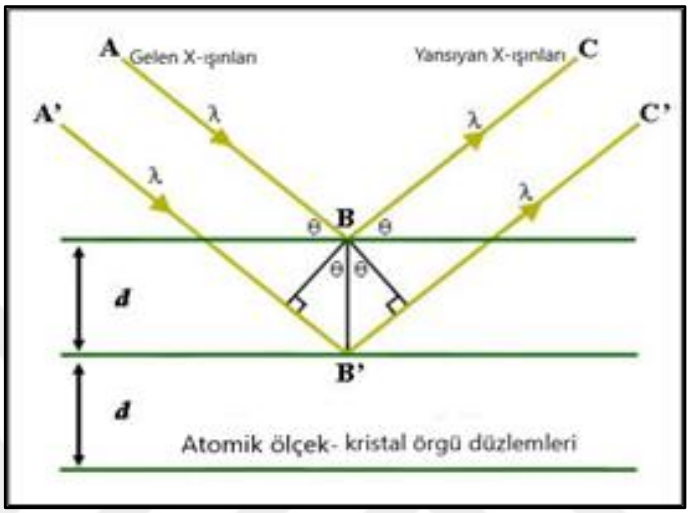
Sentezlenen malzemenin kristal yapısı ve faz saflığı hakkında bilgi veren x-ışını kırınımı analizi numune üzerine odaklanan x-ışını kaynağının malzemenin kristal düzlemlerinden yansıması ve dedektör tarafından algılanması ile elde edilir. Malzemenin farklı d düzlemlerinden yansıyan ışınlar arası yol farkı dalga boyunun tam katlarına eşit olduğunda yapıcı girişim gerçekleştirilmektedir. Her malzeme için karakteristik olan x-ışını kırınımının yorumlanmasında Bragg yasası kullanılır.



Şekil 4.2 X-ışını oluşumunun şematik gösterimi

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (4.1)$$

Yukarıda ifade edilen eşitlikte λ X-ışınına ait dalga boyu değeri, d malzemenin kristal düzlemleri arası mesafe, n kırınımın gerçekleştiği kristal düzlemi ve θ X-ışınlarının düzlemlerden yansıma açısıdır.

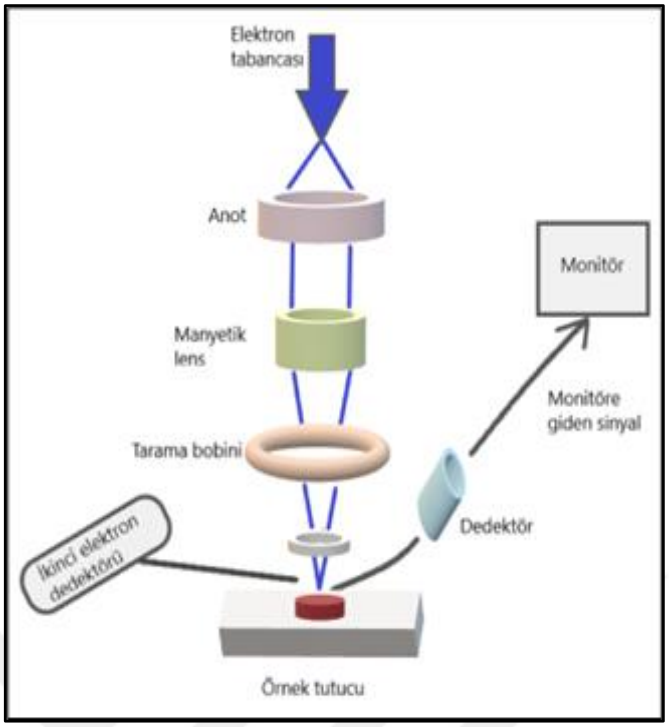


Şekil 4.3 X-ışınlarının kristal düzlemlerinden yansıması

4.3 Taramalı Elektron Mikroskobu ve Elektron Dağılımı Spektrometresi

Taramalı Elektron Mikroskopisinin (Scanning Electron Microscopy-SEM) amacı malzemenin yüzey morfolojisi, matrisin yapısı, tanecik yapısı, yönelimi, büyüklüğü ve tanecikler arası etkileşim gibi bilgiler elde edilebilir. Malzeme yüzeyinden 10nm kadar içeri inebilen hızlandırılmış elektronlar malzemenin atomlarının yörüngesindeki elektronlarla etkileşmesi nedeniyle oluşan girişimler neticesinde numune yüzeyinde biriken ve ikincil elektron olarak adlandırılan elektronların sinyale dönüştürülmesi ve dedektörlerde algılanması esasıdır (Şekil 4.4).

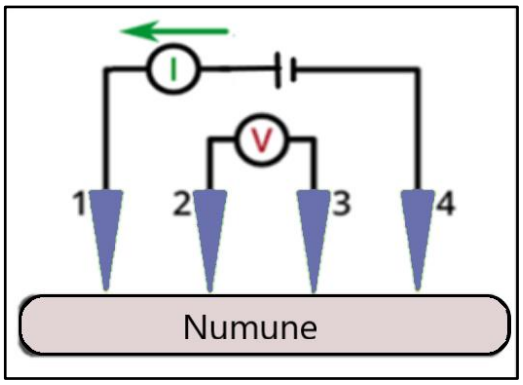
SEM cihazıyla birlikte kullanılan EDS spektrometresi ile de malzemenin yapısındaki element analizini yapmak mümkündür. Numunenin uygun kısımlarından alınan SEM fotoğrafları üzerindeki seçilen bölgelerin elementel kompozisyonu bu şekilde bulunabilir.



Şekil 4.4 SEM cihazının çalışma prensibi

4.4 Elektriksel Özdirenç Ölçümü

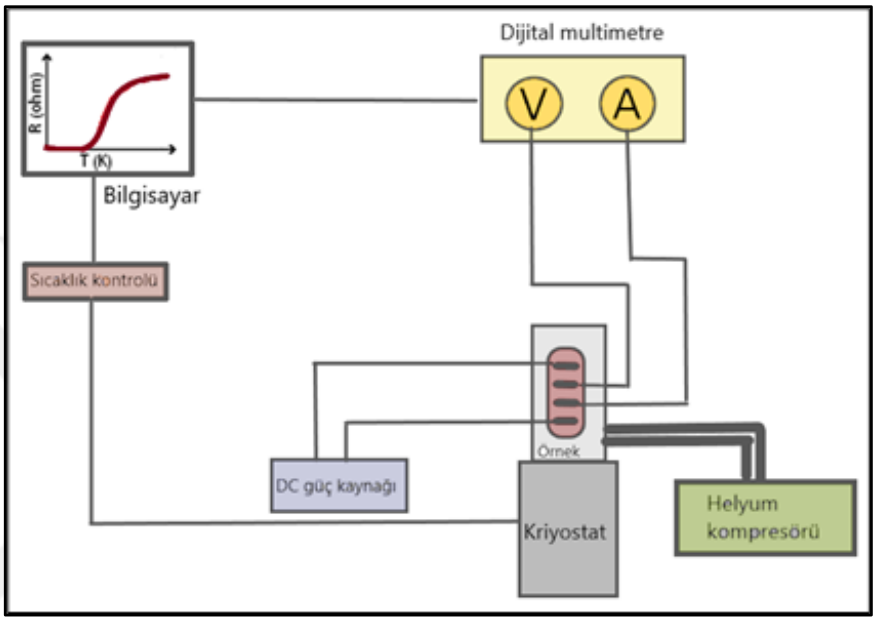
Süperilekten malzemenin kritik sıcaklık değerini yani malzemenin soğutulmasıyla birlikte direncinin yok olduğu T_c sıcaklığının tespit edilmesi için kullanılır. Sıcaklığa bağlı özdirenç ölçümlerinde 4 nokta kontak yöntemi olarak adlandırılan standart yöntem kullanılır (Şekil 4.5). Tablet haline getirilen seramik numunenin üzerine dört gümüş kontak uygulanarak ölçüme hazır hale getirilmiş olur.



Şekil 4.5 Dört nokta kontak yöntemine ait şematik gösterim

Malzemenin süperiletkenliğe geçtiği bu sıcaklık değerinden daha düşük sıcaklıklara kadar soğutulan numuneler kriyostatın bakır bloğu üzerine monte edilir. Sıvı helyum

kompresörüyle sıcaklığın düşürüldüğü kriyojenik sistemdeki bakır blok üzerindeki numunede minimum sıcaklığa düşürülmüş olur. Daha sonra aşamalı olarak yükseltilen sıcaklık değerlerine bağlı olarak malzemeye uygulanan akım sonucu değişen gerilim değerlerinden hesaplanan özdirencin sıcaklığa bağlı değişim grafiği elde edilmiş olur (Şekil 4.6).

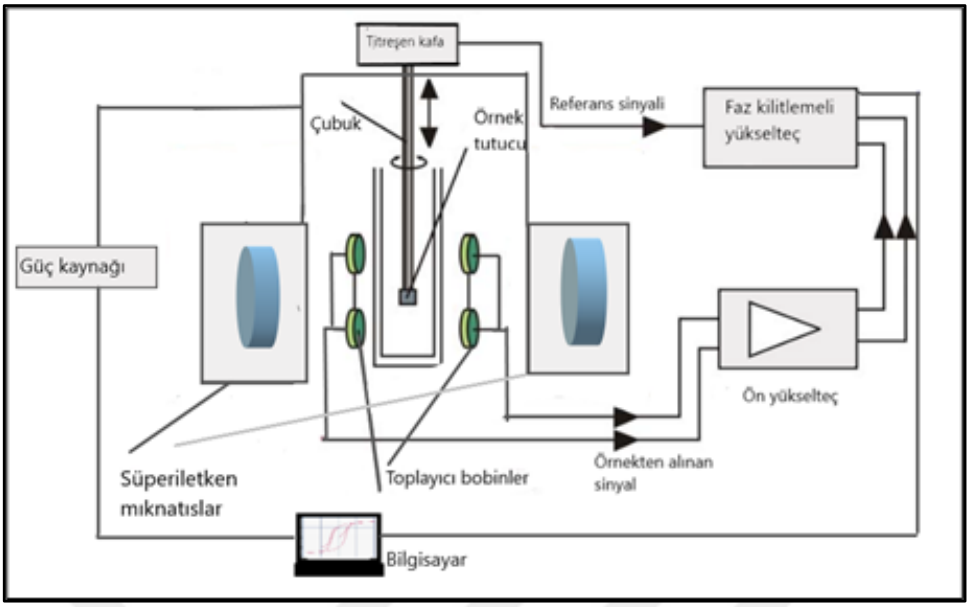


Şekil 4.6 Elektriksel ölçüm sistemine ait şematik gösterim

4.5 DC Manyetizasyon Ölçümü

M-H ölçümlerinde dikdörtgen prizma malzeme DC manyetometresi numune tutucusuna yerleştirildikten sonra, -2 Tesla ile +2 Tesla manyetik alan arasında ölçümler alınır. Malzeme için, önce maksimum manyetik alan değerinden başlayıp minimuma kadar inilen manyetik alanda, daha sonra da tekrar maksimuma kadar yükseltilen manyetik alanda manyetizasyon değerlerindeki değişimin histerezis eğrileri (M-H değişim grafiği) elde edilir. Bu eğrilerden elde edilen sonuçların yorumlanmasıyla kritik akım yoğunluğu değerleri ve çivileme kuvveti değerleri hesaplanabilir.

VSM ölçme metodunun çalışma prensibi, titreştirilen örneğin iki yanındaki sarımlarda meydana gelen akı değişimlerinin ölçülmesi ilkesine dayanır (Şekil 4.7).



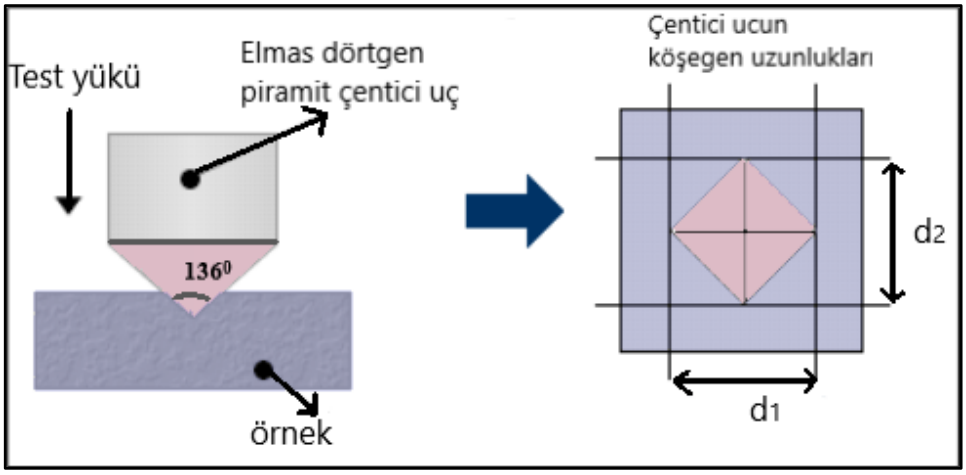
Şekil 4.7 VSM cihazı

4.6 Mikrosertlik Ölçümü

Mikrosertlik ölçümü malzemenin sertlik, kırılganlık, esneklik, dayanım gibi mekanik özelliklerin tespitinde kullanılır. Yöntemin temeli Brill'in uygulanan kuvvetin malzeme yüzeyinde oluşturduğu ize ait uzunluk ve alan ölçümlerinin yorumlanmasına dayanmaktadır. Aynı prensibe göre çalışan birkaç yöntem içinde (Knoop, Benkovich, Vickers) malzemeye verdiği hasarın minimum düzeyde olması yanı sıra kolay uygulanabilir bir test olmasından dolayı Vickers mikrosertlik analizi tercih edilir. Ayrıca Vickers testi farklı yapıdaki malzemelere uygulanabilen en geniş ölçeğe sahip sertlik testidir.

4.6.1 Vickers Mikrosertlik Testi

Vickers mikrosertlik analiz yönteminde elmas çentici uç (malzemede iz bırakan) piramit şeklindedir ve 136^0'lik tepe açısına sahiptir (Şekil 4.8). Bu çentici uç vasıtasıyla malzeme yüzeyine uygulanan yükün malzemede oluşturduğu izin köşegen uzunlukları d_1 ve d_2'nin ortalama değeri olan d değeri, Vickers'ın mikrosertlik ölçüm hesaplamalarındaki Vickers piramit numarası H_V'yi yani sertlik değerini bulmak için kullanılmaktadır (Denklem 4.2). Ayrıca bu yöntemle elde edilen H_V değerlerinden malzemeye ait bazı mekanik özelliklerin (esneklik modülü, akma dayanımı, kırılganlık ve kırılma dayanımı gibi) tespitinde de yararlanılmaktadır.



Şekil 4.8 (a) Vickers mikrosertlik testinde kullanılan piramit uçlu çentici, (b) piramit uçlu çenticinin yüzeyde bıraktığı iz

$$Hv = \frac{2F\,sin(\alpha/2)}{d^2} \approx 1854{,}4\left(\frac{F}{d^2}\right) \tag{4.2}$$

Eşitlik 4.2'deki formülde verilen sertlik değerinin uygulanan yük karşısında gösterdiği değişim malzemeye göre farklılıklar göstermektedir. Vickers mikrosertlik ölçümlerinden elde edilen sertlik değerinin yüke bağlı olarak değişim ilişkisi genel olarak 4 farklı davranış biçimi olarak ifade edilmektedir. Bu davranış biçimleri;

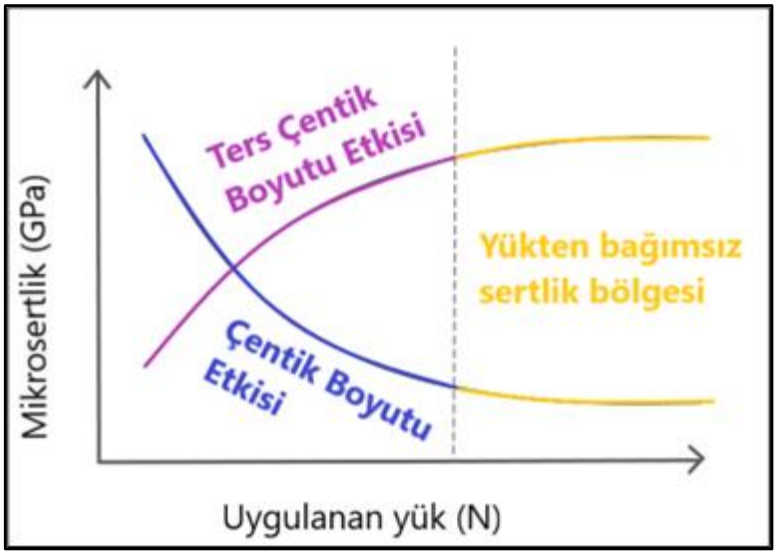
1. ISE: Yük artışıyla birlikte sertliğin azaldığı davranış.

2. RISE: Yük artışıyla birlikte sertliği arttığı davranış.

3. Yük artışıyla sertliğin değişmediği davranış.

4. Yük artışıyla birlikte dalgalı bir artış azalış eğilimi gösteren davranış olarak özetlenebilir.

Şekil 4.9'da malzemeye ait Çentik boyutu etkisi (ISE) ve Ters çentik boyutu etkisi (RISE) davranışını gösteren eğriler verilmiştir.



Şekil 4.9 Sertliğin uygulanan yükle değişimi

Mikrosertlik yorumlanırken kullanılan Çentik Boyutu Etkisi (ISE) olarak adlandırılan ve malzeme yüzeyine uygulanan yük artırıldığında mikrosertlik değerinin azaldığı davranış şeklinde hem elastik hem de plastik deformasyon görülür. Bu durumun tersi olarak ifade edilebilecek olan Ters Çentik Boyutu Etkisi (RISE) davranışında ise uygulanan yük arttıkça malzemenin uygulanan yüke karşı gösterdiği direnç yani mikrosertlik değeri de artar ve malzemede sadece plastik deformasyon görülür yada elastik deformasyon plastik deformasyona kıyasla çok küçüktür.

5. MATERYAL VE METOT

5.1 Numunelerin Hazırlanması

Bu çalışmada bakır tabanlı YSS süperiletkenlerinin en önemlilerinden olan YBCO ailesinin YBCO-123 ve YBCO-358 fazlarına farklı molar yüzdelerde Zn ve Tb elementleri katkılanmıştır. Katkılama sürecinde kısmi yer değiştirme olarak adlandırdığımız kristal yapıdaki Cu miktarının azaltılarak, azaltılan miktarla aynı oranda çinko Zn eklenmesi ve aynı şekilde kristal yapıdaki Y miktarının azaltılarak, azaltılan miktara eşit oranda Tb eklenmesi hedeflenmiştir. Bu nedenle $Y_{1-x}(Tb)_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, $YBa_2Cu_{3-x}(Zn)_xO_{7-\delta}$, $Y_{3-x}(Tb)_x\ Ba_5Cu_8O_{18-\delta}$, $Y_3Ba_5Cu_{8-x}(Zn)_xO_{18-\delta}$ formüllerine uygun olarak x=0,01; x=0,05; x=0,10; x=0,15 oranlarında katkılama işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma kapsamında tüm numunelerin kimyasal bileşimlerinin oluşturulmasında sol-jel yöntemi tercih edilmiştir.

Numuneneler; Yitriyum (III)asetat hidrat ($Y(CH_3CO_2)_3$, %99,9 Sigma-Aldrich), Baryum asetat $Ba(CH_3CO_2)_2$, %99,9 Sigma-Aldrich), Bakır (II) asetat ($Cu(CH_3CO_2)_2$, %99,9 Sigma-Aldrich), Terbiyum-nanoparçacık (Tb nanopowder, %99,9 Sigma-Aldrich) ve Çinko-nanoparçacık (Zinc nanopowder, %99,0 Sigma-Aldrich) kullanılarak üretilmiştir. Ayrıca seyreltici olarak susuz metanol (CH_3OH %99,8, Sigma-Aldrich), çözücü olarak buzlu asetik asit ($CH_3CO_2H \geq$ %99,85 Sigma-Aldrich), kıvam verici ve pH düzenleyici olarak da trietanolamin (Tri(2-hydroxyethyl) amine ≥ %99,0 Sigma-Aldrich) kullanılmıştır.

5.1.1 Katkısız Numuneler

YBCO'nun ortorombik kristal yapıya sahip süperiletken iki fazına ait (Y-123 ve Y-358) katkısız numunelerin üretimi öncelikle gerçekleştirilmiş olup, numune üretimi sol-jel yöntemiyle yapılmıştır. İki faza ait bu katkısız numuneler Y_{123}-Un ve Y_{358}-Un olarak isimlendirilmiştir. Üretilen numunelerin kimyasal bileşimleri oluşturulurken gereken malzeme miktarları (gram), kimyasal formüller kullanılarak hesaplanmış olup, sonuçlar Tablo 5.1 ve Tablo 5.2'de verilmiştir.

Tablo 5.1 Y-123 ve Y-358 fazında üretilen katkısız numunelerin kimyasal formülleri

Numune	*Kimyasal Bileşim*
Y_{123}-Un	$Y(CH_3CO_2)_3 + 2\ Ba\ (CH_3CO_2)_2 + 3\ Cu\ (CH_3CO_2)_2 + 13{,}25\ O_2 = YBa_2Cu_3O_7 + 26CO + 19{,}5\ H_2O$
Y_{358}-Un	$3Y(CH_3CO_2)_3 + 5\ Ba\ (CH_3CO_2)_2 + 8\ Cu\ (CH_3CO_2)_2 + 35{,}25\ O_2 = Y_3Ba_5Cu_8O_{18} + 70CO + 52{,}5\ H_2O$

Tablo 5.2 Y-123 ve Y-358 fazına ait katkısız numune üretiminde kullanılan hammadde miktarları

Katkı (mol)	***Numune***	***Hammadde miktarı (g)***		
		$Y(CH_3CO_2)_3$	***$Ba(CH_3CO_2)_2$***	***$Cu(CH_3CO_2)_2$***
0	***Y_{123}-Un***	0,3993	0,7668	0,8179
0	***Y_{358}-Un***	0,4561	0,7299	0,8305

5.1.2 Tb Katkılı Y-123 Numuneleri

Katkısız numune üretiminden sonra Y-123 fazına ait Tb katkılı numune üretimi dört farklı katkı oranı için sol-jel yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Numuneler; Y_{123}-$Tb_{0,01}$; Y_{123}-$Tb_{0,05}$; Y_{123}-$Tb_{0,10}$; Y_{123}-$Tb_{0,15}$ şeklinde isimlendirilmiştir.

Tablo 5.3 Y123 fazında üretilen Tb katkılı numunelerin kimyasal formülleri

Katkı (mol)	***Numune***	***Kimyasal bileşim***
0,01	***Y_{123}-$Tb_{0,01}$***	$0{,}99\ Y(CH_3CO_2)_3 + 0{,}01\ Tb + 2\ Ba(CH_3CO_2)_2 + 3\ Cu(CH_3CO_2)_2 + 13{,}25\ O_2 = Y_{0,99}Tb_{0,01}Ba_2Cu_3O_7 + 26CO + 19{,}5\ H2O$
0,05	***Y_{123}-$Tb_{0,05}$***	$0{,}95\ Y(CH_3CO_2)_3 + 0{,}05\ Tb + 2\ Ba(CH_3CO_2)_2 + 3\ Cu(CH_3CO_2)_2 + 13{,}25\ O_2 = Y_{0,95}Tb_{0,05}Ba_2Cu_3O_7 + 26CO + 19{,}5\ H2O$
0,10	***Y_{123}-$Tb_{0,10}$***	$0{,}9\ Y(CH_3CO_2)_3 + 0{,}1\ Tb + 2\ (Ba(CH_3CO_2)_2 + 3\ Cu(CH_3CO_2)_2 + 13{,}25\ O_2 = Y_{0,9}Tb_{0,1}Ba_2Cu_3O_7 + 26CO + 19{,}5\ H_2O$
0,15	***Y_{123}-$Tb_{0,15}$***	$0{,}85(Y(CH_3CO_2)_3 + 0{,}15\ Tb + 2\ Ba(CH_3CO_2)_2 + 3\ Cu(CH_3CO_2)_2 + 13{,}25\ O_2 = Y_{0,85}Tb_{0,15}Ba_2Cu_3O_7 + 26CO + 19{,}5\ H_2O$

Numune hazırlanmak için kullanılan kimyasal formüller ve bu formüllere göre kimyasal hesaplamalardan bulunan malzeme gramajları Tablo 5.3 ve Tablo 5.4 de verilmiştir.

Tablo 5.4 Y123 fazına ait Tb katkılı numune üretiminde kullanılan hammadde miktarları

Katkı (mol)	***Numune***	***Hammadde miktarı (g)***			
		$Y(CH_3CO_2)_3$	$Ba(CH_3CO_2)_2$	$Cu(CH_3CO_2)_2$	***Tb***
0,01	Y_{123}-$Tb_{0,01}$	0,3949	0,7660	0,8171	0,0050
0,05	Y_{123}-$Tb_{0,05}$	0,3774	0,7628	0,8137	0,0251
0,10	Y_{123}-$Tb_{0,10}$	0,3557	0,7588	0,8094	0,0499
0,15	Y_{123}-$Tb_{0,15}$	0,3342	0,7549	0,8052	0,0745

5.1.3 Zn Katkılı Y-123 Numuneleri

Y-123 fazına ait sol-jel yöntemi ile üretilen dört farklı Zn katkı oranına sahip numuneler; Y_{123}-$Zn_{0,01}$; Y_{123}-$Zn_{0,05}$; Y_{123}-$Zn_{0,10}$; Y_{123}-$Zn_{0,15}$ şeklinde isimlendirilmiştir. Numune hazırlanmak için kullanılan kimyasal formüller ve bu formüllerden hesaplanan malzeme gramajları Tablo 5.5 ve Tablo 5.6'de verilmiştir.

Tablo 5.5 Y123 fazında üretilen Zn katkılı numunelerin kimyasal formülleri

Katkı (mol)	***Numune***	***Kimyasal bileşim***
0,01	Y_{123}-$Zn_{0,01}$	$Y(CH_3CO_2)_3$+ 2 $Ba(CH_3CO_2)_2$+ 2,99 $Cu(CH_3CO_2)_2$+ 0,01 Zn+ 13,25 O_2 = $YBa_2Cu_{2,99}Zn_{0,01}O_7$ + 26CO + 19,5 H_2O
0,05	Y_{123}-$Zn_{0,05}$	$Y(CH_3CO_2)_3$+ 2 $Ba(CH_3CO_2)_2$+2,95 $Cu(CH_3CO_2)_2$+ 0,05 Zn + 13,25 O_2 = $YBa_2Cu_{2,95}Zn_{0,05}O_7$ + 26CO + 19,5 H_2O
0,10	Y_{123}-$Zn_{0,10}$	$Y(CH_3CO_2)_3$+ 2 $Ba(CH_3CO_2)_2$+ 2,90 $Cu(CH_3CO_2)_2$+ 0,10 Zn + 13,25 O_2 = $YBa_2Cu_{2,9}Zn_{0,10}O_7$ + 26CO + 19,5 H_2O
0,15	Y_{123}-$Zn_{0,15}$	$Y(CH_3CO_2)_3$+ 2 $Ba(CH_3CO_2)_2$+ 2,85 $Cu(CH_3CO_2)_2$+ 0,15 Zn + 12,95 O_2 = $YBa_2Cu_{2,8}Zn_{0,15}O_7$ + 26CO + 19,5 H_2O

Tablo 5.6 Y123 fazına ait Zn katkılı numune üretiminde kullanılan hammadde miktarları

Katkı (mol)	***Numune***	***Hammadde miktarı (g)***			
		$Y(CH_3CO_2)_3$	$Ba(CH_3CO_2)_2$	$Cu(CH_3CO_2)_2$	***Zn***
0,01	Y_{123}-$Zn_{0,01}$	0,3993	0,7668	0,8152	0,0028
0,05	Y_{123}-$Zn_{0,05}$	0,3993	0,7667	0,8042	0,0138
0,10	Y_{123}-$Zn_{0,10}$	0,3992	0,7666	0,7905	0,0275
0,15	Y_{123}-$Zn_{0,15}$	0,3992	0,7665	0,7767	0,0413

5.1.4 Tb Katkılı Y-358 Numuneleri

Y-358 fazına ait sol-jel yöntemi ile üretilen dört farklı Tb katkı oranına sahip numuneler; Y_{358}-$Tb_{0,01}$; Y_{358}-$Tb_{0,05}$; Y_{358}-$Tb_{0,10}$; Y_{358}-$Tb_{0.15}$ şeklinde isimlendirilmiştir.

Numune hazırlanmak için kullanılan kimyasal formüller ve bu formüllerden hesaplanan malzeme gramajları Tablo 5.7 ve Tablo 5.8'de verilmiştir.

Tablo 5.7 Y358 fazında üretilen Tb katkılı numunelerin kimyasal formülleri

Katkı (mol)	***Numune***	***Kimyasal bileşim***
0,01	Y_{358}-$Tb_{0,01}$	2,99 $Y(CH_3CO_2)_3$+ 0,01 Tb + 5 $Ba(CH_3CO_2)_2$+8 $Cu(CH_3CO_2)_2$+ 35,25 O_2 = $Y_{2,95}Tb_{0,05}$ $Ba_5Cu_8O_{18}$ + 70CO + 52,5 H_2O
0,05	Y_{358}-$Tb_{0,05}$	2,95 $Y(CH_3CO_2)_3$+ 0,05 Tb + 5 $Ba(CH_3CO_2)_2$+8 $Cu(CH_3CO_2)_2$+ 35,25 O_2 = $Y_{2,95}Tb_{0,05}$ $Ba_5Cu_8O_{18}$ + 70CO + 52,5 H_2O
0,10	Y_{358}-$Tb_{0,10}$	2,90 $Y(CH_3CO_2)_3$+ 0,1 Tb + 5 $Ba(CH_3CO_2)_2$+8 $Cu(CH_3CO_2)_2$+ 35,25 O_2 = $Y_{2,9}Tb_{0,1}$ $Ba_5Cu_8O_{18}$ + 70CO + 52,5 H_2O
0,15	Y_{358}-$Tb_{0,15}$	2,85 $Y(CH_3CO_2)_3$+ 0,15 Tb + 5 $Ba(CH_3CO_2)_2$ +8 $Cu(CH_3CO_2)_2$+ 35,25 O_2 = $Y_{2,85}Tb_{0,15}Ba_5Cu_8O_{18}$ + 70CO + 52,5 H_2O

Tablo 5.8 Y358 fazına ait Tb katkılı numune üretiminde kullanılan hammadde miktarları

Katkı (mol)	***Numune***	***Hammadde miktarı (g)***			
		$Y(CH_3CO_2)_3$	$Ba(CH_3CO_2)_2$	$Cu(CH_3CO_2)_2$	***Tb***
0,01	Y_{358}-$Tb_{0,01}$	0,4544	0,7296	0,8301	0,0019
0,05	Y_{358}-$Tb_{0,05}$	0,4476	0,7284	0,8288	0,0096
0,10	Y_{358}-$Tb_{0,10}$	0,4392	0,7270	0,8272	0,0191
0,15	Y_{358}-$Tb_{0,15}$	0,4307	0,7255	0,8255	0,0286

5.1.5 Zn Katkılı Y-358 Numuneleri

Y-358 fazına ait sol-jel yöntemi ile üretilen dört farklı Zn katkı oranına sahip numuneler; Y_{358}-$Zn_{0,01}$; Y_{358}-$Zn_{0,05}$; Y_{358}-$Zn_{0,10}$; Y_{358}-$Zn_{0,15}$ şeklinde isimlendirilmiştir. Numune hazırlanmak için kullanılan kimyasal formüller ve bu formüllerden hesaplanan malzeme gramajları Tablo 5.9 ve Tablo 5.10'da verilmiştir.

Tablo 5.9 Y358 fazında üretilen Zn katkılı numunelerin kimyasal formülleri

Katkı (mol)	***Numune***	***Kimyasal bileşim***
0,01	Y_{358}-$Zn_{0,01}$	$Y(CH_3CO_2)_3$+ 5 $Ba(CH_3CO_2)_2$+ 7,99 $Cu(CH_3CO_2)_2$ + 0,01 Zn+ 35,25 O_2 = Y $_3$Ba $_5$Cu $_{7,99}$$Zn_{0,01}O_{18}$ + 70CO + 52,5H_2O
0,05	Y_{358}-$Zn_{0,05}$	$Y(CH_3CO_2)_3$ + 5 $Ba(CH_3CO_2)_2$+ 7,95 $Cu(CH_3CO_2)_2$+ 0,05 Zn+ 35,25 O_2 = Y $_3$Ba $_5$Cu $_{7,95}$$Zn_{0,05}O_{18}$ + 70CO + 52,5H_2O
0,10	Y_{358}-$Zn_{0,10}$	$Y(CH_3CO_2)_3$+ 5 $Ba(CH_3CO_2)_2$+ 7,90 $Cu(CH_3CO_2)_2$+ 0,10 Zn+ 35,25 O_2 = Y $_3$Ba $_5$Cu $_{7,90}$$Zn_{0,10}O_{18}$ + 70CO + 52,5H_2O
0,15	Y_{358}-$Zn_{0,15}$	$Y(CH_3CO_2)_3$+ 5 $Ba(CH_3CO_2)_2$+ 7,85 $Cu(CH_3CO_2)_2$+ 0,15 Zn+ 35,25 O_2 = Y $_3$Ba $_5$Cu $_{7,85}$$Zn_{0,15}O_{18}$ + 70CO + 52,5H_2O

Tablo 5.10 Y358 fazına ait Zn katkılı numune üretiminde kullanılan hammadde miktarları

Katkı (mol)	**Numune**	**Hammadde miktarı (g)**			
		$Y(CH_3CO_2)_3$	$Ba(CH_3CO_2)_2$	$Cu(CH_3CO_2)_2$	***Zn***
0,01	Y_{358}-$Zn_{0,01}$	0,4561	0,7298	0,8200	0,0105
0,05	Y_{358}-$Zn_{0,05}$	0,4561	0,7298	0,8252	0,0052
0,10	Y_{358}-$Zn_{0,10}$	0,4561	0,7299	0,8294	0,0010
0,15	Y_{358}-$Zn_{0,15}$	0,4561	0,7298	0,8148	0,0157

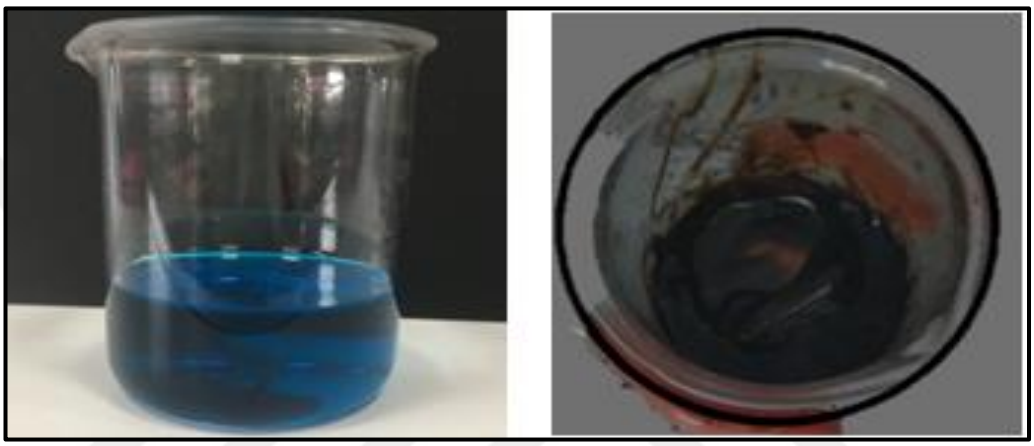
5.2 Numune Üretim Süreçleri

Bu çalışmada kullanılmak üzere üretilen YBCO süperiletken ailesinin Y-123 ve Y-358 fazlarına ait numunelere iki farklı katkı atomunun (Zn ve Tb) kısmi yer değiştirme prensibine göre katkılanması sağlandı. Sol-jel yöntemi kullanılarak hazırlanan ıslak numuneler kurutma, kazıma, dövme, hidrolize etme, kalsinasyon, presleme, sinterleme, oksijen ortamında bulundurma gibi kompleks üretim süreçlerinin birlikte ve hassas bir şekilde tatbiki neticesinde ölçme ve analiz işlemlerine hazır hale getirilmiş oldu.

5.2.1 Solüsyon Hazırlama (Sol-Jel Yöntemi)

Sol-jel yönteminde çözücü olarak 15 ml asetik asit ve seyreltici olarak 15 ml metanol kullanılmıştır. İlk olarak baryum tozu tartılıp behere konulmuş ve üzerine asetik asit ve metanol eklenerek, manyetik karıştırıcı yardımıyla oda sıcaklığında baryumun çözünmesi ve homojen bir karışım elde edilmesi beklenmiştir. İkinci olarak, solüsyona hesaplanan oranda Yitriyum eklenerek karıştırmaya devam edilmiştir. Yeniden homojen bir karışım elde edilmesinin ardından solüsyona hesaplanan miktarda Terbiyum ya da Çinko katkı elementi eklenip karıştırma işlemi sürdürülmüştür. Bakır çabuk oksitlendiği için solüsyona en son bakır tozu ilave edilmiştir. Hem kıvam verici jelasyon malzemesi olarak hem de pH dengesini (6,5-7 arasında) ayarlamak için 8 ml trietanolaminin eklenmesiyle turkuaz-mavi renkli şeffaf homojen bir sıvı elde edilmiştir (Fotoğraf 5.1 (a)). Elde edilen solüsyon ağzı kapalı bir şekilde 12 saat boyunca oda sıcaklığında beherde karışmaya bırakılmıştır. Bu karıştırma işleminden

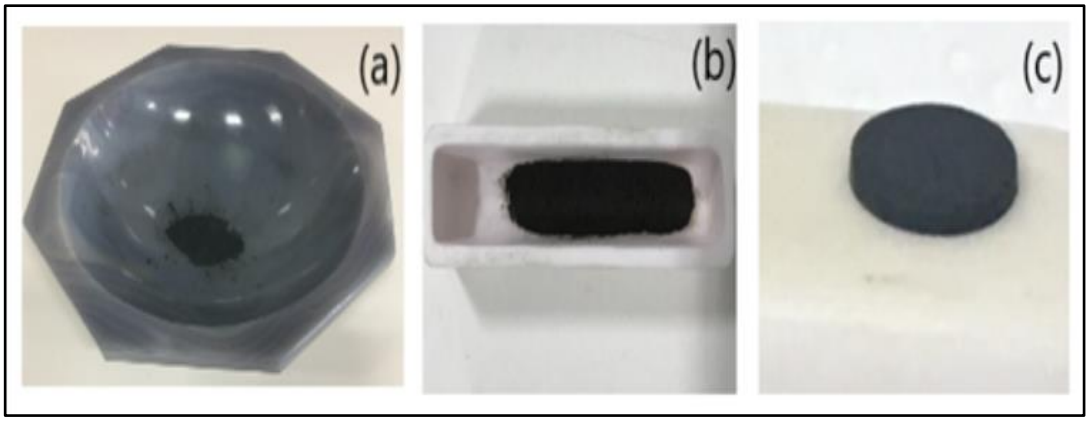
sonra, solüsyonun bulunduğu beher ağzı açık bir şekilde, sıcaklık kademeli olarak 80^{O}C'ye daha sonra 100^{O}C'ye çıkartılarak ısıtma ve karıştırma işlemine yaklaşık 48 saat devam edilmiştir. Daha sonra kahverengi köpüksü bir görünüm alan ve jelleşen solüsyon (Fotoğraf 5.1 (b)), kül fırında, 300^{O}C'de 1saat ısıtılmış ve jel kıvamındaki solüsyonun hidrasyonu sağlanmıştır. Beher içindeki ve çeperlerine yapışmış kuru haldeki malzeme spatula yardımıyla kazınarak agat havanda toz haline getirilmiştir (Fotoğraf 5.2 (a)).



Fotoğraf 5.1 (a) Tüm malzemelerin eklenmesiyle elde edilen turkuaz renkli şeffaf solüsyon (b) Solüsyonun jel formuna dönüşmüş hali

5.2.2 Isıl İşlem

Sol-jel yöntemi ile elde edilen ve toz hale getirilen malzeme agat havanda 1 saat daha dövüldükten sonra hazır hale getirilmiştir ve kalsinasyon işlemi için alümina pota içine konulmuştur (Fotoğraf 5.2 (b)).



Fotoğraf 5.2 (a) Agat havanda dövülmüş toz numune (b) Alümina pota içine konulmuş toz numune (c) tablet halindeki numune

Kalsinasyon işlemi için Protherm PLT-120/5 model kül fırın kullanılmıştır (Fotoğraf 5.3 (b)). Numuneler 850°C'de 24 saat kalsine edildikten sonra yeniden agat havanda yaklaşık 1saat dövülmüştür (malzemenin nanoparçacıklar haline gelmesi ve homojen karışabilmesi için bu işlem üç kez tekrarlanmıştır).



Fotoğraf 5.3 (a) Specac marka hidrolik pres cihazı (b) Protherm PLT-120/5 model kül fırın

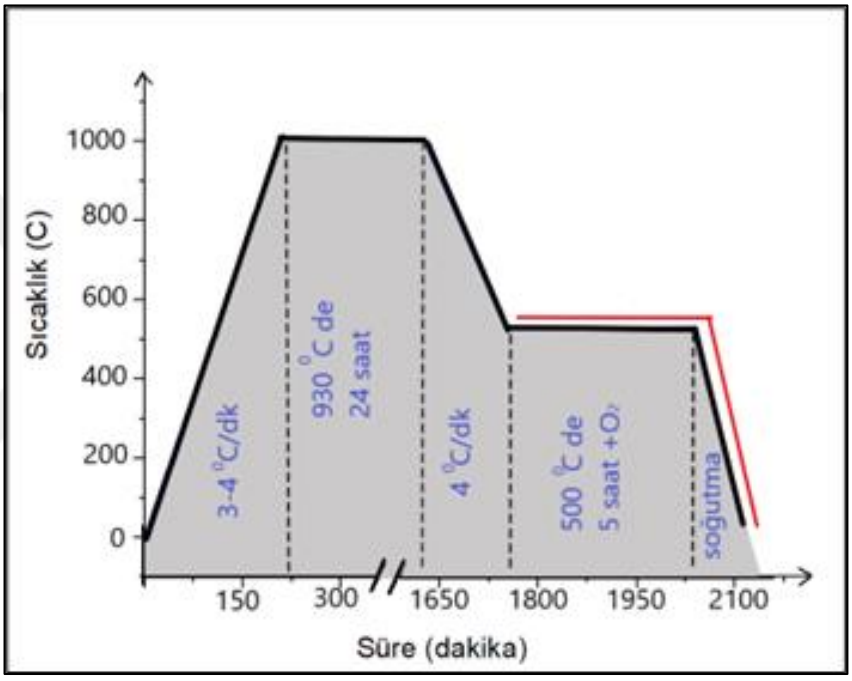
Son kalsinasyon işleminden sonra agat havanda 1 saat tekrar dövülen numuneler Specac marka soğuk pres cihazındaki (Fotoğraf 5.3 (a)) 10 mm lik kalıplara konularak hava ortamında 4 ton/cm^2 basınç altında ~2 mm kalınlıkta tabletler (bulk) haline getirilmiştir. Tablet numuneler alümina pota üzerinde Protherm PTF-15/45/450 model tüp fırına (Fotoğraf 5.4) yerleştirildikten sonra Şekil 5.1'deki şematik gösterimdeki sinterleme işlemine tabi tutulmuştur.



Fotoğraf 5.4 Sinterlemede kullanılan Protherm PTF-15/45/450 model tüp fırın.

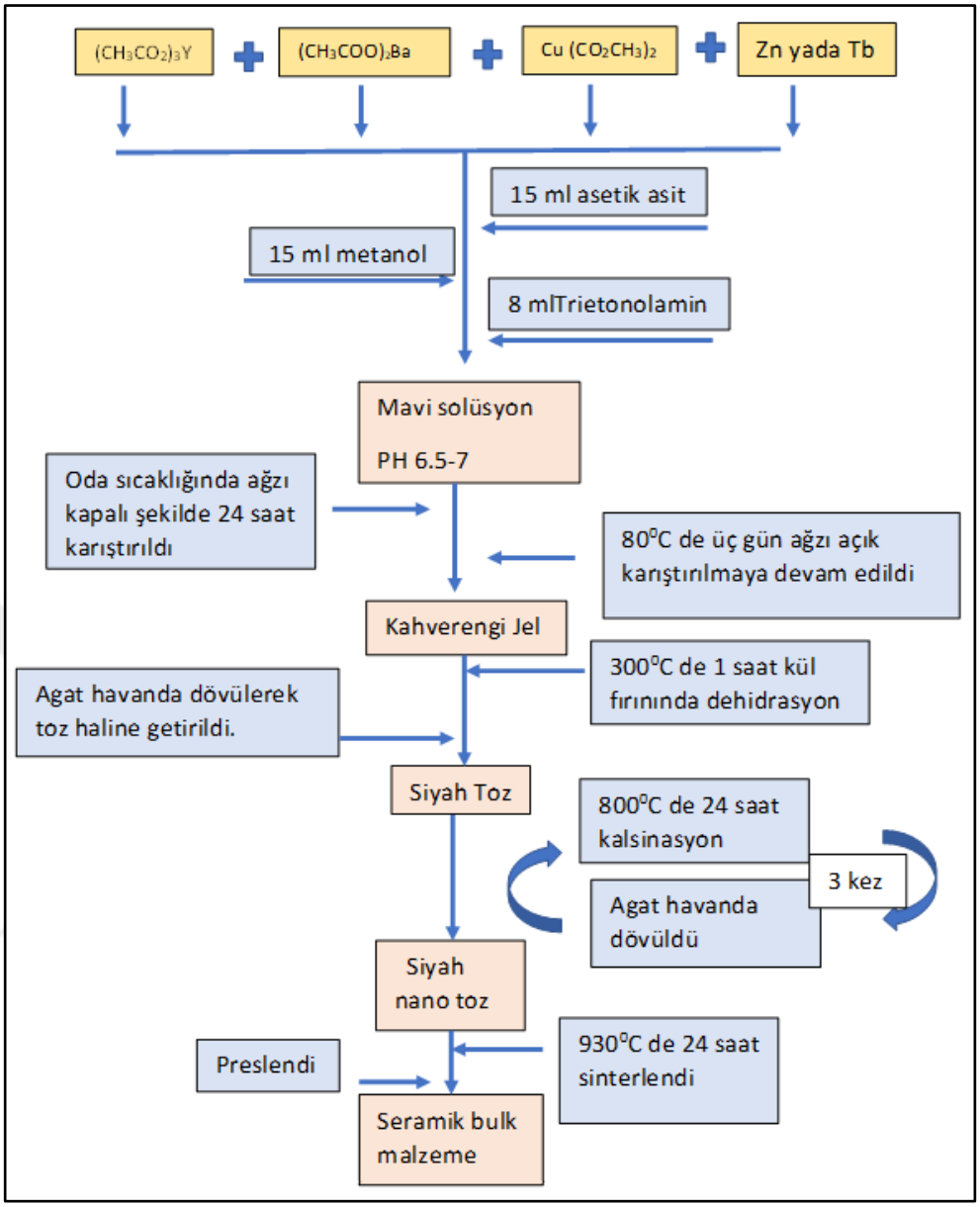
Sinterleme işleminde, 5°C/dakika ısıtma hızıyla 930°C'ye çıkarılıp 24 saat sinterlenen numuneler daha sonra ~ 1 saatte 500°C'ye kadar soğutulmuş ve bu sıcaklıkta oksijen ortamında yaklaşık 5 saat bekletilmiş ve soğumaya bırakılmıştır (Fotoğraf 5.2 (c)).

Sonuç olarak, tüp fırından çıkarılan numunelerin sinterleme öncesindeki kolay dağılan yapıları değişmiş ve tablet formundaki numuneler sinterlendikten sonra seramik haline dönüşmüştür. Her iki YBCO fazı için (Y-123 ve Y-358); önce katkısız numuneler üretilmiş olup sonrasında sırayla Tb ve Zn katkılanarak numune üretimi yapılmıştır.



Şekil 5.1 Isıl işlem basamakları

Her aşamada dörder tane numune üretilmiştir. Kontrol amaçlı tekrar numuneleri de üretildikten sonra numune üretimi tamamlanmış ve SEM-EDS, XRD, ρ-T, VSM ve Vickers mikrosertlik ölçümlerine geçilmiştir. Sol-jel yöntemi kullanılarak elde edilen Tb ve Zn katkılı Y-123 ve Y-358 süperiletken numunelere ait tüm üretim süreçleri Şekil 5.2'de gösterilmiştir



Şekil 5.2 Numune üretim basamakları

5.3 Analiz ve Ölçme Yöntemleri

5.3.1 X-Işını Kırınımı Analizi

X-ışını kırınımı analizi malzemelerin kristal yapılarının ve örgü parametrelerinin belirlenmesine olanak sağlamaktadır. Bu çalışma için üretilen numunelerin XRD desenleri Kastamonu Üniversitesi Yarıiletken ve Süperiletken Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan Bruker marka D8 Advance model X-ışını difraktometresi ile CuKα (λ=1.541Å) ışını kullanılarak 2θ=3-90° arasında 3 derece/dakika tarama hızı

ile elde edilmiştir. Ölçümler, tablet halindeki seramik numuneler kullanılarak alınmıştır (Fotoğraf 5.5).

Bu yöntem Bragg yasasına göre çalışır ve gönderilen ışın malzemenin farklı kristal düzlemlerinden yansır. Malzeme yüzeyinden yansıyan ışınlar ile alt düzlemlerden yansıyan ışınların kat ettikleri yolun, dalga boyunun tam katına eşit olması halinde yapıcı girişim gerçekleşir ve oluşan grafiğe X-ışını kırınım deseni denir.



Fotoğraf 5.5 XRD analizinde kullanılan Bruker D8 Advance model X-ışınları difraktometresi

YBCO-123 ve YBCO-358 fazlarında üretilen tüm katkılı ve katkısız örneklerden elde edilen XRD desenleri ortorombik yapıdadır.

Elde edilen kırınım desenlerinden; d düzlemler arası mesafe $n\lambda = 2d \sin\theta$ formülünden yararlanarak hesaplanmıştır.

a, b, c örgü parametreleri ise,

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \tag{5.1}$$

formülü ve XRD sonuçlarından elde edilen h , k , l indisleri kullanılarak hesaplanmıştır.

Tanecik boyutu, D (Warren-Scherrer),

$$D = 0{,}941\lambda/B\cos\theta \tag{5.2}$$

$$B^2 = B_s^2 - B_m^2 \tag{5.3}$$

formülleri kullanılarak bulunmuştur. Burada B_s yarı yüksekliğin tam genişliği olarak adlandırılan değerdir (full width half of maximum, FWHM). B_m ise 0,000007 sabit bir değerdir.

Ortorombiklik katsayısı da hesaplanan a ve b örgü parametreleri kullanılarak Denklem (5.4) yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\delta = 100(\mathrm{a} - \mathrm{b})/(\mathrm{a} + \mathrm{b}) \tag{5.4}$$

Literatürde Y-123 fazının a, b ve c örgü parametreleri aşağıda verildiği gibidir (Wu vd., 1987),

$$a = 3{,}82\ \text{Å},\ b = 3{,}89\ \text{Å}\ ve\ c = 11{,}68\ \text{Å} \tag{5.5}$$

Y-358 fazının a ve b örgü parametreleri, Y-123 fazına oldukça yakın iken c örgü parametresi Y-123 fazından yaklaşık 3 kat fazladır (Alibadi vd., 2009).

$$a = 3{,}88\ \text{Å},\ b = 3{,}82\ \text{Å}\ ve\ c = 31{,}01\ \text{Å} \tag{5.6}$$

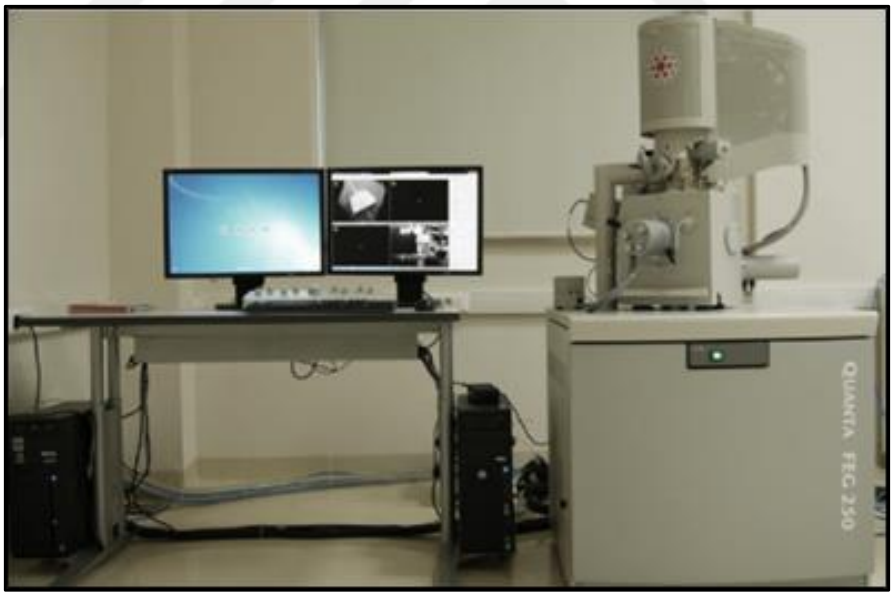
Ayrıca, yer değiştirme iyonlarının birim hücredeki oksijen konsantrasyonları üzerindeki rolü (c ekseni uzunluğuna bağlı olarak) formül (5.7) ile belirlenmiştir.

$$y = 7 - \frac{c-11{,}68}{0{,}1501} \tag{5.7}$$

5.3.2 Taramalı Elektron Mikroskobu ve Enerji Dağılım Spektroskopisi Analizi

Süperiletken numunelerde yüzey morfolojisinin incelenmesinde SEM analizi önemli bir yere sahiptir. Malzemelerin tanecik yapısı, konumu ve boyutları, tanecikler arası boşluklar, faz oluşumları ve yüzey katmanları SEM fotoğrafları ile açıkça görülmektedir. Numune üzerinde seçilen bir bölgenin element konsantrasyonu ve malzemede bulunan safsızlıkları belirlemekte ise EDS analizi kullanılabilmektedir.

Tüm numuneler üzerinde uygulanan SEM ve EDS Analizi Kastamonu Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezinde bulunan FEI marka QUANTA FEG 250 model taramalı elektron mikroskobu ile 10 kV hızlandırma voltajında ve farklı büyütmelerde (x5000-x10000) ve EDAX marka enerji dağılım spektrometresi ile yapılmıştır (Fotoğraf 5.6).



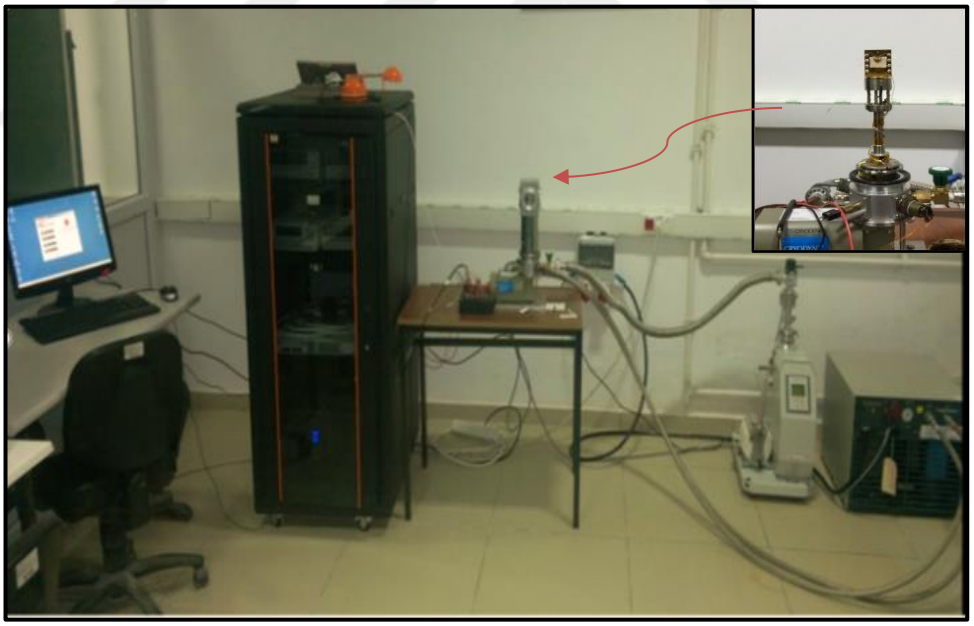
Fotoğraf 5.6 SEM ve EDS analizinde kullanılan FEI Quanta Feg 250 model taramalı elektron mikroskobu ve EDAX marka enerji dağılım spektrometresi

5.3.3 Sıcaklığa Bağlı Özdirenç Ölçümü

Sıcaklığa bağlı elektriksel özdirenç ölçümü süperiletken bir malzemenin kritik sıcaklık değerini belirlemek ve numunelerin süperiletken özelliklerini yorumlamak için önemli bir parametredir. İkinci tip süperiletkenlerde kritik sıcaklık geçişinin başladığı T_c^{onset}

sıcaklık değeri ve kritik sıcaklık geçişinin bittiği T_c^{offset} sıcaklık değeri arasındaki geşiş sıcaklığı farkı ΔT'de malzemenin saflığı açısından önemli bir değişkendir.

Elektriksel özdirenç ölçümlerinde Kastamonu Üniversitesi Yarıiletken ve Süperiletken Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan Janis CCS-450 model düşük sıcaklık elektriksel ölçüm sistemi kullanılmıştır. (Fotoğraf 5.7). Ölçülecek tablet formundaki numuneler kıl testeresi yardımıyla uygun ölçülerde kesilerek yüzeylerine gümüş pasta yardımıyla dört nokta kontak atılmıştır. Bağlantı noktaları hazırlanan numuneler, gümüş pastanın kuruması için yaklaşık 2 saat bekletildikten sonra kriyojenik sistemde bulunan numune tutucu kısmına yerleştirilerek kontak bağlantıları yapılmıştır. Ölçümler, standart dört nokta kontak yöntemi kullanılarak numune yüzeyine 1000 ms boyunca ± 5 mA'lik doğru akım uygulanarak yapılmıştır. Numunelerin bu akım altında ve 5 K/dakika soğutma hızına bağlı olarak gerilim değerleri ölçülmüştür. Bu ölçüm sonuçlarından sıcaklığa bağlı özdirenç değerleri hesaplanmıştır.



Fotoğraf 5.7 Elektriksel direnç ölçüm sistemi

Taşıyıcı yoğunluğu ise sıcaklığa bağlı özdirenç grafiğinin verilerinden yararlanarak Denklem (5.8) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$p = 0{,}16 - \left[\left(1 - \frac{T_c^{offset}}{T_c^{max}}/82{,}6\right)\right]^{1/2} \tag{5.8}$$

p taşıyıcı yoğunluğu, T_c^{offset} malzemenin direncinin sıfır olduğu ilk sıcaklık ve T_c^{max} ise işlenen fazın en yüksek kritik sıcaklık değeridir.

5.3.4 DC Manyetizasyon Analizi

Manyetik ölçümler Kastamonu Üniversitesi Yarıiletken ve Süperiletken Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan Lake Shore Cryotronics 7400-S model VSM (Titreşen Örnek Manyetometresi) sistemi ile gerçekleştirilmiştir (Fotoğraf 5.8). Ölçülecek bulk numuneler kıl testeresi yardımıyla uygun boyutlarda kesilerek yapışkan bant yardımıyla cihaza yerleştirilmiştir. Süperiletken numuneler üzerinde yapılan DC manyetizasyon ölçümleri ile manyetik histerezis eğrileri elde edilmiştir ve bu eğrilerin yorumlanması ile süperiletken malzemenin manyetik özelliklerinin karakterizasyonu yapılmıştır.



Fotoğraf 5.8 Lake Shore Cryotronics 7400-S model VSM (Titreşen Örnek Manyetometresi) sistemi

M-H ölçümünde; 2 T manyetik alan değerinden başlanılarak eşit değerdeki negatif alan değerine kadar inilip ve daha sonra tekrar başlangıç alan değerine dönülerek malzemedeki manyetizasyonun değişimi manyetik alanın bir fonksiyonu olarak elde edilmiştir. M-H ölçümleri 20 K sabit sıcaklık değerinde -2 T ile 2 T alan değeri arasında yapılmıştır. Histerezis eğrilerinin alan boyutlarının, artan sıcaklık değerleriyle, katkı miktarı ve türüne göre 2 ayrı YBCO fazı için değişiminden elde

edilen bu eğriler yorumlanarak süperiletken malzemenin manyetik özelliklerinin karakterizasyonu yapılmıştır. Her bir numune için elde edilen M-H eğrilerinden belirlenen mıknatıslanma farkı büyüklüğünün ($\Delta M(H,T) = M^{+} - M^{-}$) Bean modelinde kullanılması ile J_c değerleri hesaplanmıştır.

Bean'in kritik durum modeli, kritik akım yoğunluğunun (J_c) mıknatıslanma döngüsünün genişliğine (histerezis eğrisi) olan bağımlılığını değerlendirmek için kullanılır (Bean, 1964). Numuneler, Bean formülünü kullanmak için dikdörtgen prizma şeklinde kesilmiş ve $a \times b$ kesiti uygulanan manyetik alana dik yerleştirilmiştir ($a > b > c$).

$$J_c(H) = 20\frac{\Delta M}{a\left(1-\frac{b}{3a}\right)} \tag{5.9}$$

Kritik akım yoğunluğunun manyetik alan bağımlılığı ve akı çivileme kuvveti hakkındaki bilgiler, eğrinin genişliği, alanı ve şekli yardımıyla elde edilmiştir. $\boldsymbol{J_c}$ yardımıyla $\boldsymbol{f_p}$ değerleri hesaplanmıştır (Denklem 5.10). **H,** uygulanan manyetik alan değeridir.

$$\boldsymbol{f_p = J_c \times H} \tag{5.10}$$

Numunelerin çivileme kuvveti değerleri, denklem 5.11, 5.12 ve 5.13 de verilen 3 tane teorik model ile karşılaştırılarak yorumlanmıştır.

Δκ çivileme : $f_p(b) = 3b^2(1 - 2b\ /\ 3)$ (5.11)

Normal nokta çivileme : $f_p(b) = 9/4b\ (1 - b/3)^2$ (5.12)

Normal yüzey çivileme: $f_p(b) = 25/16b^{-\frac{1}{2}}(1 - b/5)^2$ (5.13)

5.3.5 Mikrosertlik Analizi

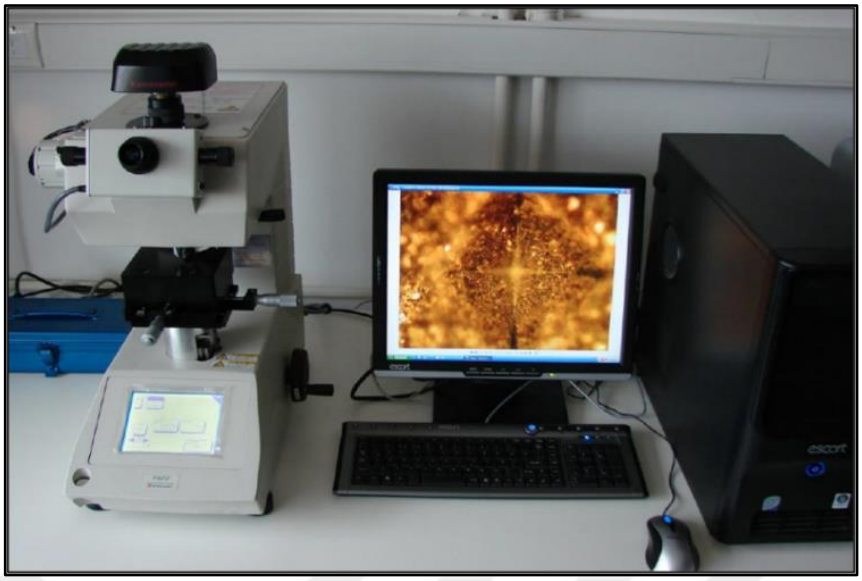
Bir malzemenin uygulanan kuvvete yada yüke karşı oluşturduğu tepki yada direnç kuvveti o malzemenin mekanik davranışını belirler. Sertlik, ezilme, kesilme, sürtünme

gibi etkilere yani plastik deformasyona karşı malzemenin gösterdiği direnç olarak tanımlanabilir. Bu nedenle, süperiletkenlerin mekanik özelliklerini analiz etmede oldukça önemli bir parametredir. Sertlik, bir malzemenin yüzeyine uygulanan yüke karşı direncinin ölçüsü olarak tanımlanabilir. Sertlik ölçümleri, malzemeyi tanımlamak amacıyla ve malzemeye tahribatsız ve kolay uygulanabilmesi nedeniyle endüstriyel ve teknolojik alanlarda yaygın bir kullanıma sahiptir. Süperiletken malzemelerin analizinde, mikrosertlik, elastisite modülü, çekme dayanımı, kırılma dayanımı ve esneklik gibi mekanik özellikler, elektriksel, manyetik ve mikroyapısal özellikler kadar önemlidir. Çünkü mikrosertlik de süperiletken malzemelerin yapısından, bileşiminden ve üretim yönteminden önemli ölçüde etkilenir ve malzemenin sertliği ile diğer mekanik özellikler birbiriyle ilişkilidir.

Malzemelerde uygulanan kuvvetin büyüklüğüne göre malzemelerde i) elastik (kalıcı olmayan değişim) ii) plastik (kalıcı değişim) olmak üzere iki çeşit deformasyon oluşabilir. Elastik şekil değiştirmede genellikle uygulanan kuvvet kaldırıldığında cisim eski boyutlarına geri döner. Uygulanan kuvvetin malzemede oluşturduğu gerilmenin malzemenin elastiklik sınırını aşması durumunda malzemede kalıcı olan şekil değişimi ise plastik şekil değiştirme olarak adlandırılır.

Sertlik ölçümü, süperiletken malzemeler üzerinde oldukça kolay uygulanabilen ve aynı zamanda malzemede fazla tahribat oluşturmayan yöntemlerin başta gelenlerinden biri olması diğer yandan da bir malzemenin sertliği ile diğer mekanik özellikleri arasındaki korelasyon nedeniyle oldukça önemlidir.

Bu çalışmada mikro mekanik özelliklerin karakterizasyonu için Vickers mikrosertlik test yöntemi tercih edilmiştir. Ölçümler, Kastamonu Üniversitesi Yarıiletken ve Süperiletken Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan Shimadzu marka HVM-2 model mikrosertlik cihazı ile alınmıştır (Fotoğraf 5.9).



Fotoğraf 5.9 Shimadzu HVM-2 model Vickers mikrosertlik test cihazı

Çentici uç ile malzemenin pürüzsüz olan yüzeyine 10 saniye boyunca 5 farklı yük ($F = 0{,}245;\ 0{,}490;\ 0{,}980;\ 1{,}960;\ 2{,}940\ N$) uygulanmıştır. Numune yüzeyinin düz olmamasından kaynaklanabilecek hataları en aza indirgemek ve daha doğru sonuçlar elde edebilmek için her yük değerinde 10 ölçüm yapılmıştır. Yükün numunede açtığı çentik izinin d_1, d_2 köşegen uzunluklarına ait 10 ölçümün ortalamasından tek bir d_1 ve d_2 değeri elde edilmiştir. Yük değerleri ve karşılık gelen d ($d = (d_1 + d_2) / 2$) değerleri aşağıda verilen formülde kullanılarak Vickers mikrosertlik değerleri hesaplanmıştır (Denklem 5.14).

$$H_V = 1854{,}4 \left(\frac{F}{d^2}\right) \tag{5.14}$$

5.3.6 Sertliğe Bağlı Mekanik Özelliklerin Tanımlanması

Vickers mikrosertlik değeri kullanılarak malzemelerin mekanik karakterizasyonunda önemli olan esneklik modülü (E), kırılma dayanımı (K_{IC}), kırılganlık (B_i) ve akma dayanımı (Y) gibi parametreler de hesaplanmıştır.

Esneklik modülü (E), malzemenin uygulanan yük altında elastik deformasyona gösterdiği direncin bir ölçüsüdür. Esneklik yada Young modülü dolayısıyla Vickers mikrosertlik değeri H_V ile de doğru orantılıdır ve malzeme için ölçülen H_V değerinden hesaplanır (Eşitlik 5.15). Esneklik modülü orantılılık sabitinin değeri, incelenen

malzemenin türüne bağlıdır E değeri arttıkça malzemenin esnekliği azalır ve malzeme daha sert olur (Veerender vd., 1994).

$$E = 81{,}9635\ H_V \tag{5.15}$$

Kırılma dayanımı çatlak oluşana kadar malzeme tarafından emilen maksimum enerjinin bir ölçüsüdür. Yani malzemenin plastik deformasyon yeteneği olarak tanımlanabilir. K_{IC} (lineer elastik kırılma dayanımı), malzemede çatlakların oluşmaya başladığı noktaya göre belirlenir (Eşitlik 5.16).

$$K_{IC} = \sqrt{2E\gamma} \tag{5.16}$$

Kırılganlık (B_i), malzemenin plastik deformasyona dayanıksız olduğu, yani kalıcı deformasyonun oluştuğu durumun bir ölçüsüdür (Eşitlik 5.17).

$$B_i = H_V/K_{IC} \tag{5.17}$$

Akma dayanımı (Y), elastik deformasyondan plastik deformasyona geçiş noktasıdır (Eşitlik 5.18).

$$Y \approx {}^{H_V}/_{3} \tag{5.18}$$

5.3.7 Modellemeler

5.3.7.1 Meyer yasası

Malzemelerin ISE/RISE davranışlarını uygulanan yüke bağlı olarak açıklamak için önerilen sertlik analiz yöntemlerinden biri Meyer yasasıdır. Denklem 5.19'da verildiği gibidir.

$$F = Ad^n \tag{5.19}$$

A, standart sertlik sabitidir ve n sabiti, ISE/RISE davranışını tanımlamak için kullanılan Meyer sayısıdır. $n < 2$ olduğunda, uygulanan yükün azalmasıyla sertlik artar

ISE davranışı gözlenir, n > 2 olduğunda ise sertlik değeri uygulanan yükün arttırılmasıyla artar ve RISE davranışı gözlenir (Quinn vd., 1997; Öztürk vd., 2011).

n değeri 1 ile 1,6 arasındaysa, malzeme serttir; n>1,6 ise, malzeme yumuşaktır. n = 2 olduğunda, sertlik uygulanan yükten bağımsızdır ve bu durum için kullanılan eşitlik Kick yasası olarak bilinir (Eşitlik 5.20).

$F = A_{HK} d^2$(Kick yasası) (5.20)

5.3.7.2 Hays-Kendall (HK) yaklaşımı

Hays-Kendall (HK) yaklaşımı, minimum yük değerinin (W_{HK}) bir numunede kalıcı deformasyon oluşturabileceğini öne sürmektedir (Hays ve Kendall, 1973). Uygulanan yük bu direnci aşmazsa, kalıcı deformasyon meydana gelmez ve sadece elastik deformasyon meydana gelir. Hays ve Kendall tarafından Eşitlik 5.21 numunenin ISE/RISE davranışını incelemek amacıyla önerilmiştir.

$$F - w_{HK} = A_{HK} d^2 \quad (5.21)$$

Eşitlik 5.21'de A_{HK}, belirli bir numune için HK yaklaşımı ile hesaplanan yükten bağımsız sertlik sabitidir. W_{HK} ve A_{HK} değerleri $F - d^2$ grafiğinden hesaplanmıştır. Yükten bağımsız sertlik sabiti A_{HK} grafiğin eğiminden hesaplanmıştır ve grafiğin y eksenini kestiği noktadan numune direnç basıncı W_{HK} bulunmuştur. HK yaklaşımına göre, yükten bağımsız mikrosertlik H_{HK} Denklem 5.22 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$H_{HK} = 1{,}8544 A_{Hk} \quad (5.22)$$

5.3.7.3 Elastik/plastik deformasyon (EPD) modeli

Çentik boyutu çoğu testte çentici uç numune yüzeyinden çıkarıldıktan sonra ölçülür. Bu tür durumlarda çentik izi çevresinde girinti boyutu belirli bir değere kadar azalır. Bu durum dikkate alınarak, EPD yaklaşımına göre yapılan yükten bağımsız sertlik hesaplamalarında ölçülen çentik boyutuna yeni bir terim eklenmiştir (Bull vd., 1989;

Öztürk vd., 2015; Tarkanian vd., 1973; Upit ve Varchenya, 1966). EPD modeline göre uygulanan yük ile çentik boyutu arasındaki ilişki Eşitlik 5.23'de verilmiştir.

$$F = A_2(d + d_0)^2 \tag{5.23}$$

Eşitlik (5.21)'de A_2 bir sabittir ve d_0, d'deki düzeltmedir. A_2 ve d_0, $F^{1/2}$'nin d'ye bağlı değişim grafiğinden yararlanarak hesaplanmıştır. d_0 grafiğin y eksenini kestiği noktadan, A_2 ise grafiğin eğiminin karesi alınarak hesaplanır. Bu modelde, yükten bağımsız mikrosertlik değerleri ise Eşitlik 5.24 kullanılarak bulunmuştur.

$$H_{EPD} = 1854{,}4A_2 \tag{5.24}$$

5.3.7.4 Orantılı numune direnci (PSR) modeli

PSR modeli seramik malzemenin ISE/RISE davranışını analiz etmek için kullanılan yöntemlerdendir. Bu modele göre numune direnci çentik derinliği ile orantılı olarak artmaktadır. PSR yaklaşımında mikrosertlik davranışı şu ilişki ile tanımlanmıştır;

$$F = \alpha d + \beta d^2 \tag{5.25}$$

Formül 5.25'de α parametresi Vickers mikrosertliğinin yük bağımlılığını, αd terimi ise yüzey enerjisini tanımlar. α ve β sabitleri malzemenin elastik ve plastik özellikleri ile ilgilidir. PSR modelinde yükten bağımsız mikrosertlik değeri H_{PSR} Eşitlik 5.26'ya göre hesaplanmıştır.

$$H_{PSR} = 1854{,}4\beta \tag{5.26}$$

5.3.7.5 Çentici kaynaklı kırılma (IIC) modeli

Li ve Bradt tarafından tanımlanan IIC modelinde (Li ve Bradt, 1996), Vickers mikrosertlik değeri Formül 5.27 ile tanımlanmıştır.

$$H_V = \lambda_1 K_1 \left(\frac{F}{d^2}\right) + K_2 \left(\frac{F^{5/3}}{d^3}\right) \tag{5.27}$$

Formül 5.27'de λ_1, K_1 ve K_2 sabittir. K_2 sabiti uygulanan F yüküne bağlı iken K_1 ise çenticinin geometrik yapısına bağlı bir sabittir. İdeal bir plastik yapı için ($\lambda_1 = 1\ ve\ K_2\left(F^{5/3}/d^3\right) = 0$) sertlik bağıntısı, Eşitlik 5.28'da verilmiştir.

$$H_V = K_1(F/d^2)\,, \tag{5.28}$$

İdeal bir kırılgan katı için ise $\lambda_1 = 0$ durumunda, sertlik bağıntısı Eşitlik 5.29'da verilmiştir.

$$H_V = K_2\left(F^{5/3}/d^3\right) \tag{5.29}$$

Bu çalışmada üretilen numunelerin kırılganlığı yüksek olduğundan, sertlik değerlerinin hesaplanmasında eşitlik 5.29'dan türetilen Eşitlik 5.30'da kullanılmıştır.

$$H_V = K_2\left(\frac{F^{5/3}}{d^3}\right)^m \tag{5.30}$$

Eşitlik 5.30'daki K ve m değerleri, $\ln H_V$ ve $\ln(F^{5/3}/d^3)$ grafiğinden hesaplanan sabitlerdir, m değeri, malzemenin sertlik doğasını tanımlamak için kullanılmıştır.

m > 0,6 değeri malzeme ISE davranışı gösterir, m<0,6 ise malzemede RISE davranışı gözlenir (Bull vd., 1989; Sangwal, 2000).

6. TARTIŞMA VE BULGULAR

Son yıllarda YSS üzerine yapılan sayısız çalışma vardır. Özellikle üretim yöntemleri, uygulanacak katkı türü ve miktarı ile ilgili bu çalışmalar istenen özelliklere sahip teknolojik malzeme üretimine olanak sağlamaktadır. Bu nedenle bakır tabanlı Y-123 ve Y-358 malzemelerinin üretim yöntemlerinin, katkılama türü ve miktarının malzemenin yapısal, elektriksel, manyetik ve mekanik özelliklerini nasıl etkilediğini inceleyen çok sayıda güncel araştırma vardır.

Bu çalışmada; sol-jel yöntemiyle üretilen $Y_{1-x}(Tb)_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, $YBa_2Cu_{3-x}(Zn)_xO_{7-\delta}$, $Y_{3-x}(Tb)_x\ Ba_5Cu_8O_{18-\delta}$ ve $Y_3Ba_5Cu_{8-x}(Zn)_xO_{18-\delta}$ genel formüllerine bağlı olarak iki farklı YBCO fazına; x=0,01; x=0,05; x=0,10; x=0,15 oranlarında ayrı ayrı Tb ve Zn katkılanarak üretilen süperiletken malzemelerin yapısal, elektriksel, manyetik ve mekanik özellikleri incelenmiştir.

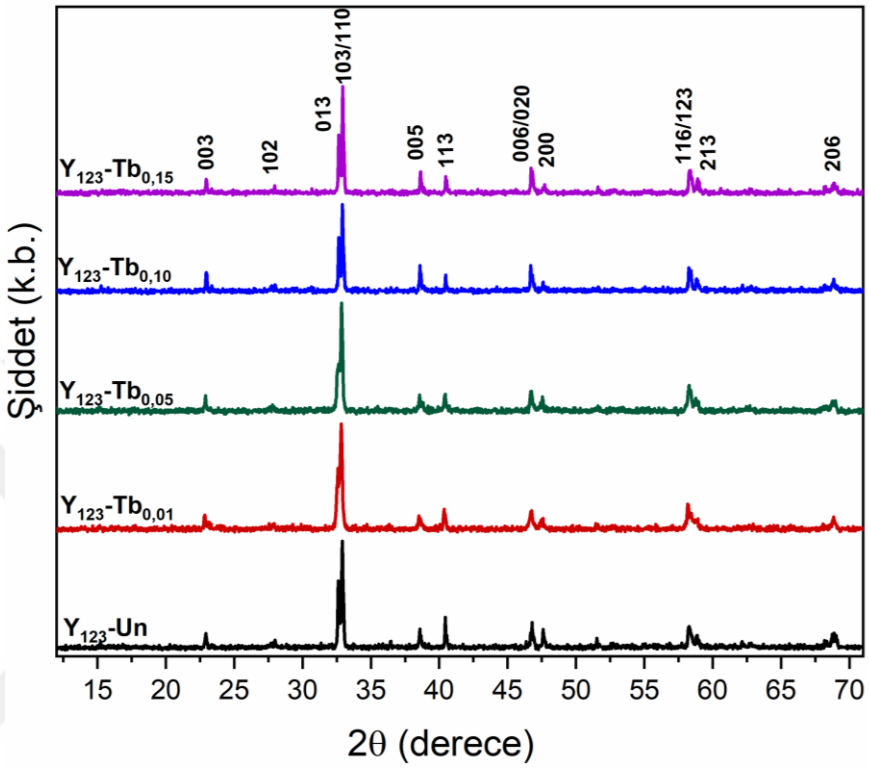
6.1 Tb Katkılı Y-123 Numuneleri

6.1.1 XRD Analizi

$Y_{1-x}(Tb)_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ genel formülüne göre katkısız, x=0,01; x=0,05; x=0,10 ve x=0,15 katkı oranlarında üretilen numuneleri ait deneysel XRD desenlerinin grafikleri ve önemli piklere ait miller indisleri Şekil 6.1'de verilmiştir. Bu grafiklerden yararlanarak; tanecik büyüklüğü, kristal simetrisi, ortorombik-tetrogonal faz geçişi, örgü gerinimleri, birim hücredeki oksijen konsantrasyonu, örgü parametreleri, tanecik dağılımı ve yönelimi gibi kristal yapı ile ilgili olan büyüklüklerin Tb/Y yer değiştirmesi sonucu nasıl değiştiği incelenerek yorumlanmıştır.

XRD desenleri incelendiğinde Miller indisleri grafik üzerinde gösterilen piklerin Y-123 fazına ait pikler olduğu saptanmıştır. XRD desenlerinde Tb atomuna ait herhangi ayrı bir pike rastlanmamış olması katkılama işlemi ile bu atomlarının ortorombik Y-123 yapısının içerisine girdiğini faz safsızlıklarına neden olmadığını göstermektedir. Tb^{+3} iyonunun yarıçapının yer değiştirdiği Y ile karşılaştırılabilir olması ise katkılama işleminin sonucunda Tb^{+3} iyonlarının kristal yapıya yerleşmesinde etkili olmuştur.

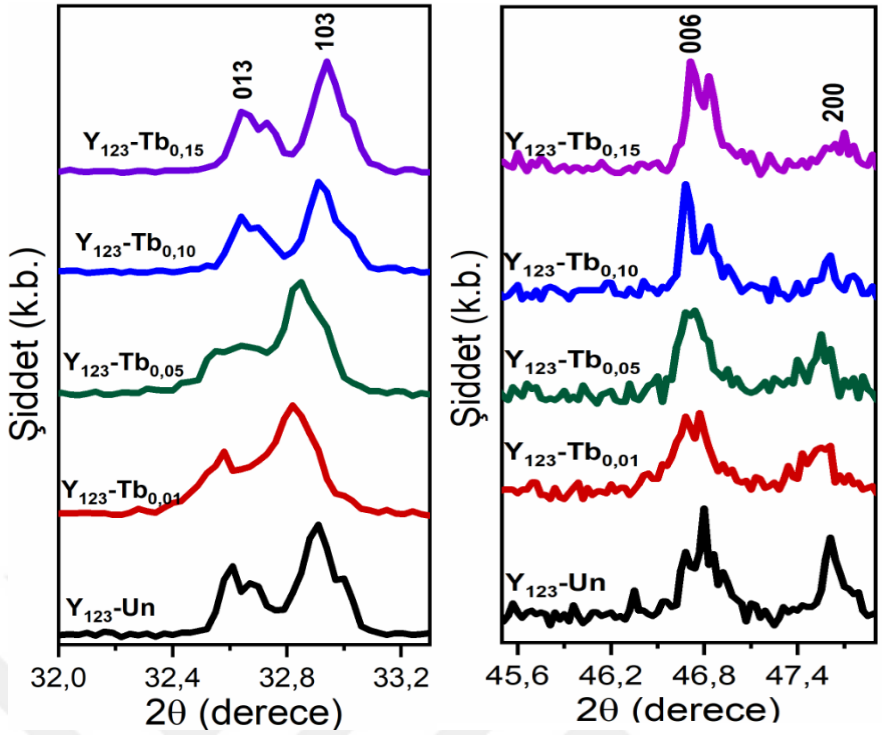
Yapıya giren Tb atomlarının katkılama miktarının grafikteki pik şiddetlerinde katkısız numuneye göre önemli ölçüde değişikliğe sebep olmadığı, 0,10 Tb katkısının pik şiddetinin diğerlerinden daha küçük olduğu gözlenmiştir.



Şekil 6.1 Tb katkılı Y-123 numunelerinin XRD grafiği

Y-123 süperiletken fazının örgü parametrelerinin sırasıyla $a = 3{,}82$Å, $b = 3{,}89$Å ve $c = 11{,}7$Å olduğu bilinmektedir (Wu vd., 1987). Üretilen Tb katkılı Y-123 numunelerinin örgü parametrelerinin literatüre uygun olduğu, ortorombik simetride biraz sapma olmakla birlikte tüm numunelerin ortorombik kristal yapısına sahip olduğu görülmektedir (Tablo 6.1).

Ayrıca Şekil 6.2'de katkı oranındaki artışla birlikte ana piklerin yüksek açılara doğru kaydığı izlenmektedir. Buna göre, Tb katkısının numunelerin kristal yapısındaki yer değiştirme mekanizmalarını önemli ölçüde etkilediği sonucuna varılabilir. Ayrıca (013)-(103) piklerinin ve (006)-(200) piklerinin belirgin ve birbirinden ayrılmış durumda olması ortorombik süperiletken fazın oluştuğunu destekler niteliktedir (Howe, 2014; Bibekananda vd., 2019; Manju vd., 2020).



Şekil 6.2 Tb katkılı Y-123 numunelerinin XRD grafiğindeki (013)-(103) ve (006)-(200) pikleri

Tablo 6.1'de verilen katkısız ve Tb katkılı numunelerin tanecik boyutu değerleri, örgü parametreleri, CuO zincirlerindeki oksijen dizilim derecesi ile ilgili olan ortorombiklik katsayısı değerleri incelendiğinde Tb katkılı örneklerin b örgü parametresinde hafif bir azalma olduğu, *a* ve *c* hücre değerlerinde ise (0,15 katkı hariç) katkısız olana göre hafif bir artış olduğu görülmektedir. Sayısal olarak, Tb/Y yer değiştiren Y-123 numuneleri arasında en yüksek *c* örgü parametresinin Tb-0,15 katkı için yaklaşık 11,675 olduğu gözlenmiştir. Bunun nedeni, Y yarıçapından daha büyük olan Tb iyonik yarıçapının *c* parametresinde artışa yol açması ve piklerin yüksek açı değerlerine kaymasıdır. Bununla birlikte, katkılama mekanizması (özellikle x=0,10 seviyesinin üzerinde) $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ kristal yapısında bozulmaya ve safsızlıklara yol açar.

Tb katkısının artması ile tanecik boyutunun ve birim hücre hacminin aynı eğilim içinde azaldığı görülmektedir. Bu bakımdan, Tb katkılı malzemeler arasında Y_{123}-$Tb_{0,01}$ numunesi için 32,40 nm'lik en büyük tanecik boyutu gözlenirken, 29,89 nm'lik en küçük değer Y_{123}-$Tb_{0,15}$ seramik bileşiğine aittir.

Pik şiddetlerindeki farklılıkların ve piklerin yüksek açılara doğru kaymasının, belirlenen ortorombiklik değerleri ile uyumlu olduğu fark edilir. δ değerlerindeki

değişiklik, üretilen tüm numunelerin ortorombik kristal yapıya sahip olduğunu, ancak Cu-O zincirlerinde farklı oksijen dizilim derecelerinde olduğunu göstermektedir. Hesaplanan sonuçlara göre, Tb katkılı Y-123 süperiletken numuneler arasında Y_{123}-$Tb_{0,05}$ bileşiği, 0,612'lik δ ile en küçük değeri sunmaktadır. δ değerindeki azalma eğiliminin temel süperiletken özellikleri olumsuz etkilediği iyi bilinmektedir.

Y-123 süperiletken matrislerinin yerini alan Tb/Y'ye ait oksijen konsantrasyonu (y) değerlerine göre katkılama mekanizmasının birim hücredeki oksijen konsantrasyon seviyesini biraz değiştirdiği görülmektedir. Bu da katkıyla birlikte ortorombik yapıdan tetragonal yapıya kaymayı doğrular niteliktedir.

Tablo 6.1 Tb katkılı Y-123 numunelerinin tanecik boyutu, örgü parametreleri ve ortorombiklik katsayısı değerleri

Numune	***Tanecik boyutu (nm)***	***a (Å)***	***b (Å)***	***c (Å)***	***V ($Å^3$)***	***δ***	***y***
Y_{123}-Un	31,21	3,822	3,885	11,653	173,029	0,814	7,179
Y_{123}-$Tb_{0,01}$	32,40	3,827	3,894	11,654	173,648	0,870	7,173
Y_{123}-$Tb_{0,05}$	31,39	3,830	3,877	11,667	173,220	0,612	7,086
Y_{123}-$Tb_{0,10}$	31,50	3,820	3,876	11,674	172,849	0,733	7,039
Y_{123}-$Tb_{0,15}$	29,89	3,815	3,884	11,675	172,982	0,886	7,033

6.1.2 SEM ve EDS Analizi

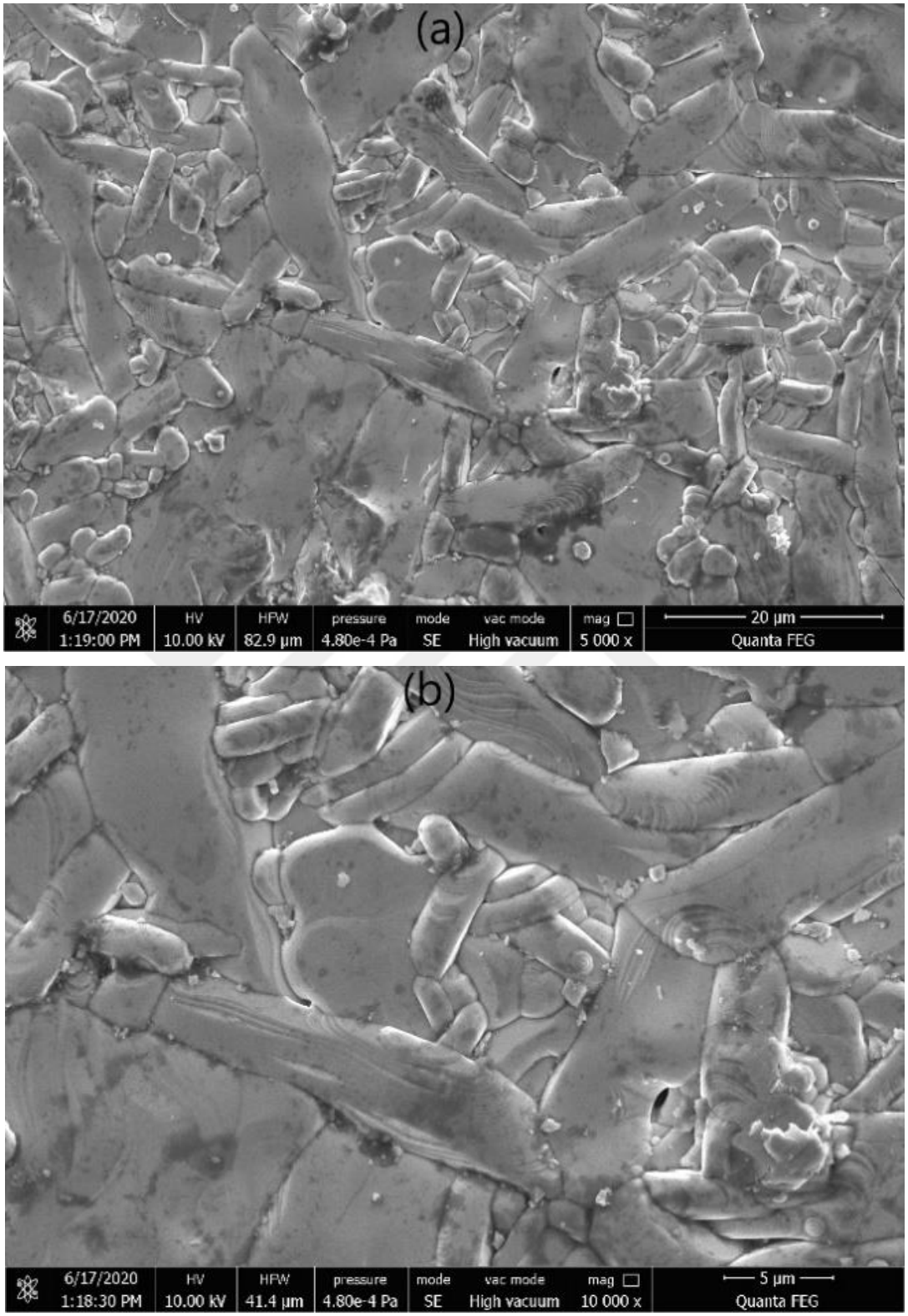
Sol-jel yöntemi ile elde edilen Tb katkılı Y-123 numunelerinin yüzey morfolojisi, tanecik sınırları, tanecikler arası mesafe, tanecik boyutları ve dağılımı SEM görüntüleri yardımıyla izlenmiştir. Şekil 6.3 (a)-(b), Şekil 6.5 (a)-(b), Şekil 6.7 (a)-(b), Şekil 6.9 (a)-(b) ve Şekil 6.11 (a)-(b)'deki resimler bu gruptaki malzemelerin SEM görüntülerini içermektedir. Resimler her numune için 5000 ve 10000 büyütmede alınmıştır.

Numunelerde, tanecik dizilimi, tanecik sınır bağlantıları ve tanecik boyutları gibi bazı yüzey morfolojisi özelliklerinin katkı ile birlikte değiştiği gözlenmektedir. SEM görüntüleri, Tb katkılı numunelere ait SEM görüntüleri, malzemenin oldukça düzgün

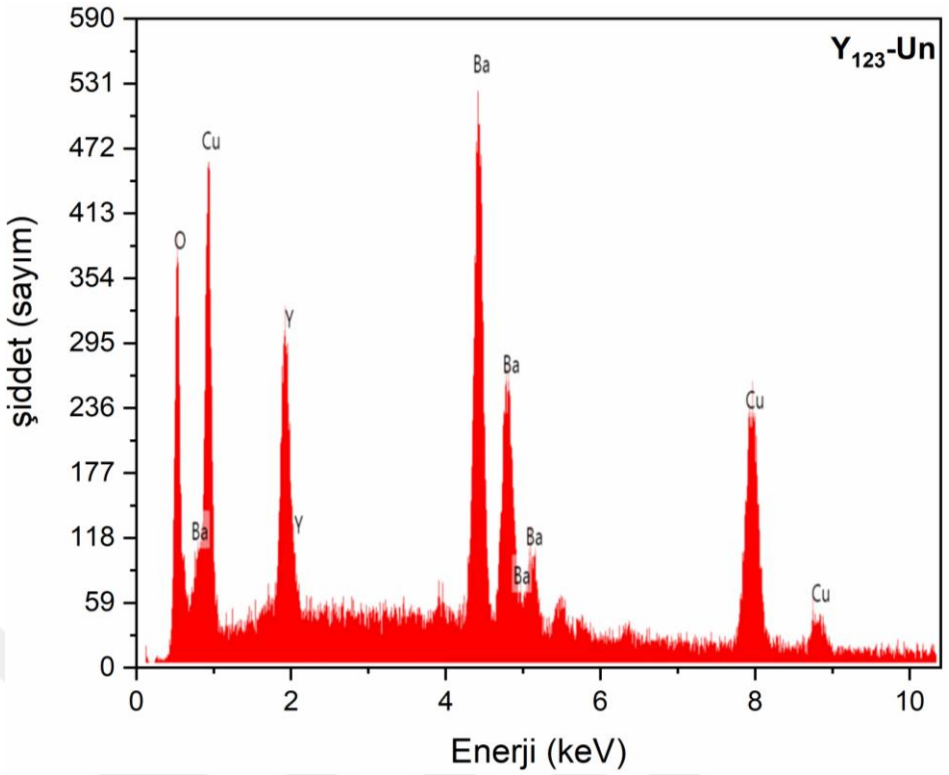
bir yüzey görünümüne sahip olduğunu, tanecikler arası bağlantının iyi olduğunu, düşük gözeneklilikte bir yapının oluştuğunu göstermektedir. Bununla birlikte, 0,1'lik katkı miktarından sonra, Tb iyonlarının varlığı, tanecikler arası bağlantının önemli ölçüde azalmasına yol açmıştır. Ayrıca, SEM fotoğraflarına göre, parçacık boyutunun Y-123 kristal sistemindeki artan Tb iyonları ile kademeli olarak azaldığı görülmektedir. Aynı zamanda katkı miktarının artması, Y-123 kristal yapısına giren Tb iyonları, gözeneklilikte artışa neden olmuş ve parçacık sınırlarının genişlemesinde ve değişmesinde rol oynamıştır.

EDS analizinden elde edilen enerji-şiddet grafiğinin sonuçları element konfigürasyonu ve miktarlarını değerlendirmek için kullanılmıştır. Atom miktarı ile grafikteki şiddet arasında doğrusal ilişkiden yararlanarak kristal yapıyı oluşturan atomların ağırlıkça yüzdeleri ve atomik yüzde dağılımları EDS analizi ile elde edilmiştir. Ayrıca EDS analizi ile malzeme içerisinde safsızlıkların da tespit edilebilmesi mümkün olmaktadır.

Kristal yapıyı oluşturan elementlerin yüzde dağılımları EDS analizi ile belirlenmiş ve sonuçlar Tablo 6.2 ile Tablo 6.6 arasında gösterilmiştir. Ayrıca, katkısız ve Tb katkılı Y-123 örnekleri için EDS analizinin görüntüleri Şekil 6.4, Şekil 6.6, Şekil 6.8, Şekil 6.10 ve Şekil 6.12 de grafiksel olarak ifade edilmiştir. Katkı oranı arttıkça O ve Ba elementlerinin dağılımları neredeyse sabit kalırken, Tb katkılı Y-123 seramik numunelerde, Tb iyonlarının ağırlık yüzdesi 0,57'den 2,11'e düzenli olarak artarken, Y iyonlarının ağırlık yüzdesinin 9,93'den 8,48'e düzenli olarak azaldığı görülmektedir (%15 katkılı numune dışında).



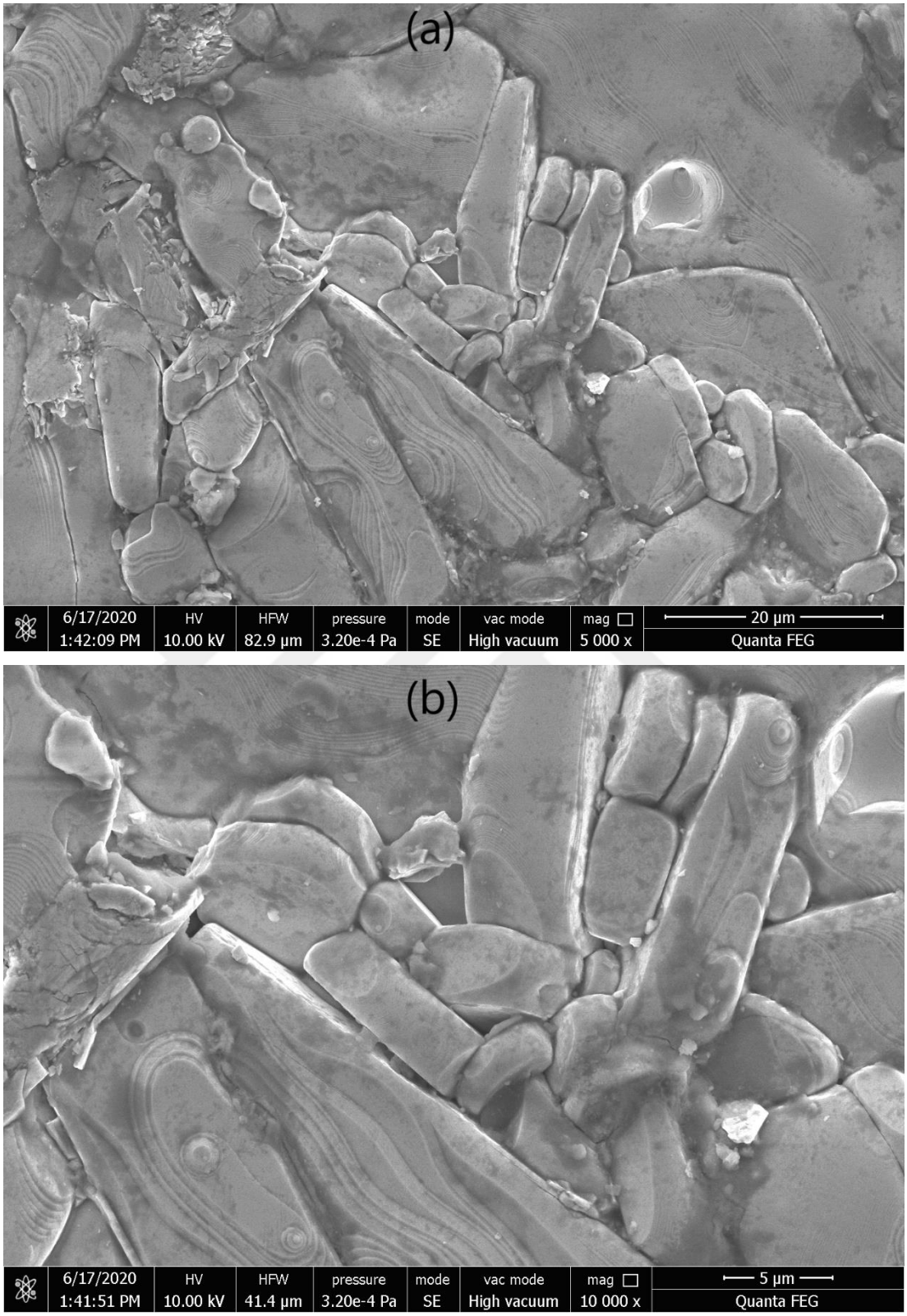
Şekil 6.3 Katkısız Y-123 numunesine ait (a) 5000 büyütmede SEM görüntüsü (b) 10000 büyütmede SEM görüntüsü



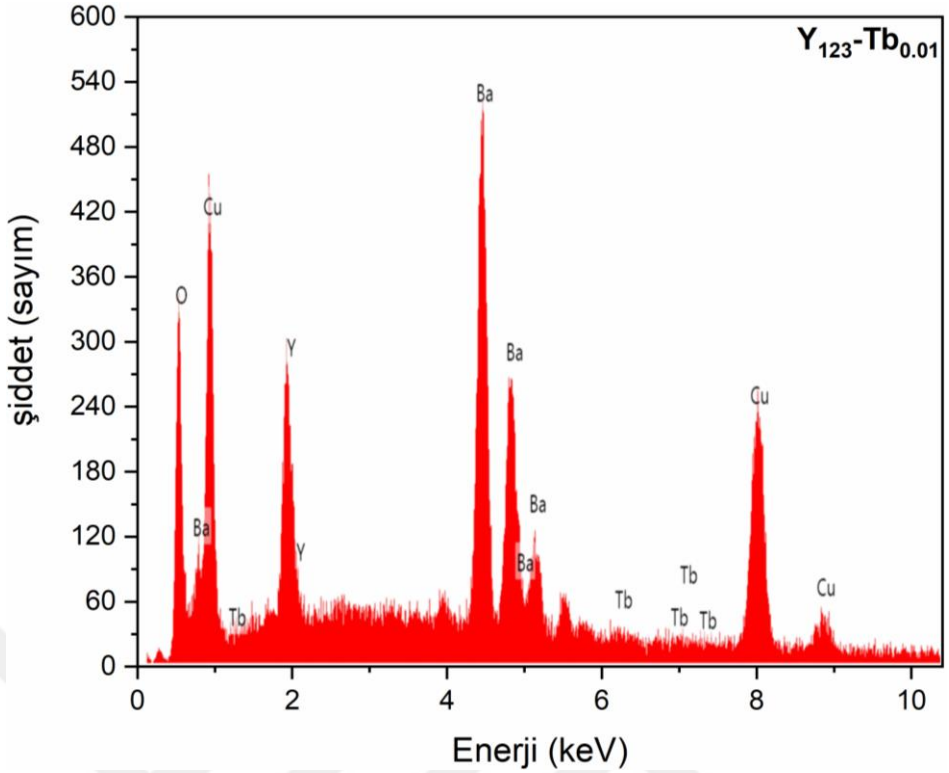
Şekil 6.4 Katkısız Y-123 numunesine ait EDS görüntüsü

Tablo 6.2 Katkısız Y-123 numunesinin EDS sonuçları

Element	***Ağırlık %***	***Atomik %***	***Net şiddet***
O	13,12	46,8	109,62
Y	11,29	7,25	99,88
Ba	45,42	18,87	268,6
Cu	30,16	27,08	177



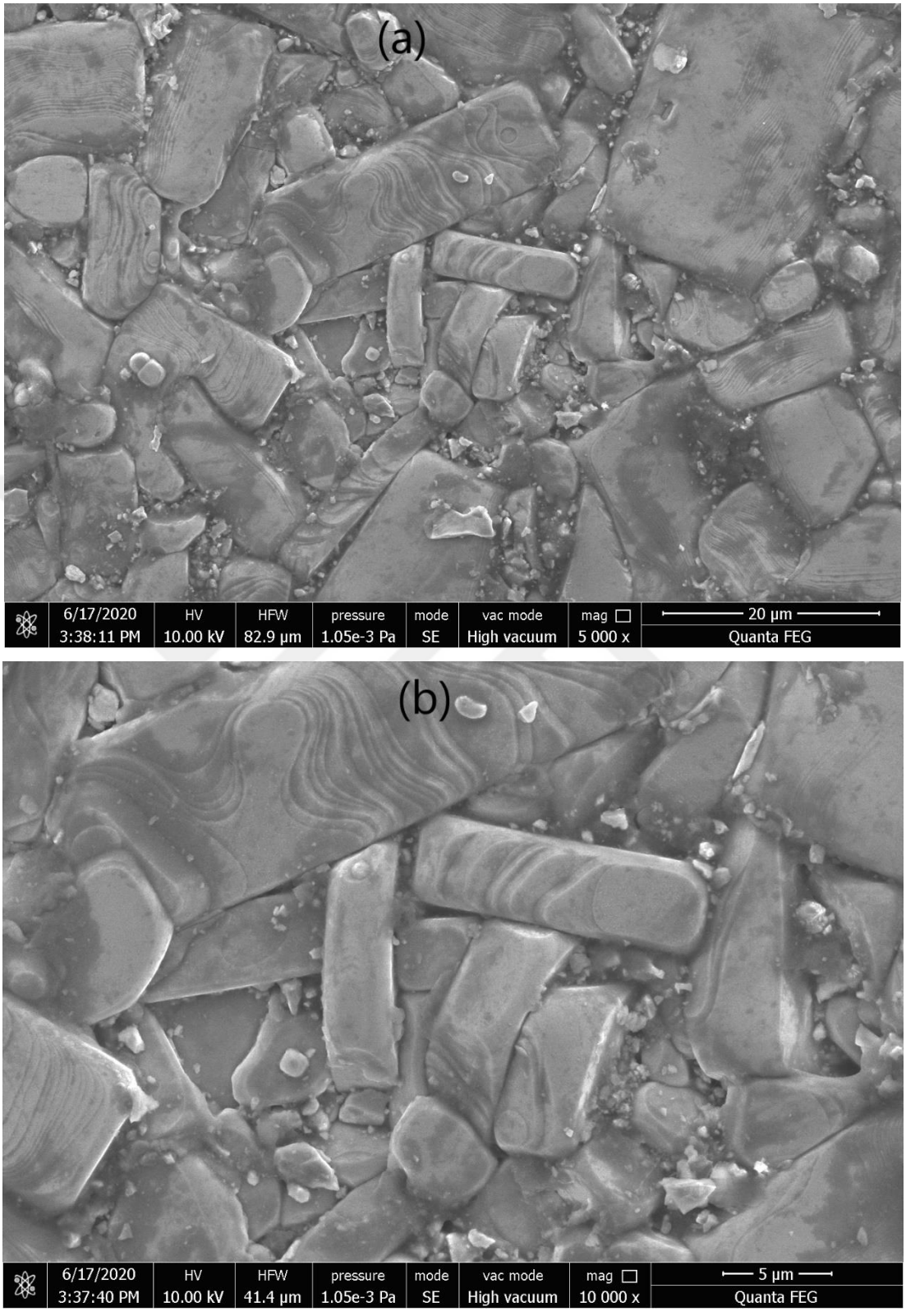
Şekil 6.5 %1 Tb katkılı Y-123 numunesine ait (a) 5000 büyütmede SEM görüntüsü (b) 10000 büyütmede SEM görüntüsü



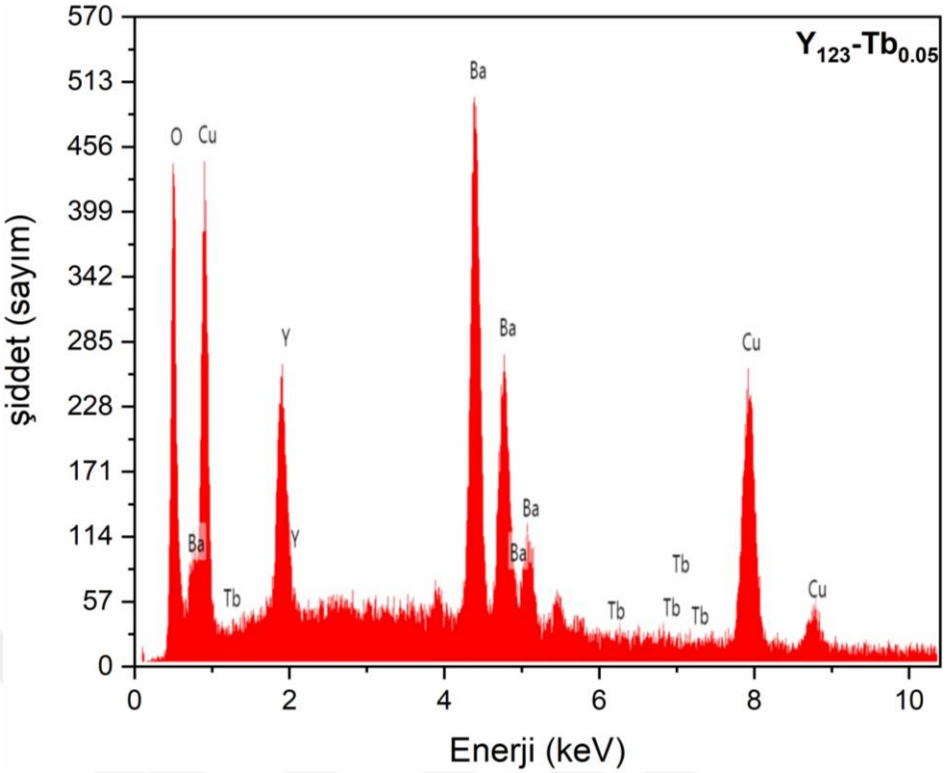
Şekil 6.6 %1 Tb katkılı Y-123 numunesine ait EDS görüntüsü

Tablo 6.3 %1 Tb katkılı Y-123 numunesinin EDS sonuçları

Element	*Ağırlık %*	*Atomik %*	*Net şiddet*
O	11,99	44,47	100,55
Y	9,93	6,63	84,85
Ba	47,18	20,38	274,12
Tb	0,57	0,21	2,50
Cu	30,32	28,31	174,45



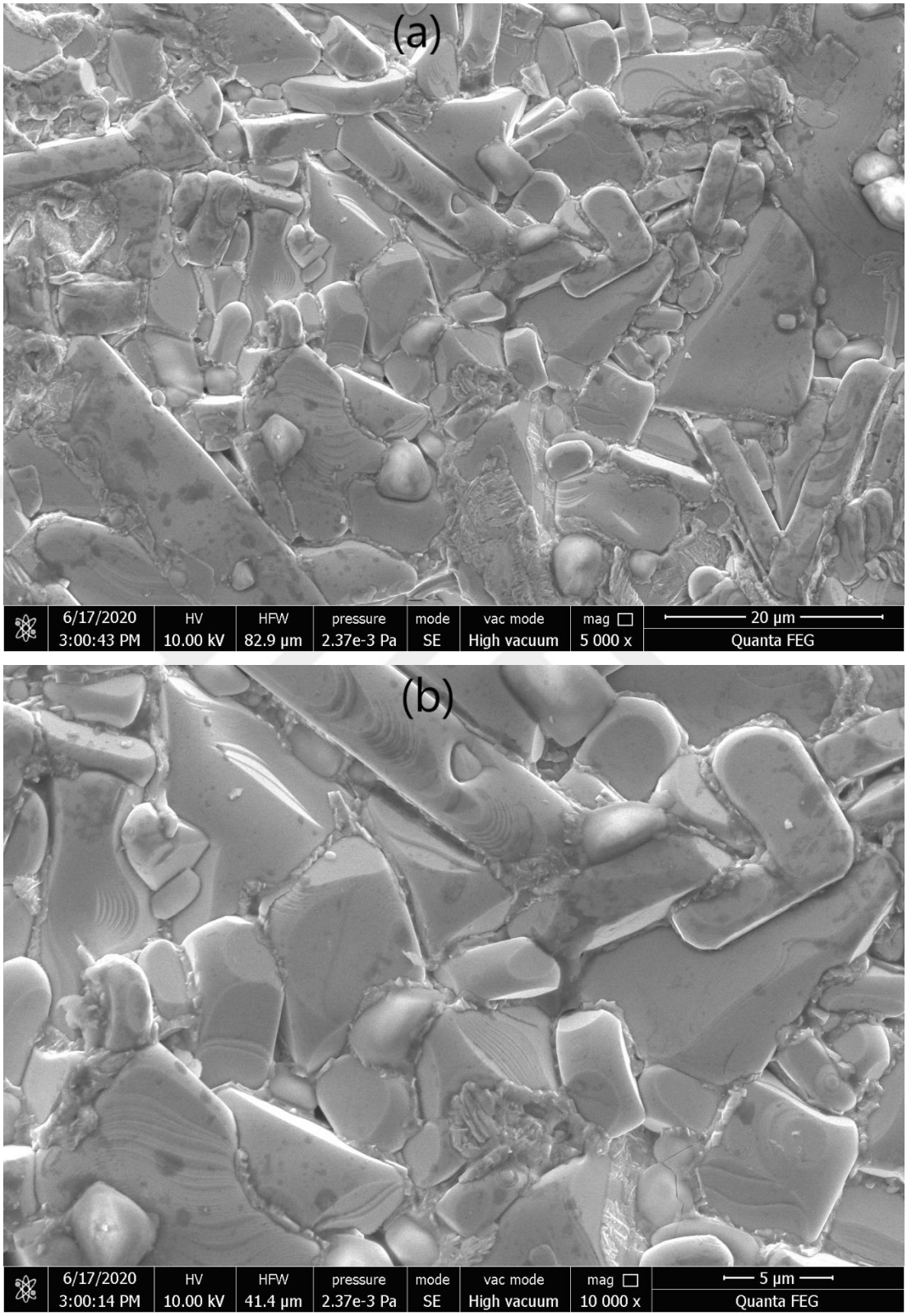
Şekil 6.7 %5 Tb katkılı Y-123 numunesine ait (a) 5000 büyütmede SEM görüntüsü (b) 10000 büyütmede SEM görüntüsü



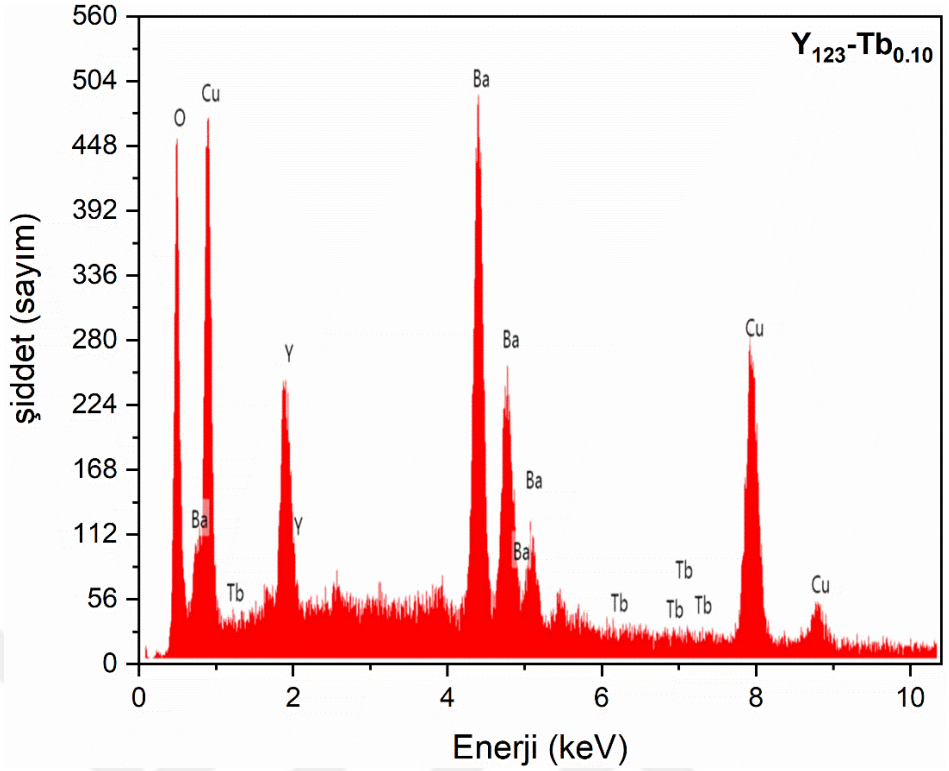
Şekil 6.8 %5 Tb katkılı Y-123 numunesine ait EDS görüntüsü

Tablo 6.4 %5 Tb katkılı Y-123 numunesinin EDS sonuçları

Element	***Ağırlık %***	***Atomik %***	***Net şiddet***
O	14,63	50,17	131,62
Y	8,92	5,51	79,46
Ba	45,75	18,27	275,69
Tb	0,87	0,30	4,00
Cu	29,82	25,75	177,41



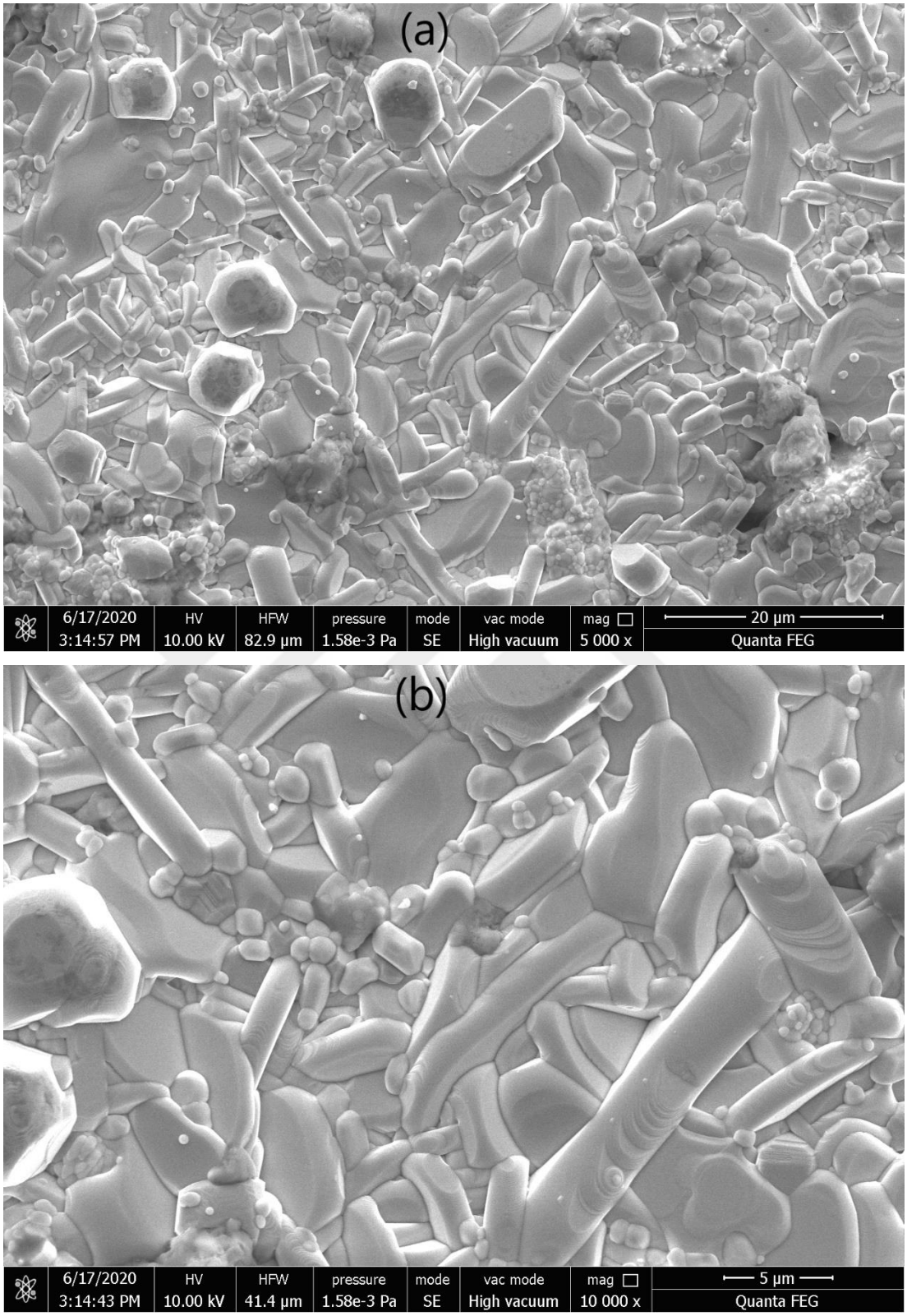
Şekil 6.9 %10 Tb katkılı Y-123 numunesine ait (a) 5000 büyütmede SEM görüntüsü (b) 10000 büyütmede SEM görüntüsü



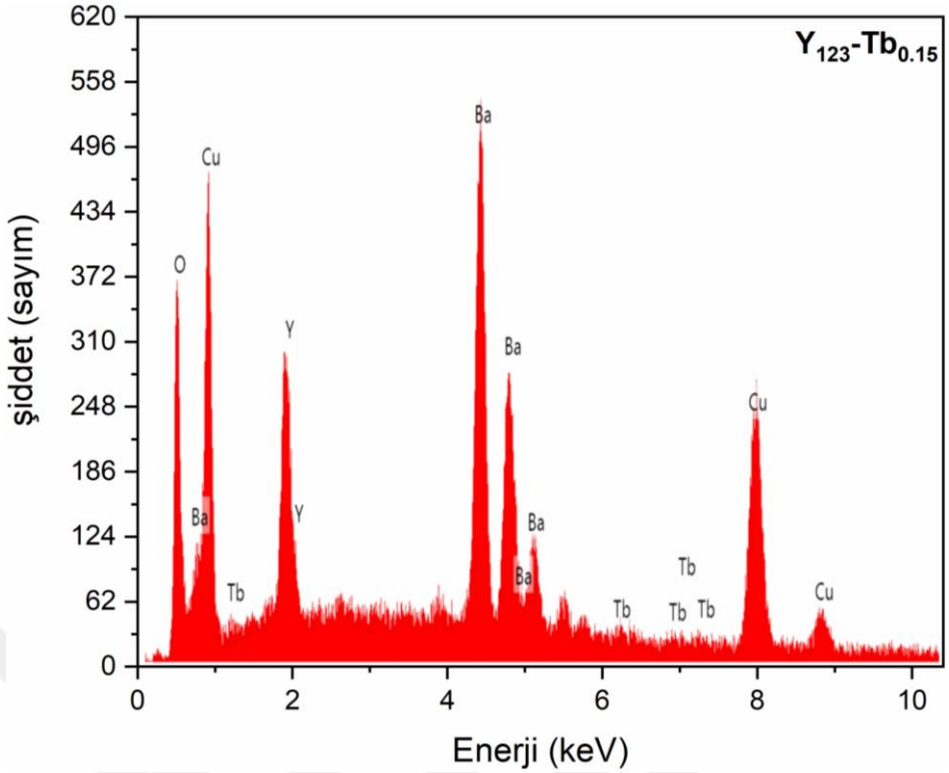
Şekil 6.10 %10 Tb katkılı Y-123 numunesine ait EDS görüntüsü

Tablo 6.5 %10 Tb katkılı Y-123 numunesinin EDS sonuçları

Element	*Ağırlık %*	*Atomik %*	*Net şiddet*
O	14,63	49,68	132,73
Y	8,48	5,18	75,68
Ba	43,68	17,28	264,4
Tb	1,03	0,35	4,77
Cu	32,17	27,51	192,21



Şekil 6.11 %15 Tb katkılı Y-123 numunesine ait (a) 5000 büyütmede SEM görüntüsü (b) 10000 büyütmede SEM görüntüsü (c) EDS görüntüsü



Şekil 6.12 %15 Tb katkılı Y-123 numunesine ait EDS görüntüsü

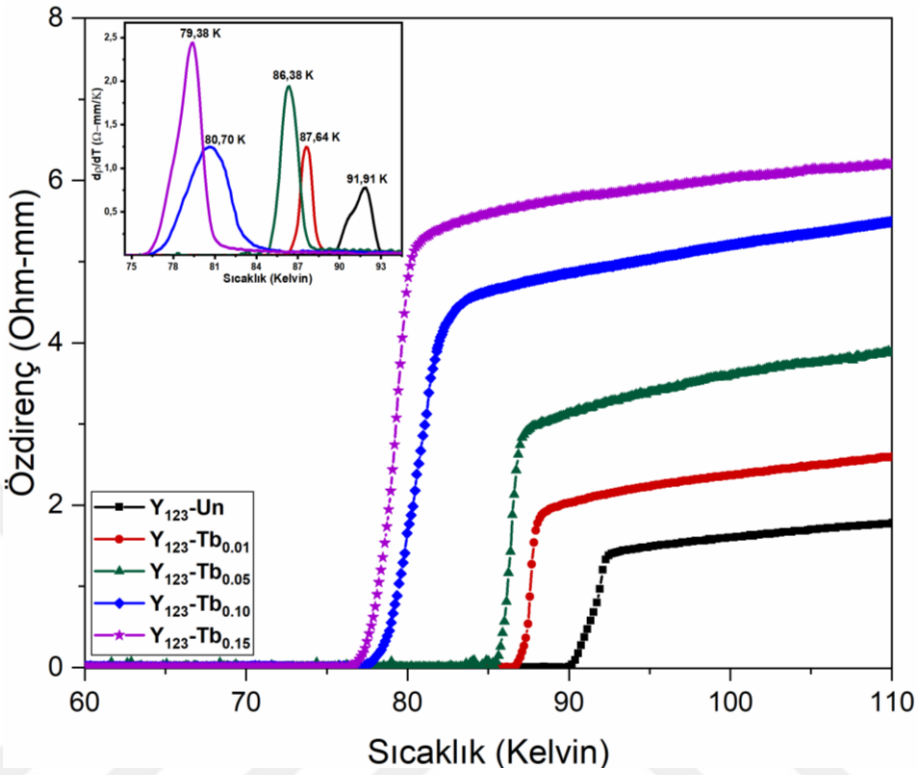
Tablo 6.6 %15 Tb katkılı Y-123 numunesinin EDS sonuçları

Element	*Ağırlık %*	*Atomik %*	*Net şiddet*
O	12,27	45,34	109,99
Y	10,28	6,83	94,84
Ba	46,12	19,85	290,18
Tb	2,11	0,79	10,08
Cu	29,22	27,19	182,16

6.1.3 Elektriksel Özdirenç Analizi

Bir süperiletken malzeme için sıcaklığa bağlı olarak değişen elektriksel özdirenç ölçümleri, malzemelerin düşük sıcaklıklardaki davranışı yani süperiletken özellik göstermeye başladığı kritik sıcaklık değeri (T_c) hakkında bize bilgi vermektedir. Ayrıca normal fazdan süperiletken faza geçiş aralığı yani sıcaklık gradiyenti de ($\Delta T=T_c^{offset}-T_c^{onset}$) ρ-T grafiğinden yararlanarak belirlenebilmektedir. Tb katkılı Y-

123 numunelerinin elektriksel özdirenç grafiği standart dört nokta kontak yöntemi kullanılarak elde edilmiştir (Şekil 6.13).



Şekil 6.13 Tb katkılı Y-123numunelerinin özdirenç-sıcaklık grafiği

Sonuçlara göre, yer değiştirme mekanizmasının hem offset hem de onset kritik geçiş sıcaklıklarını ciddi şekilde etkilediği söylenebilir. Bu bakımdan katkısız numune en yüksek T_c^{offset} (92,65 K) ve T_c^{onset} (90,00 K) değerlerine sahiptir. Y-123 kristal örgüsünde Tb/Y yer değiştirmesi durumunda hem onset hem de offset kritik sıcaklıklarının, Y bölgelerinde +3 değerlikli Tb iyonlarının artmasıyla birlikte düzenli olarak düştüğü sonucu çıkarılabilir. Buna bağlı olarak, Y_{123}-$Tb_{0,15}$ örneği için bu değerlerin sırasıyla 81,39 K ve 76,77 K'e düştüğü görülmektedir. Bu duruma göre süperiletken yapıdaki katkı iyonlarının varlığının, sadece mikro alan kümelerindeki spin dalgalanmalarını etkileyen e-p ve e-e etkileşimi (bipolaron oluşumu) arasındaki eşleştirme mekanizmasını değil, aynı zamanda Y-123 kristal sistemindeki tanecikler arası ve tanecik içi bölgelerin süperiletken faza geçişini de önemli ölçüde azalttığı açıktır.

Şekil 6.13 iç grafikte özdirencin sıcaklığa bağlı grafiğinin T_c^{offset} ve T_c^{onset} aralığı yani süperiletkenliğe geçiş bölgesindeki eğriden özdirencin sıcaklığa göre türevi verilmiştir. Türev grafiğinin pik noktası ortalama kritik sıcaklık değerini verirken pik genişliğinden de süperiletkenliğe geçiş aralığı (ΔT) görülebilir.

Çift pikin görülmediği ve geçiş aralığının dar olduğu Tb katkılı Y-123 numuneleri için en 0,05 katkı oranından sonra kritik sıcaklıkta daha belirgin bir düşüş olduğu, 0,10 Tb katkılı numune için en geniş ΔT geçiş aralığı ve düzensiz pik yapısına rastlanmıştır. Şekil 6.1 de verilen XRD grafiğindeki %10'luk Tb katkısı için (103) pik şiddetinin (013) pikine yaklaşması ve her iki pik şiddetinin de diğer katkılı numunelere ve katkısız numuneye oranla daha düşük olması da bu sonucu destekler niteliktedir. Grafikte 0,10 katkılı numune için oda sıcaklığı özdirençlerindeki artışın belirgin hale geldiği ve katkı oranındaki artışla da düzenli olarak yükseldiği görülmektedir. Bu durum kristal yapıdaki düzensizliğin artışı ve ortorombik simetrinin bozulmaya başlaması olarak yorumlanabilir.

Tablo 6.7 Tb katkılı Y-123 numunelerinin ρ-T ölçümüne ait değerler

	Kritik Sıcaklık (K)		ΔT_c ***(K)***
Numune	T_c^{onset}	T_c^{offset}	T_c^{onset}-T_c^{offset}
Y_{123}-***Un***	92,65	90,00	2,65
Y_{123}-$Tb_{0,01}$	90,27	86,89	3,38
Y_{123}-$Tb_{0,05}$	88,30	85,25	3,05
Y_{123}-$Tb_{0,10}$	83,48	77,40	6,08
Y_{123}-$Tb_{0,15}$	81,39	76,77	4,62

Tablo 6.7'de Tb katkılı Y-123 numunelerinin ΔT_c değerlerinin artan katkı oranı ile büyüdüğü görülmektedir. ΔT_c'nin genişliği, hazırlanan süperiletken numunelerin kalitesini gösterir. Tabloya göre, ΔT_c parametresinin değerlerinin, 2 K'den 6 K'e doğru arttığı görülmüştür. Genel olarak Tb katkılı Y-123 seramik numunelerinin hepsinde bu aralık dar olduğundan, numunelerdeki safsızlığın düşük ve yer değiştirme mekanizmasının da iyi işlemiş olduğunu söylemek yanlış olmaz. Bu sonuçla birlikte

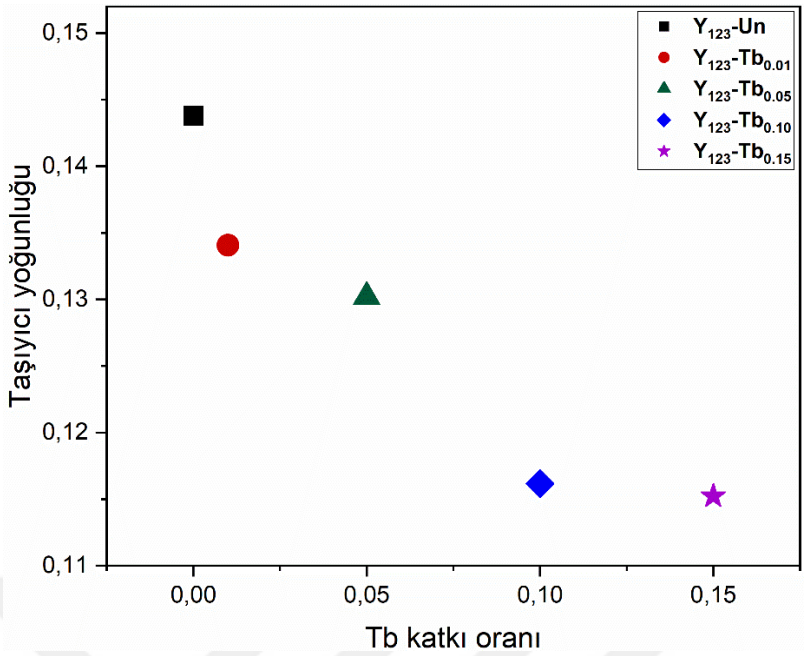
kristal yapıya giren Tb atomlarının ortorombik yapıyı bozmadığı sonucu desteklenmiş olur.

Aynı zamanda, Tb/Y arası kısmen yer değiştirmenin olduğu Y-123 seramik numunelerinin oda sıcaklığı direnç değerleri katkısız numune ile karşılaştırıldığında, katkılı numunelerin oda sıcaklığında direnç değerlerinin, mikroskobik yapısal problemlerdeki artış ve düzlem içi Cu-O_2 katmanlarının σ bağlanma önleyici hareketli yük taşıyıcı yoğunluğunun azalması nedeniyle saf olandan daha büyük olduğu açıktır (Yamauchi ve Karppinen, 2000). Normal durum direnci, komşu tanecikler arasındaki gözeneklilik, sınır saçılması ve tanecikler arası etkileşimler gibi bazı sorunların varlığından da etkilenir. Elektriksel direncin sıcaklığa bağlı grafiğindeki doğrusallık, uygun oksijen konsantrasyonları içinde numune hazırlanmasından kaynaklanmaktadır (Bibekananda vd., 2019). Ayrıca, YBCO seramik bileşiklerinin numunedeki oksijen içeriği seviyesi ile ilgili süperiletken özellikleri, düzlem içi CuO_2 katmanlarındaki oksijen diziliminden ve oksijen boşluklarından etkilenir.

Sonuç olarak, elektriksel direnç ölçümlerine göre Tb katkılı Y-123 numunelerinin tümü süperiletken özellik göstermektedir. Artan katkı oranı ile birlikte malzemenin kritik sıcaklık değeri, oda sıcaklığı direnci, süperiletkenliğe geçiş aralığı artan katkı oranıyla doğru orantılı olarak azalmıştır (Şekil 6.13, Tablo 6.7).

6.1.4 Taşıyıcı Yoğunluğu Analizi

Katkılama miktarının taşıyıcı konsantrasyonları üzerindeki etkisi Şekil 6.14'de verilmiştir. Y-123 seramik bileşiği için T_c^{max} değeri 92 K'dir ve ilgili T_c^{offset} değerleri Tablo 6.7'den alınmıştır. Tablo 6.8'de verilen taşıyıcı yoğunluğu hesaplamalarına ait sonuçlara göre, düzlem içi CuO_2 katmanlarındaki mobil hol taşıyıcı konsantrasyonu (P), katkılama miktarına bağlı olarak parabolik şekilde değişmektedir. Ayrıca, Tb katkı miktarının artmasıyla birlikte P'nin değerinin önemli ölçüde azaldığı görülmektedir. Buna göre, saf numune için maksimum P değeri 0,144 iken, minimum değer %15 Tb katkısı için 0,115 olduğu gözlenmiştir.



Şekil 6.14 Y-123 numunelerinin taşıyıcı yoğunluğunun Tb katkı oranına bağlı değişimi

Tablo 6.8 Tb katkılı Y-123numunelerinin taşıyıcı yoğunluğu değerleri

Numune	***Yük Taşıyıcı Yoğunluğu (p)***
Y_{123}-Un	0,144
Y_{123}-$Tb_{0,01}$	0,134
Y_{123}-$Tb_{0,05}$	0,130
Y_{123}-$Tb_{0,10}$	0,116
Y_{123}-$Tb_{0,15}$	0,115

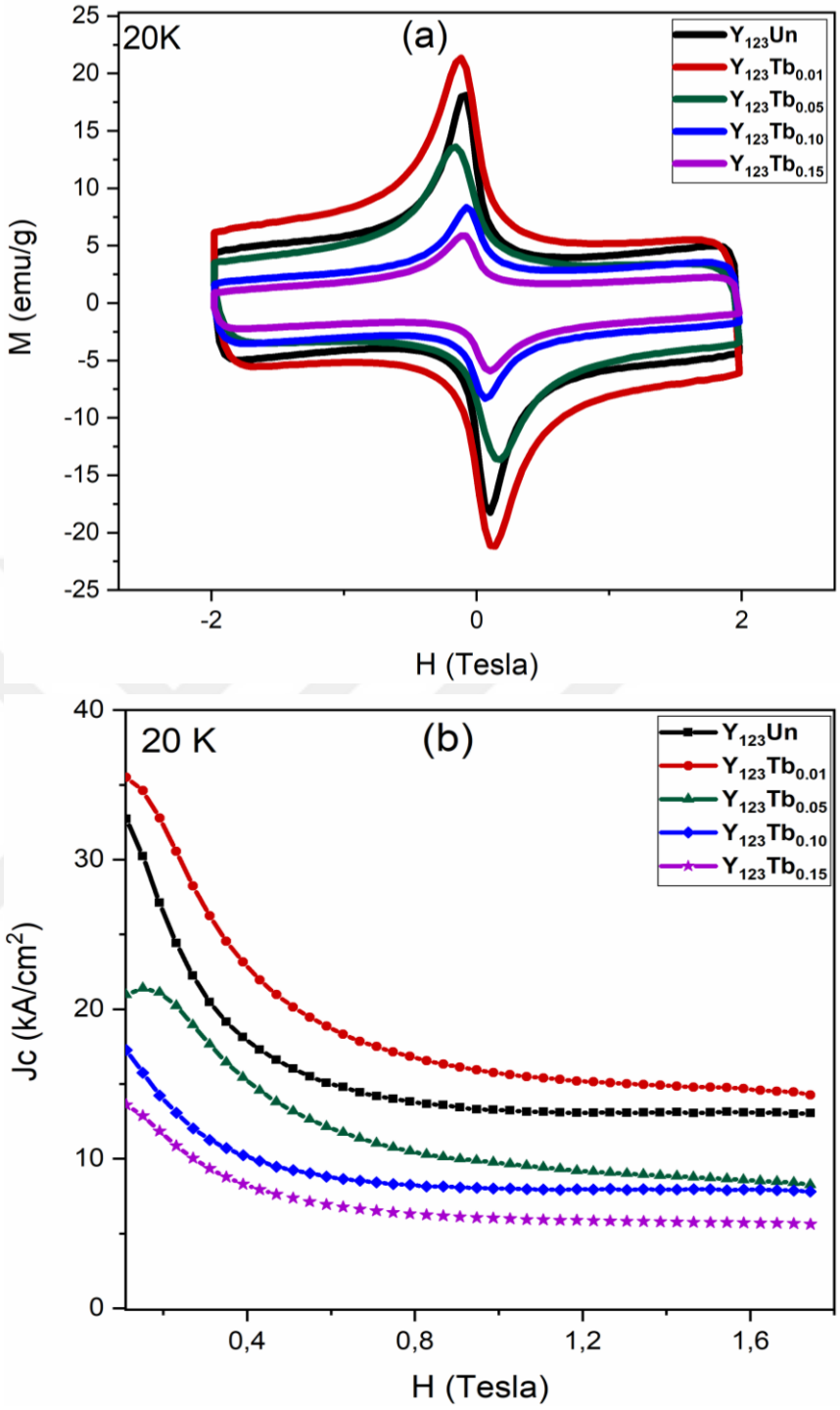
Ayrıca, katkı ile birlikte P değerindeki düşüşün, bitişik süperiletken tabakalar arasındaki zayıf etkileşim problemlerindeki artıştan ve mikroskobik yapısal fayların oluşumundan kaynaklanması ve süperiletken taneciklerin yapıdaki tanecik sınırlarının bağlantılarının zayıflamasına ve taşıyıcı yoğunluğunda değişime yol açması beklenmektedir. Sonuç olarak, temel elektriksel ve süperiletken özelliklerdeki baskılanma, Tb/Y'un kısmi yer değiştirmelerinin bazı olumsuz etkilerinden kaynaklanmaktadır.

6.1.5 Manyetik Özelliklerin Analizi

Katkısız ve Tb katkılı örneklerin DC manyetizasyon grafikleri Şekil 6.15 (a)'da verilmiştir. Histerezis eğrilerini elde etmek için yapılan manyetizasyon ölçümleri -2 T'dan +2 T'ya değişen manyetik alanlarda ve 20 K sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Histerezis eğrileri, uygulanan manyetik alana bağlı olarak malzemedeki mıknatıslanmanın pozitif yönde sıfırdan maksimuma ve daha sonra ters yönde sıfırdan maksimuma değişimini göstermektedir. Kritik akım yoğunluğunun manyetik alan bağımlılığı ve çivileme kuvvetini bulmak için gereken veriler ise, histerezis eğrisinin genişliği, alanı ve biçimi ve numune boyutları kullanılarak elde edilmiştir. Tb katkılı Y-123 numunelerinin mıknatıslanma davranışı, matrise Tb katkı iyonlarının girmesi nedeniyle katkı miktarının artışından olumsuz etkilenmiştir ve bu nedenle mıknatıslanma döngülerinin genişlikleri genel olarak katkı oranı arttıkça azalmıştır (%1 Tb katkılı numune hariç).

Yüksek kritik akım yoğunluğu, Y-123 gibi bakır tabanlı süperiletkenlerin uygulama alanları için en önemli kriterlerden biridir. Dolayısıyla II. tip süperiletkenlerde, uygulanan alan H_{c1} değerini aştığında numuneye kuantize akılar şeklinde nüfuz eden akı çizgilerini sabitleyerek (çivileme merkezleri yardımıyla) kritik akım yoğunluğunu artırmak mümkündür (Abd El-Aziz vd., 2019; Öztürk vd., 2019).

Bu çalışmada kritik akım yoğunluğunun (J_c) mıknatıslanma döngüsünün genişliğine bağlı değişimini değerlendirmek için Bean'in kritik durum modeli (Bean, 1962), kullanılmıştır. Manyetizasyon ölçümleri, uygulanan manyetik alana dik olarak yerleştirilmiş, a x b düzlem yüzeyine sahip c kalınlıklı dikdörtgen prizma numuneler üzerinden alınmıştır. Şekil 6.15 (b)'de 20 K'de katkısız ve Tb katkılı Y-123 numunelerinin kritik akım yoğunluğunun manyetik alana bağlı değişimi gösterilmiştir.



Şekil 6.15 Tb katkılı Y-123 numunelerinin 20 K'de (a) manyetizasyon- manyetik alan grafiği (b) kritik akım yoğunluğu-manyetik alan grafiği

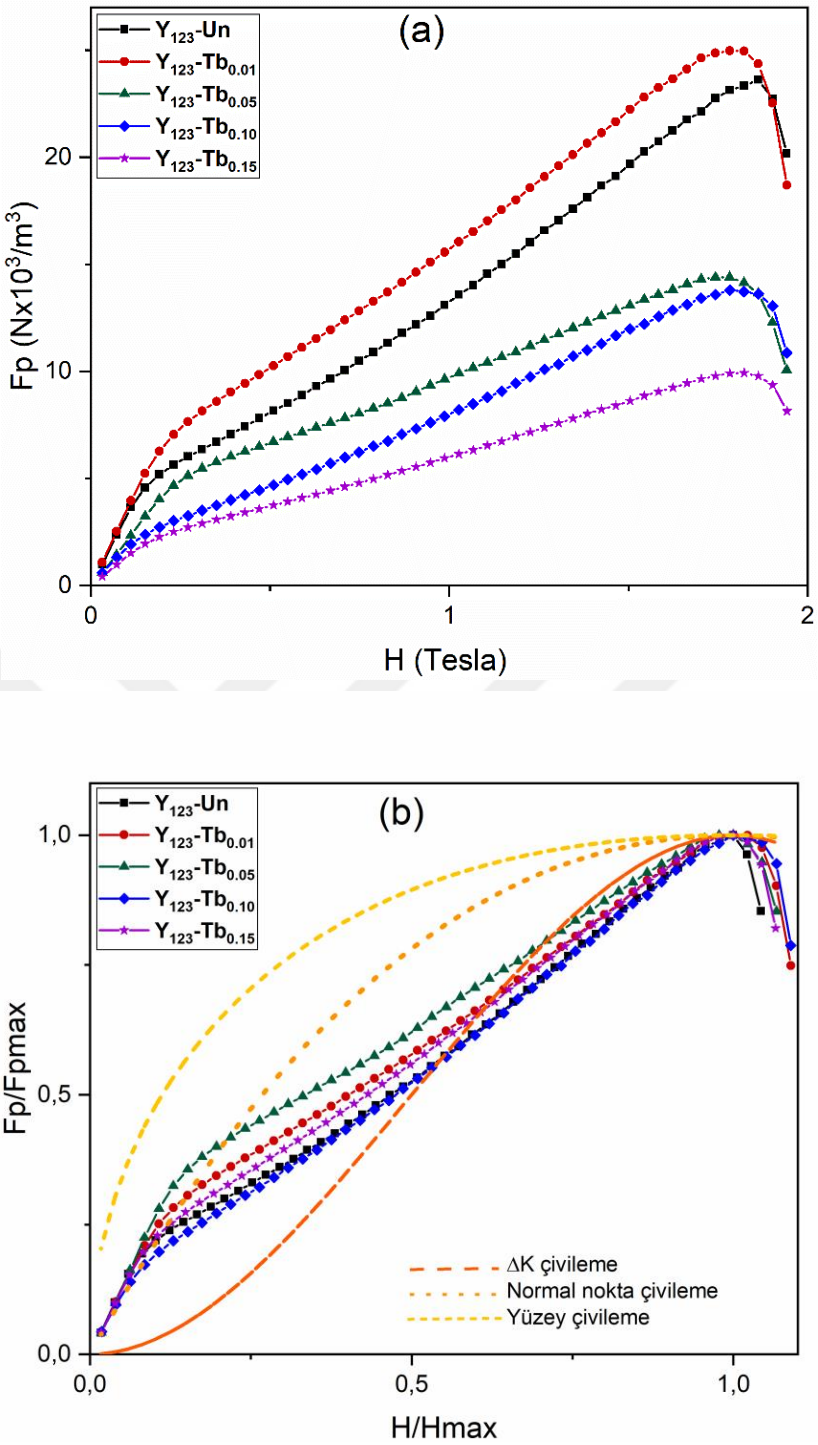
Histerezis döngüsünün genişliği, kritik akım yoğunluğu ile doğrudan ilişkilidir. Sonuçlar, YBCO matrisindeki homojen Tb/Y kısmi yer değiştirme mekanizmasının, 0,01 mol Tb katkılı numune hariç tüm seramik numunelerin kritik akım yoğunluğu değerlerinde kısmi bir düşüşe neden olduğunu açıkça göstermektedir. Tb katkılı Y-123 numuneleri için artan katkıya bağlı olarak J_c'deki azalma eğilimi, birçok etkene

bağlıdır. Akı sabitleme enerjisi, akı sabitleme özelliği, tanecik sınır bölgesi boyunca CuO_2 ara katman bağlantı dayanımlarındaki önemli dalgalanmaların Josephson akımlarında meydana getirdiği değişim, katkı miktarı ve türü en önemli faktörlerdir. (Slimani vd., 2018).

Şekil 6.16 (a)'da Y-123 Tb katkılı malzemenin akı çivileme merkezlerinin yani çivileme kuvveti yoğunluğunun uygulanan manyetik alana göre değişimi incelendiğinde katkı miktarının artması ile azaldığı görülmektedir. Yalnızca %1'lik Tb katkısı malzeme çivileme kuvveti değeri katkısız numuneye göre yüksektir. Bu sonuç %1'lik Tb katkısının malzemede çivileme merkezleri oluşturmaya yardımcı olduğu ve malzemenin kritik akım yoğunluğu değerini de artırdığı söylenebilir.

Kristal yapıda oluşan çivileme merkezlerinin yapısı, CuO_2 katmanlarındaki oksijen eksiklikleri, zayıf bağlantı problemleri ve safsızlıklardan etkilenmiştir (Mozaffari ve Akhavan, 2008). Tanecik büyüklüğü azaldıkça, tanecik sınırlarının sayısı orantılı olarak artmıştır. Dolayısıyla tanecikler arası bölgelerdeki yüksek düzeyde malzeme birikimi, akı çivileme merkezlerinin ve tanecikler arası bağların sayısını önemli ölçüde azaltmıştır.

Gelişmiş çivileme mekanizmaları geliştirebilmek için çivileme kuvveti ile ilgili teorik modellemelerden yararlanarak daha detaylı bir analiz yapmak mümkün olmaktadır (Çakır vd., 2014; Higuchi vd., 1999). Şekil 6.16 (b)'de normalize edilmiş çivileme kuvveti değerlerinin manyetik alana bağlı değişimi ve 3 farklı teorik modelleme aynı grafik üzerinde gösterilmiştir. Grafikteki deneysel sonuçların ΔK çivileme mekanizmasıyla daha uyumlu olduğu görülmektedir. Düşük manyetik alan değerlerinde normal nokta çivileme mekanizmasının etkileri de görülmektedir. Grafik incelendiğinde normalize alan (H) 0,6 değerini geçtikten sonra deneysel eğrilerle $\Delta\kappa$ çivileme türüne ait teorik eğri örtüşmüştür. Buna göre bu bölgede akı sürüklenmesi etkisinin düşük olduğu söylenebilir (Vinokur vd., 1998). Grafikteki pik konumunun bu bölgede olduğu durumlarda teorik çivileme mekanizmalarından etkin olanı, $\Delta\kappa$ türü çivilemedir (Koblischka vd., 2000).



Şekil 6.16 Tb katkılı Y-123 numunelerinin 20K'de (a) Çivileme kuvvetinin manyetik alana bağlı eğişim grafiği (b) Normalize çivileme kuvvetinin normalize manyetik alana bağlı değişim grafiği

Malzemedeki kusurlar ve oksijen boşlukları gibi durumlar Δκ türü bir çivilemeye neden olur (Kim vd., 2003). Sonuçlar değerlendirildiğinde malzeme üretim aşamasındaki oksijenlenmedeki yetersizlikler ve malzeme yapısının homojen olmaması nedeniyle etkili çivileme merkezleri tam olarak oluşmamıştır.

6.1.6 Mekanik Özelliklerin Analizi

Bu çalışmada Tb katkılı Y-123 numunelerinin mekanik özelliklerinin karakterizasyonun yapılmasında daha hassas ölçümler alınabildiği için Vickers mikrosertlik test yöntemi tercih edilmiştir. Vickers Mikrosertlik Ölçme işlemi, malzemeye batırılan 136^0'lik açıya sahip konik çentici uca karşı süperiletken bulk numunelerin gösterdiği direncin ölçülmesiyle gerçekleştirilmiştir.

Çentici ucun seramik bulk malzemede farklı yükler için oluşturduğu izlerin köşegen uzunluklarının ölçümünden elde edilen Vickers mikrosertlik değeri (H_V) uygulanan yükün malzemede açtığı izin yüzey alanına bölünmesiyle elde edilmiştir (Tablo 6.9).

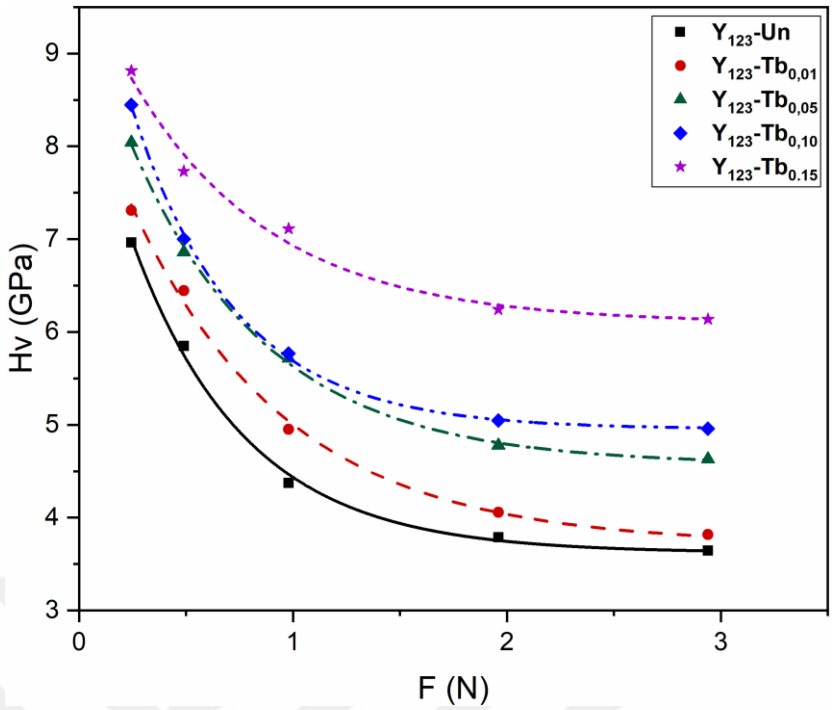
Üretilen katkısız ve Tb katkılı Y-123 numuneleri için elde edilen mikrosertlik değerlerinin uygulanan yüke bağlı değişimini gösteren grafik Şekil 6.18'de verilmiştir.

Grafikte (Şekil 6.17) Tb katkı oranının artışı ile birlikte sertlik değerlerinin de arttığı görülmektedir. Sertlik değeri en küçük olan numune katkısız numunedir. Ayrıca katkısız ve Tb katkılı tüm numunelerde uygulanan yük arttıkça sertlik değerlerinin azaldığı ISE etkisi izlenmektedir.

Malzemelerin mekanik karakterizasyonunda sertlik kadar önemli olan esneklik modülü (E), akma dayanımı (Y), kırılganlık (B_i), ve kırılma dayanımı (K_{IC}) gibi parametreler de hesaplanmış, katkısız ve Tb katkılı Y-123 numuneleri için bu parametrelerin değerleri Tablo 6.9'da verilmiştir. Tablodan yararlanarak sertlikle doğrudan ilişkili olan yüke bağlı E, Y, K_{IC} ve B_i değerlerinin uygulanan test yükü değerinin artmasıyla bağlı olarak azaldığını söyleyebiliriz. Aynı zamanda bu numuneler için katkı oranı arttıkça E, Y, K_{IC} ve B_i değerleri de artmıştır.

Tablo 6.9 Tb katkılı Y-123 numunelerine ait H_v, E, Y, K_{IC} ve B_i değerleri

Numune	*F (N)*	*d (µm)*	*H_V (GPa)*	*E (GPa)*	*Y (GPa)*	*K_{IC} x10^{-2} (Pa/m$^{1/2}$)*	*B_i x10^{-2} (m$^{1/2}$)*
Y_{123}-Un	0,245	8,08	6,964	570,738	2,321	472,155	1,475
	0,49	12,47	5,848	479,230	1,949	432,651	1,352
	0,98	20,38	4,374	358,494	1,458	374,203	1,169
	1,96	30,97	3,789	310,559	1,263	348,288	1,088
	2,94	38,68	3,643	298,587	1,214	341,508	1,067
Y_{123}-$Tb_{0,01}$	0,245	7,88	7,309	599,023	2,436	507,641	1,440
	0,49	11,87	6,445	528,228	2,148	476,701	1,352
	0,98	19,16	4,951	405,731	1,650	417,786	1,185
	1,96	29,94	4,056	332,364	1,352	378,131	1,073
	2,94	37,78	3,819	312,965	1,273	366,930	1,041
Y_{123}-$Tb_{0,05}$	0,245	7,52	8,040	658,918	2,680	506,670	1,587
	0,49	11,51	6,862	562,348	2,287	468,071	1,466
	0,98	17,83	5,716	468,484	1,905	427,225	1,338
	1,96	27,58	4,778	391,556	1,593	390,577	1,223
	2,94	34,32	4,630	379,446	1,543	384,490	1,204
Y_{123}-$Tb_{0,10}$	0,245	7,33	8,446	692,167	2,815	503,872	1,676
	0,49	11,39	7,001	573,758	2,334	458,753	1,526
	0,98	17,75	5,770	472,834	1,923	416,456	1,385
	1,96	26,83	5,048	413,699	1,683	389,544	1,296
	2,94	33,17	4,957	406,217	1,652	386,006	1,284
Y_{123}-$Tb_{0,15}$	0,245	7,18	8,813	722,251	2,938	461,276	1,911
	0,49	10,84	7,730	633,502	2,577	432,007	1,789
	0,98	15,99	7,111	582,797	2,370	414,357	1,716
	1,96	24,13	6,242	511,536	2,081	388,199	1,608
	2,94	29,81	6,137	502,968	2,046	384,934	1,594

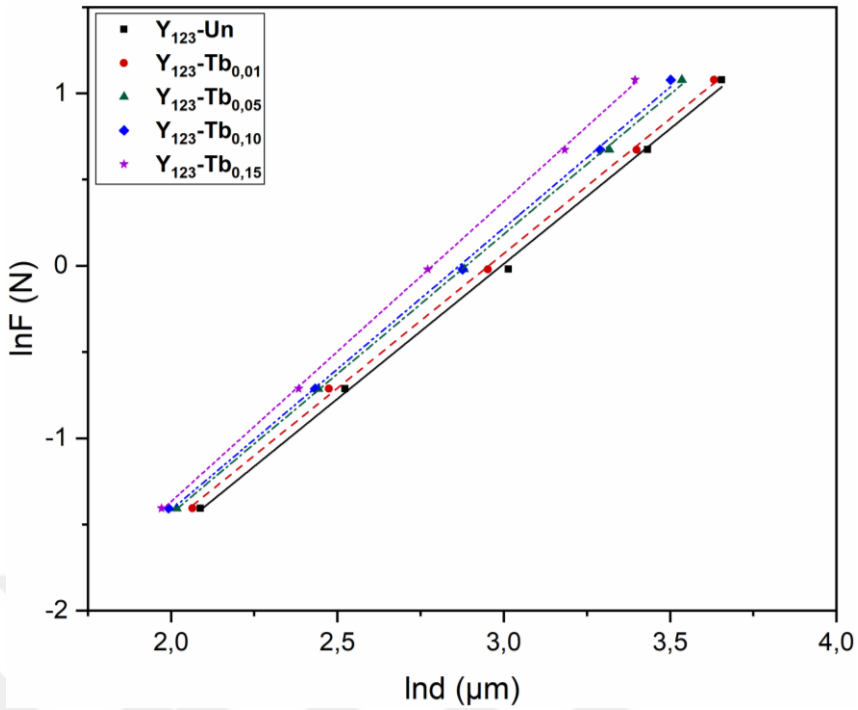


Şekil 6.17 Tb katkılı Y-123 numunelerine ait mikrosertlik grafiği

6.1.6.1 Modellemeler

Tb katkılı Y-123 malzemelerinin mikrosertlik değerlerine ait verilerden yararlanarak, bazı modellemeler yardımıyla malzemelerin ISE davranışlarına ait daha detaylı analizler yapılmıştır (Aşıkuzun, 2016; Koralay vd., 2013).

Meyer Yasası: Malzemelerin ISE yada RISE davranışlarını uygulanan yüke bağlı olarak açıklamak için önerilen sertlik analiz yöntemlerinden birisidir. Şekil 6.18'daki Tb katkılı Y-123 numunelerine ait lnF'nin lnd'ye bağlı değişim grafiğinin eğiminden Meyer indisi (n) değerleri ve grafiğin düşey ekseni kestiği noktalardan da sertlik sabiti (lnA) değerleri bulunmuştur. Şekil 6.18'dan lineer regresyon analizi ile elde edilen değerler Tablo 6.10'da gösterilmiştir. Üretilen tüm numunelerin Meyer indisi değerleri 2'den küçüktür. Bu durum malzemenin ISE davranışı gösterdiği sonucunu desteklemektedir. Ayrıca n değeri 1 ile 1,6 arasında olan katkısız ve %1 katkılı numune sert kabul edilirken, katkı oranı %5 ve daha fazla olan numunelerin n değeri 1,6'dan büyük olduğu için bu numuneler yumuşak kabul edilebilirler.



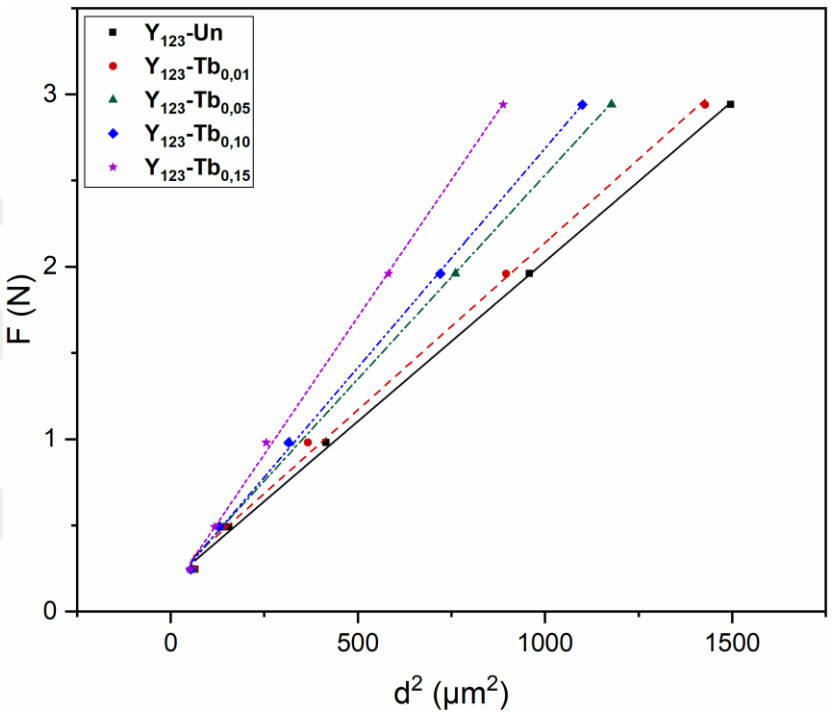
Şekil 6.18 Tb katkılı Y-123 numunelerine ait lnF-lnd grafiği

Tablo 6.10 Tb katkılı Y-123 numunelerine ait n ve A değerleri

Numune	***Meyer***	
	n	***lnA (GPa)***
Y_{123}-Un	1,566	-4,687
Y_{123}-$Tb_{0,01}$	1,563	-4,618
Y_{123}-$Tb_{0,05}$	1,622	-4,682
Y_{123}-$Tb_{0,10}$	1,635	-4,686
Y_{123}-$Tb_{0,15}$	1,740	-4,848

Hays-Kendall (HK) yaklaşımı: Hays-Kendall yaklaşımı, her malzeme için kalıcı bir deformasyon oluşturabilecek bir minimum yük değerini (W_{HK}), belirli bir numune için HK yaklaşımı ile hesaplanan yükten bağımsız sertlik sabitini de A_{HK} olarak tanımlamaktadır. Tb katkılı Y-123 numunelerine ait W_{HK} ve A_{HK} değerleri Şekil 6.19'da verilen F'nin d^2'ye bağlı değişim grafiğinden bulunmuştur. Grafiğin eğiminden hesaplanan A_{HK} değerleri, grafiğin y eksenini kestiği noktadan bulunan W_{HK} değerleri ve HK yaklaşımına göre hesaplanan yükten bağımsız mikrosertlik değerleri Tablo 6.11'de verilmiştir.

Tablo 6.11'den görüldüğü gibi, W_{HK} değerlerinin tümü pozitiftir. Buna göre uygulanan yük, numunelerde plastik deformasyonun yanı sıra elastik deformasyona da sebep olmuştur. HK yaklaşımı için hesaplanan yükten bağımsız mikrosertlik değerleri ise gerçek sertliğin doyum bölgesi değerlerinden yani yükten bağımsız sertlik bölgesinden oldukça uzaktır. Dolayısıyla HK yaklaşımının malzemelerin mikrosertlik karakterini açıklamak için uygun bir model olmadığı söylenebilir.



Şekil 6.19 Tb katkılı Y-123 numunelerine ait F-d^2 grafiği

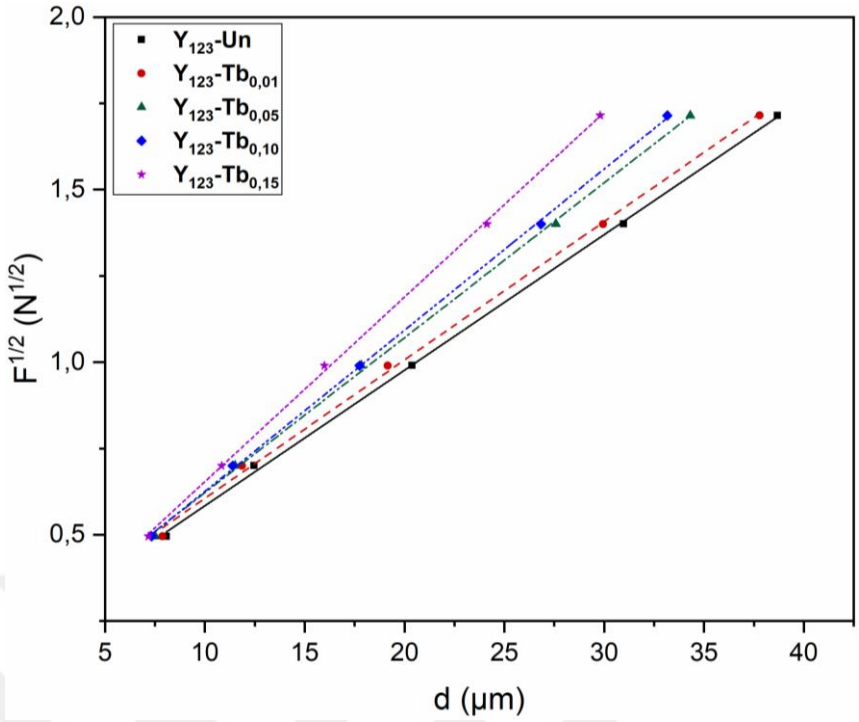
Tablo 6.11 Tb katkılı Y-123 numunelerine ait A_{HK} ve W_{HK} değerleri

Numune	***HK modeli***			
	$A_{HK}x10^{-2}$ ***(GPa)***	$W_{HK}x10^{-2}$ ***(N)***	H_V ***(GPa)***	H_{HK} ***(GPa)***
Y_{123}***-Un***	0,186	17,544	4,374-3,643	3,442
Y_{123}***-Tb***$_{0,01}$	0,194	20,051	4,951-3,819	3,596
Y_{123}***-Tb***$_{0,05}$	0,237	16,631	5,716-4,630	4,386
Y_{123}***-Tb***$_{0,10}$	0,254	14,405	5,770-4,957	4,715
Y_{123}***-Tb***$_{0,15}$	0,319	11,527	7,111-6,137	5,908

Elastik/plastik deformasyon (EPD) modeli: EPD modeline göre uygulanan yük ve çentik boyutu arasındaki ilişki, Şekil 6.20'de verilen $F^{1/2}$'nin d'ye bağlı değişim grafiğinde gösterilmiştir. Bu grafikten yararlanarak $A_{EPD}^{1/2}$ ve d_0 değerleri hesaplanmıştır. $A_{EPD}^{1/2}$ değerleri grafiğin eğiminden yaralanarak, d_0 değerleri ise grafiğin y eksenini kestiği noktadan hesaplanmıştır. Tb katkılı Y-123 numuneleri için hesaplanan A_{EPD}, d_0 ve H_{EPD} değerleri Tablo.6.12 de verilmiştir. Bu tablodan da görüldüğü gibi d_o değerlerinin tüm numuneler için pozitif olduğu ve bu durumda malzemelerde elastik deformasyonun da oluştuğu sonucuna ulaşılabilir. EPD modelinde hesaplanan yükten bağımsız mikrosertlik değerleri (H_{EPD}), Vickers mikrosertlik değerinin doyum bölgesi aralığında olmadığından, EPD modeli bu çalışma için uygun bir model değildir.

Tablo 6.12 Tb katkılı Y-123 numunelerine ait A_{EPD} ve d_0 değerleri

Numune	***EPD modeli***			
	$A_{EPD}x10^{-2}$ ***(GPa)***	d_0x10^{-2} ***(μm)***	H_V ***(GPa)***	H_{EPD} ***(GPa)***
Y_{123}***-Un***	0,154	19,103	4,374-3,643	2,862
Y_{123}***-***$Tb_{0,01}$	0,161	20,469	4,951-3,819	2,982
Y_{123}***-***$Tb_{0,05}$	0,202	17,323	5,716-4,630	3,738
Y_{123}***-***$Tb_{0,10}$	0,218	15,854	5,770-4,957	4,047
Y_{123}***-***$Tb_{0,15}$	0,286	11,886	7,111-6,137	5,308

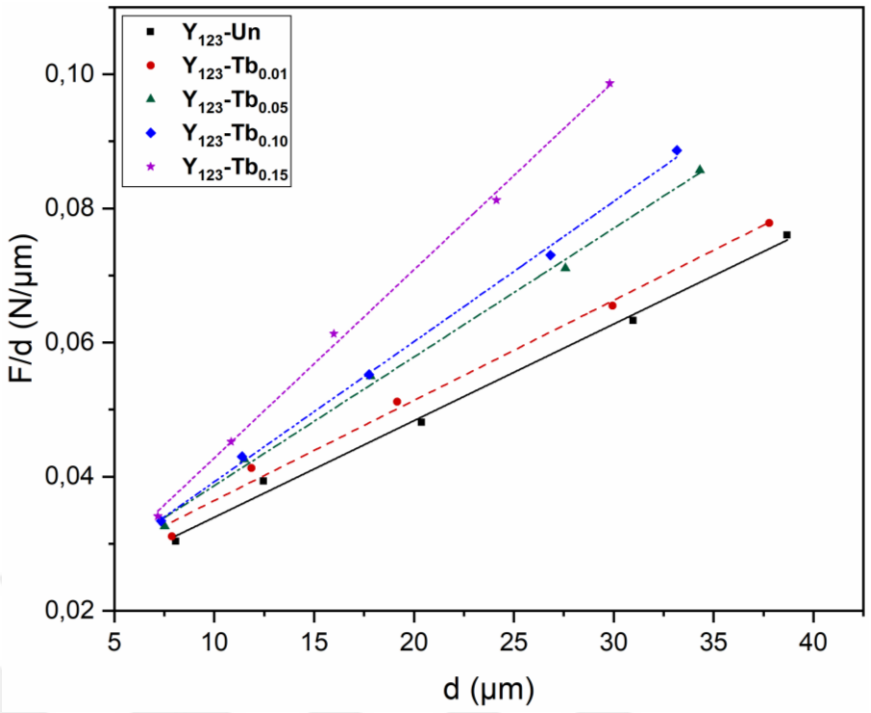


Şekil 6.20 Tb katkılı Y-123 numunelerine ait $F^{1/2}$-d grafiği

Orantılı numune direnci (PSR) modeli: PSR modeli seramik malzemenin ISE/RISE davranışını analiz etmek için kullanılan yöntemlerdendir. PSR modelindeki α sabiti Şekil 6.21'de verilen grafiğin y eksenini kestiği noktadan, β sabiti ise grafiğin eğiminden bulunmuştur. Bu sabitlerden ilki elastik deformasyon ikincisi ise plastik deformasyonla ilgili sabitlerdir.

Tablo 6.13 Tb katkılı Y-123 numunelerine ait α ve β değerleri

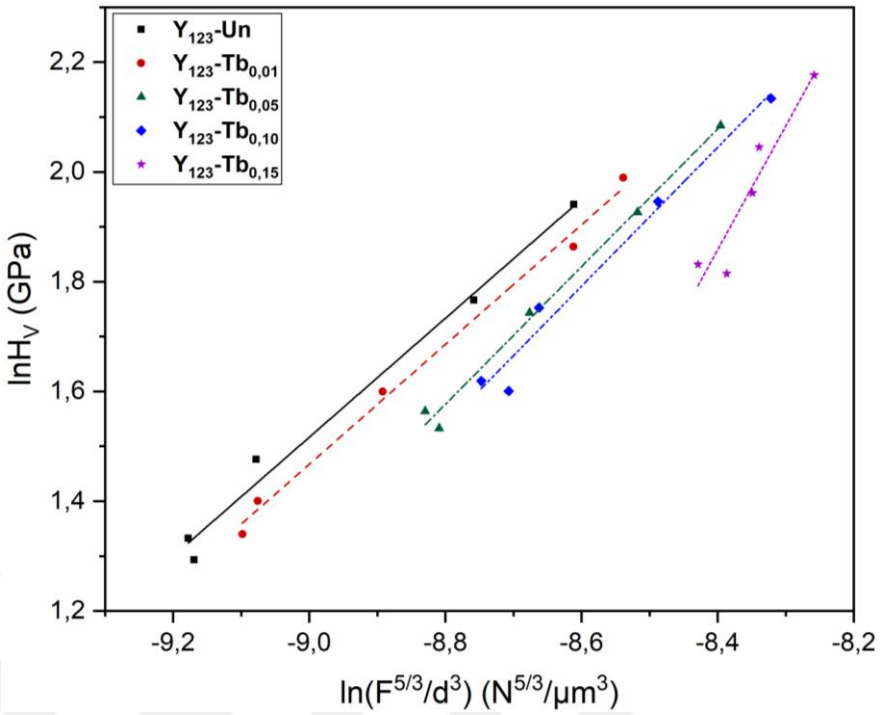
Numune	***PSR modeli***			
	α ***x10^{-2}*** ***(N)***	β***x10^{-2}*** ***(N/μm)***	***H_V*** ***(GPa)***	***H_{PSR} (GPa)***
Y_{123}-Un	1,953	0,144	4,374-3,643	2,672
Y_{123}-$Tb_{0,01}$	2,151	0,149	4,951-3,819	2,769
Y_{123}-$Tb_{0,05}$	1,948	0,192	5,716-4,630	3,558
Y_{123}-$Tb_{0,10}$	1,834	0,209	5,770-4,957	3,876
Y_{123}-$Tb_{0,15}$	1,473	0,281	7,111-6,137	5,205



Şekil 6.21 Tb katkılı Y-123 numunelerine ait F/d-d grafiği

Tablo 6.13'de görüldüğü gibi tüm Tb katkılı Y-123 numunelerinde α pozitiftir. Dolayısıyla malzemelerde plastik deformasyonun yanında elastik deformasyonun da olduğu söylenebilir. Ayrıca PSR modeline göre hesaplanan mikrosertlik değerleri gerçek sertlik doyum bölgesi değerlerinin altındadır ve bu nedenle PSR modeli bu çalışma için uygun bir model değildir.

Çentici kaynaklı kırılma (IIC) modeli: IIC modeline göre K ve m değerleri, Şekil 6.22'de $\ln H_V$ ve $\ln (F^{5/3}/d^3)$ grafiğinden hesaplanan sabitlerdir. m değeri grafiğin eğiminden, lnK ise grafiğin düşey ekseni kestiği noktadan bulunmuştur. Tablo 6.14'de görüldüğü gibi Tb katkılı Y-123 numunelerinin tümünde m>0,6 olduğundan, malzemenin sertlik doğası ISE davranışına karşılık gelmektedir. Ayrıca bu tablodaki Tb katkılı Y-123 numuneleri için hesaplanan Vickers mikrosertlik değerlerinin doyum bölgesi ile IIC modelinin H_{IIC} değerleri karşılaştırıldığında, IIC modelinden elde edilen yükten bağımsız setlik değerlerinin Vickers mikrosertlik değerlerinin doyum bölgesi aralığına denk geldiği görülmektedir. Bu verilere göre, üretilen Tb katkılı Y-123 numunelerinin sertlik değerlerinin yorumlanmasında en uygun modelin IIC modeli olduğu anlaşılmıştır. Yani malzemelerde ISE davranışı görüldüğünden plastik deformasyonun yanında elastik deformasyon da oluştuğu söylenebilir.



Şekil 6.22 Tb katkılı Y-123 numunelerine ait ln H_V- ln $F^{5/3}/d^3$ grafiği

Tablo 6.14 Tb katkılı Y-123 numunelerine ait lnK ve m değerleri

Numune	***IIC modeli***			
	lnK $(N^{(3-5m)/3}/\mu m^{(2-3m)})$	***m***	***H_V*** ***(GPa)***	***H_{IIC}*** ***(GPa)***
Y_{123}-Un	11,271	1,084	4,374-3,643	3,915
Y_{123}-$Tb_{0,01}$	11,291	1,092	4,951-3,819	4,257
Y_{123}-$Tb_{0,05}$	12,613	1,254	5,716-4,630	5,032
Y_{123}-$Tb_{0,10}$	12,676	1,266	5,770-4,957	5,255
Y_{123}-$Tb_{0,15}$	20,813	2,256	7,111-6,137	6,604

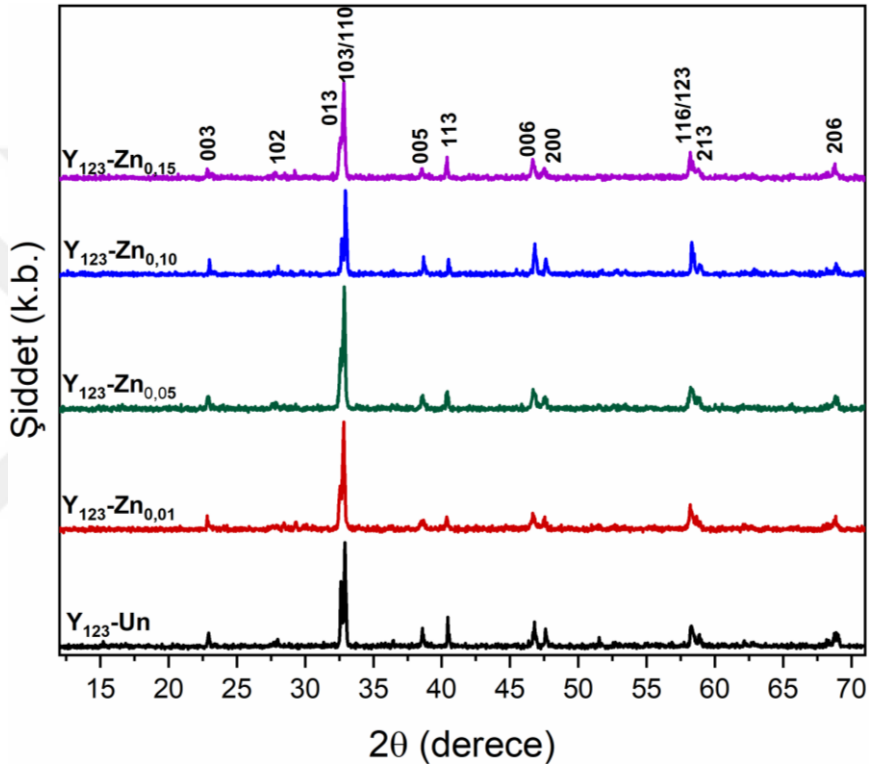
6.2 Zn Katkılı Y-123 Numuneleri

6.2.1 XRD Analizi

$YBa_2Cu_{3-x}(Zn)_xO_{7-\delta}$ formülüne göre hazırlanan ve sol-jel yöntemiyle üretilen katkısız ve Zn katkılı (x=0,01; x=0,05; x=0,10; x=0,15 oranında) numunelere ait deneysel XRD grafikleri ve bazı önemli piklerin miller indisleri Şekil 6.23 de gösterilmiştir. Bu

grafiklerin sonuçlarına göre tanecik büyüklüğü, örgü parametreleri, tanecik dağılımı ve yönelimi gibi kristal yapı ile ilgili olan büyüklüklerin Zn/Cu kısmi yer değiştirmesi sonucu nasıl değiştiği incelenmiştir.

Sol-jel yöntemi ile üretilen numunelerin XRD grafikleri incelendiğinde miller indisleri grafik üzerinde belirtilen yüksek şiddetteki piklerin Y123 fazına ait pikler olduğu görülmektedir.



Şekil 6.23 Zn katkılı Y-123 numunelerinin XRD grafiği

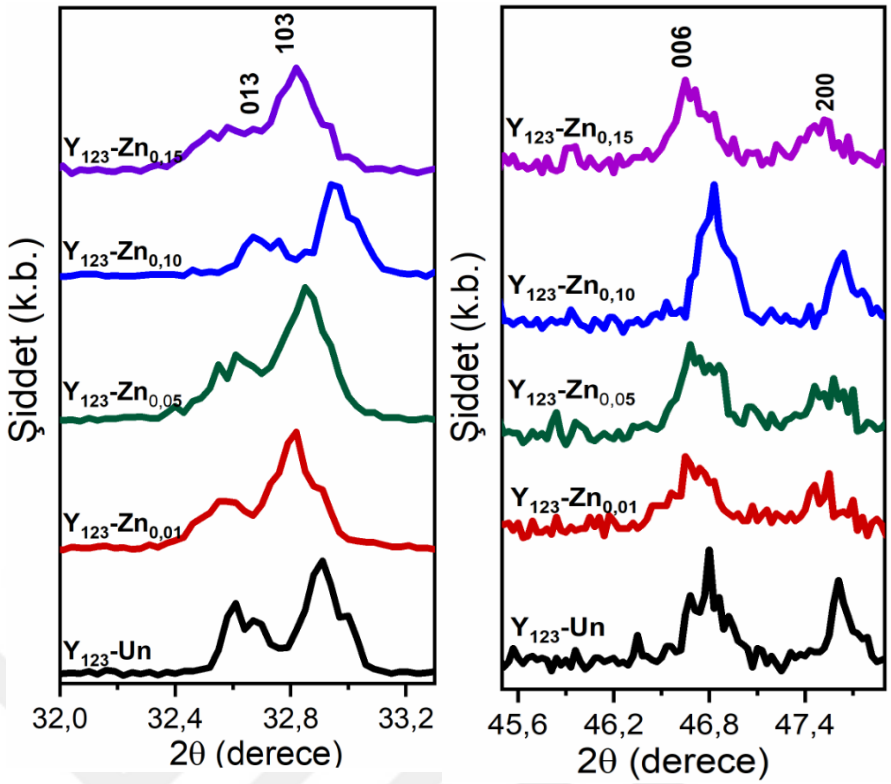
XRD desenlerinde Zn^{+2} iyonunun yarıçapının (0,74Å) yer değiştirdiği Cu^{+2} iyonun iyonik yarıçapına (0,73Å) çok yakın olması, katkılama işleminin sonucunda Zn^{+2} atomlarının yapıya girmesinde önemli rol oynamıştır. Yapıya giren Zn^{+2} atomları pik şiddetlerinde bazı değişikliklere yol açmış olsa da ortorombik yapıyı bozmamıştır. Zn katkılı numunelerin (0,10'luk Zn katkısı hariç) kırınım piklerinde önemli bir değişiklik gözlenmemiştir.

XRD grafiklerinde, Zn safsızlıkları ile ilgili piklerin bulunmamasının bir sonucu olarak, Y-123 kristal sistemindeki Zn iyonu için çözünürlük sınır seviyesine ulaşılmadığı ve Zn iyonlarının Y-123 süperiletken sisteminde Cu ile kısmi yer

değiştirme yaptığı söylenebilir. Ayrıca katkı oranındaki artışla birlikte 0,10 Zn katkısının sağa kayması dışında ana piklerde önemli bir kayma izlenmemiştir. Şekil 6.24'de (013) ve (103) piklerinin birbirinden ayrılmış olması aynı zamanda (006) ve (200) piklerinin de birbirinden ayrı ve (006) pikinin daha yüksek pik şiddetine sahip olması malzemede ortorombik kristal yapının oluştuğu ve yapıda önemli oranda oksijen yetersizliğinin bulunmadığı şeklinde yorumlanabilir.

Tablo 6.15'de verilen Zn katkılı örneklerin örgü parametrelerinde literatüre göre bozulmalar görülmekle birlikte tüm numuneler ortorombik kristal yapıya sahiptir. Bununla birlikte, katkı mekanizması özellikle x = 0,10 katkılı numunenin kristal yapısında bozulmaya neden olmuştur. Tanecik boyutu büyüklüğü de örgü parametreleri ile aynı eğilimi içinde azalmıştır. Zn/Cu'ın kısmi olarak yer değiştirdiği Y-123 örnekleri için minimum tanecik büyüklüğü 28.49 nm'lik değer ile 0,10 Zn katkısına ait iken tersine, Y_{123}-$Zn_{0,01}$ seramik bileşiği için 31,48 nm'lik en büyük tanecik büyüklüğüne sahiptir.

Tablo 6.15'de verilen oksijen konsantrasyonu değerlerine göre katkılama mekanizmasının birim hücredeki oksijen konsantrasyon seviyesini biraz değiştirdiği görülmektedir. Oksijen konsantrasyonunun değişimi, CuO zincirlerinin elektronik durum yoğunluklarının lokalizasyonu nedeniyle ortorombik olandan tetragonal kristal yapıya (O-T geçişi) faz geçişi ile ilgilidir. Elektronik durum yoğunluklarındaki değişim, temel karakteristik özelliklerin kısmi yer değiştirme mekanizması ile bozulduğunu doğrulamaktadır.



Şekil 6.24 Zn katkılı Y-123 numunelerine ait XRD grafiğindeki (013)-(103) ve (006)-(200) pikleri

Tablo 6.15 Zn katkılı Y-123 numunelerinin tanecik boyutu, örgü parametreleri ve ortorombiklik katsayısı değerleri

Numune	*Tanecik boyutu (nm)*	*a (Å)*	*b (Å)*	*c (Å)*	*V ($Å^3$)*	*δ*	*y*
Y_{123}-Un	31,21	3,822	3,885	11,654	173,034	0,814	717,322
Y_{123}-$Zn_{0,01}$	31,48	3,822	3,902	11,668	174,031	1,032	707,995
Y_{123}-$Zn_{0,05}$	30,77	3,822	3,891	11,659	173,377	0,887	713,991
Y_{123}-$Zn_{0,10}$	28,49	3,818	3,876	11,642	172,264	0,759	725,317
Y_{123}-$Zn_{0,15}$	30,98	3,831	3,886	11,677	173,861	0,715	701,999

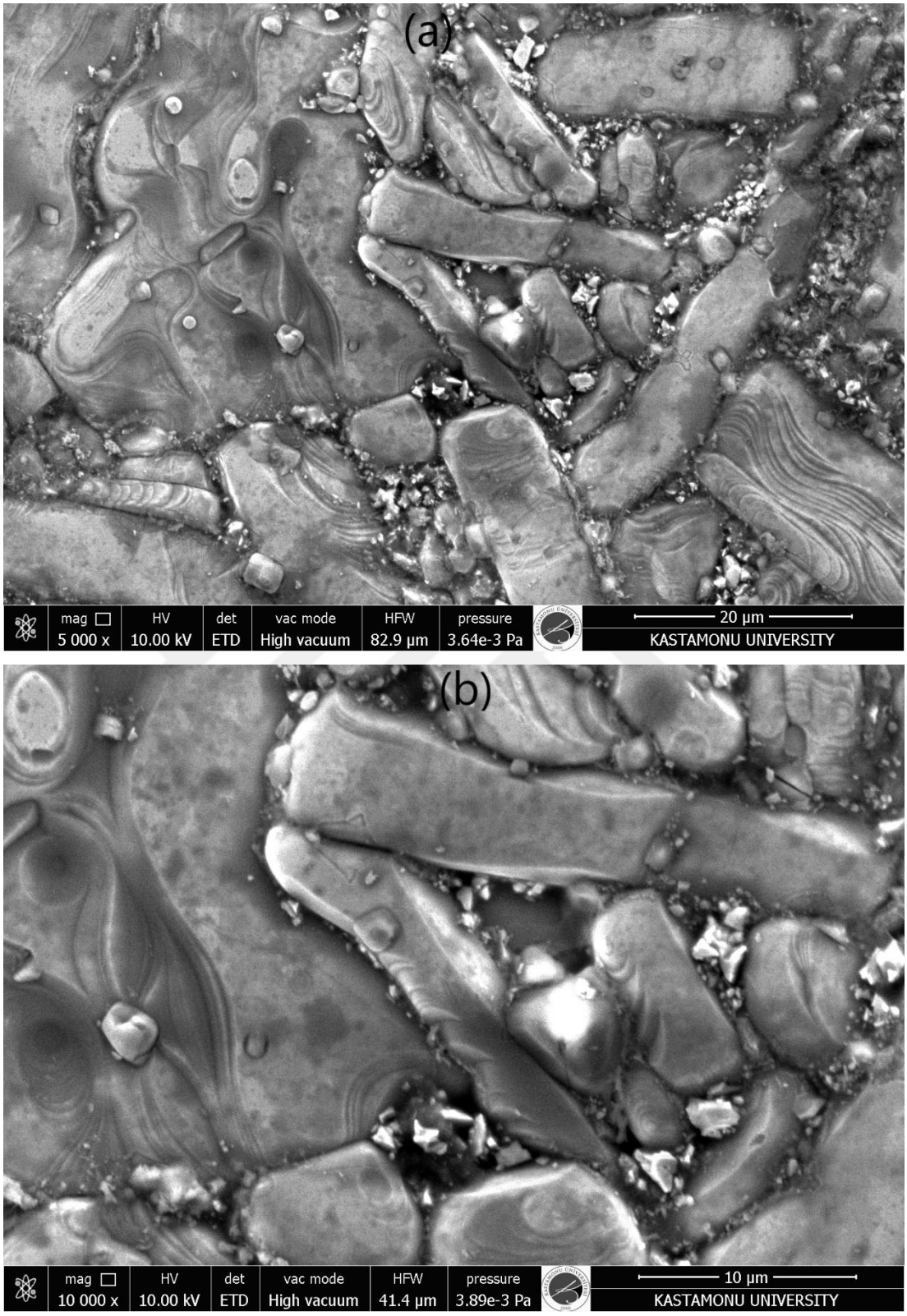
6.2.2 SEM ve EDS Analizi

Sol-jel yöntemi ile üretilen Zn katkılı Y-123 numunelerinin tanecik yapısını, tanecikler arası mesafeleri, tanecik sınırlarını ve tanecik boyutlarını belirlemek için SEM analizi yapılmıştır. Şekil 6.25 (a)-(b), Şekil 6.27 (a)-(b), Şekil 6.29 (a)-(b) ve Şekil 6.31 (a)-

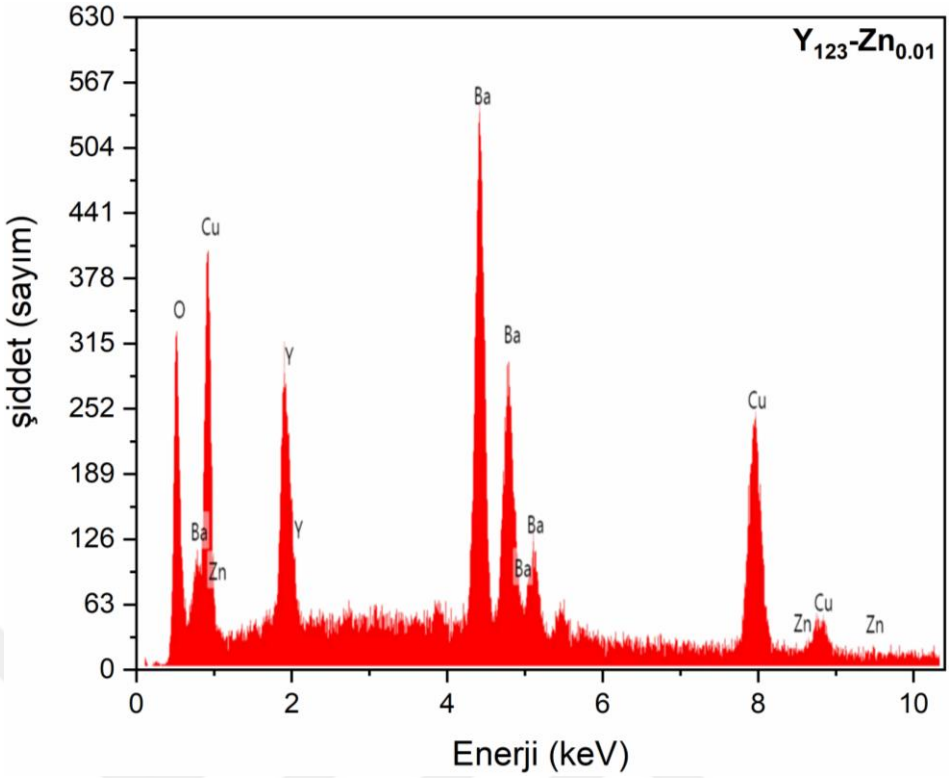
(b) bu gruptaki malzemelerin SEM görüntülerini içermektedir. SEM görüntüleri 5000 ve 10000 büyütmede alınmıştır.

Zn katkılı numunelere ait SEM görüntüleri incelendiğinde, tanecik boyutunun başlangıçta artan katkılama oranı ile önemli ölçüde azaldığı, ancak 0,10 ve 0,15 katkı oranlarında, tanecik boyutunda daha küçük miktarda bir azalma gözlenmiştir. Zn katkılı numunelerde yapıya yüksek katkı oranlarında eklenen Zn, tanecik yapısının değişmesine neden olmuştur. Katkılama seviyesi arttıkça, Y-123 kristal yapısına giren Zn iyonlarının oluşturduğu safsızlıkların gözeneklilikte artışa neden olduğu ve tanecik sınırlarında değişime neden olduğu söylenebilir. Buna göre, optimum Zn katkı oranı %10'dur, bundan daha büyük katkı oranında (%15 katkı) yüzey morfolojisi olumsuz etkilenmiştir. Tanecik boyutları çok değişmemekle birlikte tanecik sınırları önemli ölçüde bozulmuştur.

Zn katkılı Y-123 numunelerinin EDS görüntüleri Şekil 6.26, Şekil 6.28, Şekil 6.30, ve Şekil 6.32'de grafiksel olarak ifade edilmiştir. EDS sonuçları ise Tablo 6.16 ile Tablo 6.19 arasında gösterilmiştir. Bu verilere göre Zn katkı oranının yapılan kimyasal hesaplamalara uygun şekilde arttığı ve bununla birlikte Cu oranının da azaldığı açıkça görülmektedir. Zn'nun ağırlık yüzdesi 0,57'den 1,05'e artarken, Cu yüzdesi 29,57'den 28,53'e kadar düzenli azalmıştır. Buna göre Zn ve Cu atomları arasında bir yer değiştirme olduğu ve Zn iyonlarının Y-123 kristal yapısına girdiği sonucu çıkarılabilir.



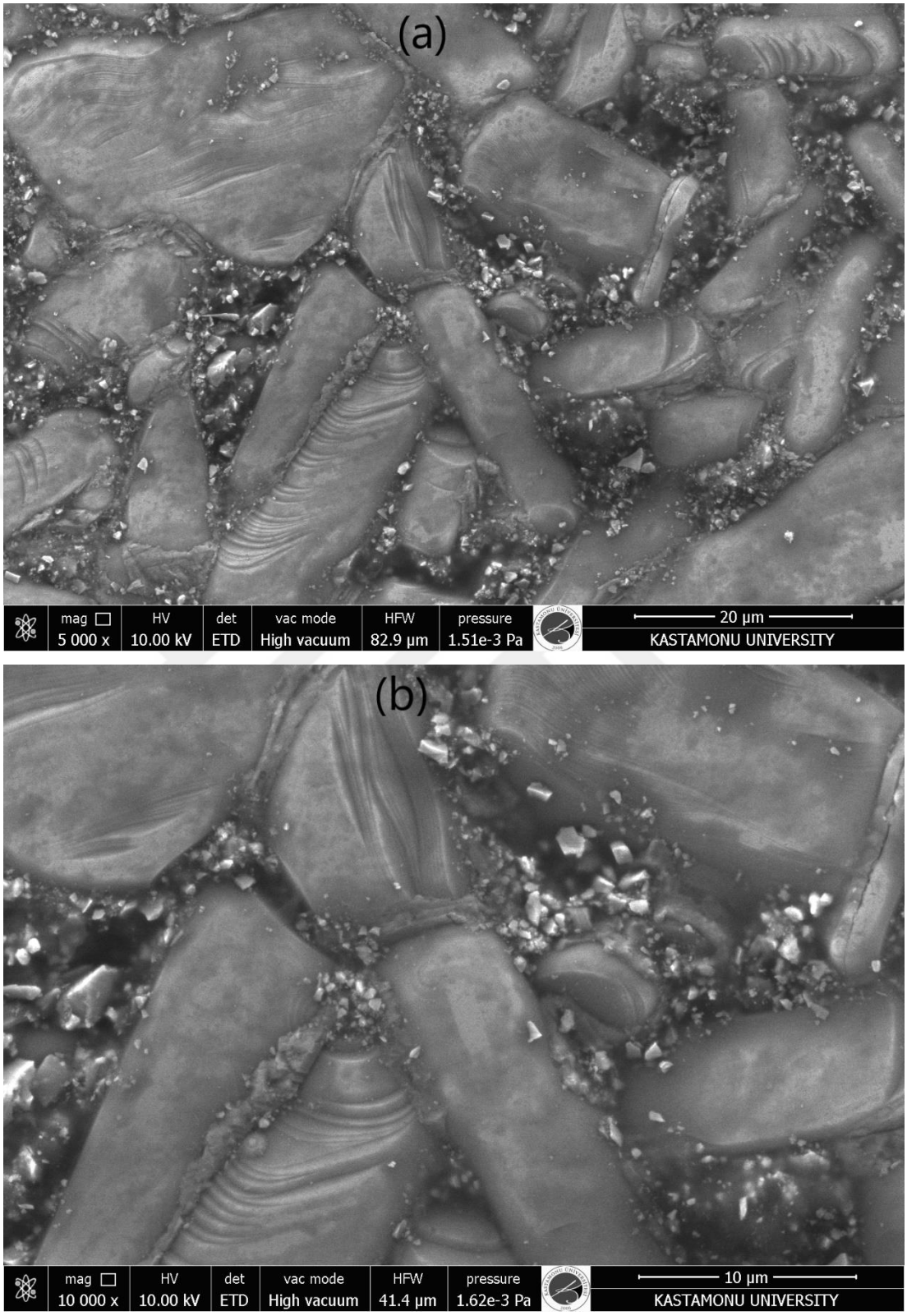
Şekil 6.25 %1 Zn katkılı Y-123 numunesine ait (a) 5000 büyütmede SEM görüntüsü (b) 10000 büyütmede SEM görüntüsü



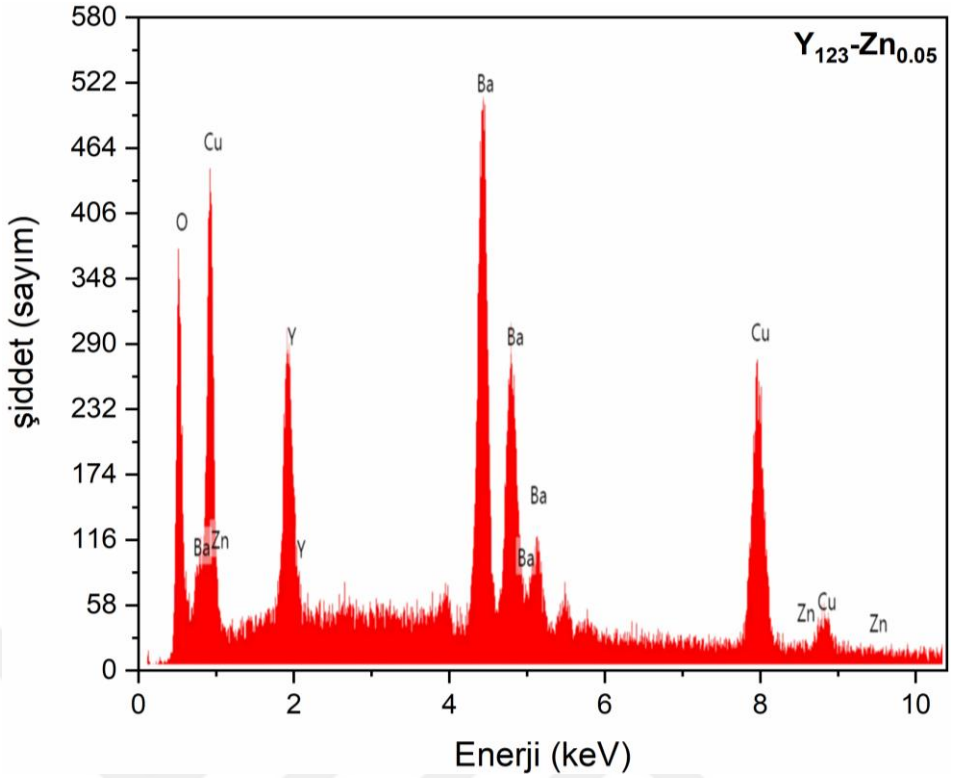
Şekil 6.26 %1 Zn katkılı Y-123 numunesine EDS görüntüsü

Tablo 6.16 %1 Zn katkılı Y-123 numunesinin EDS sonuçları

Element	*Ağırlık %*	*Atomik %*	*Net şiddet*
O	11,61	43,58	100,59
Y	10,41	7,03	93,1
Ba	47,84	20,92	290,03
Cu	29,57	27,94	177,8
Zn	0,57	0,53	2,91



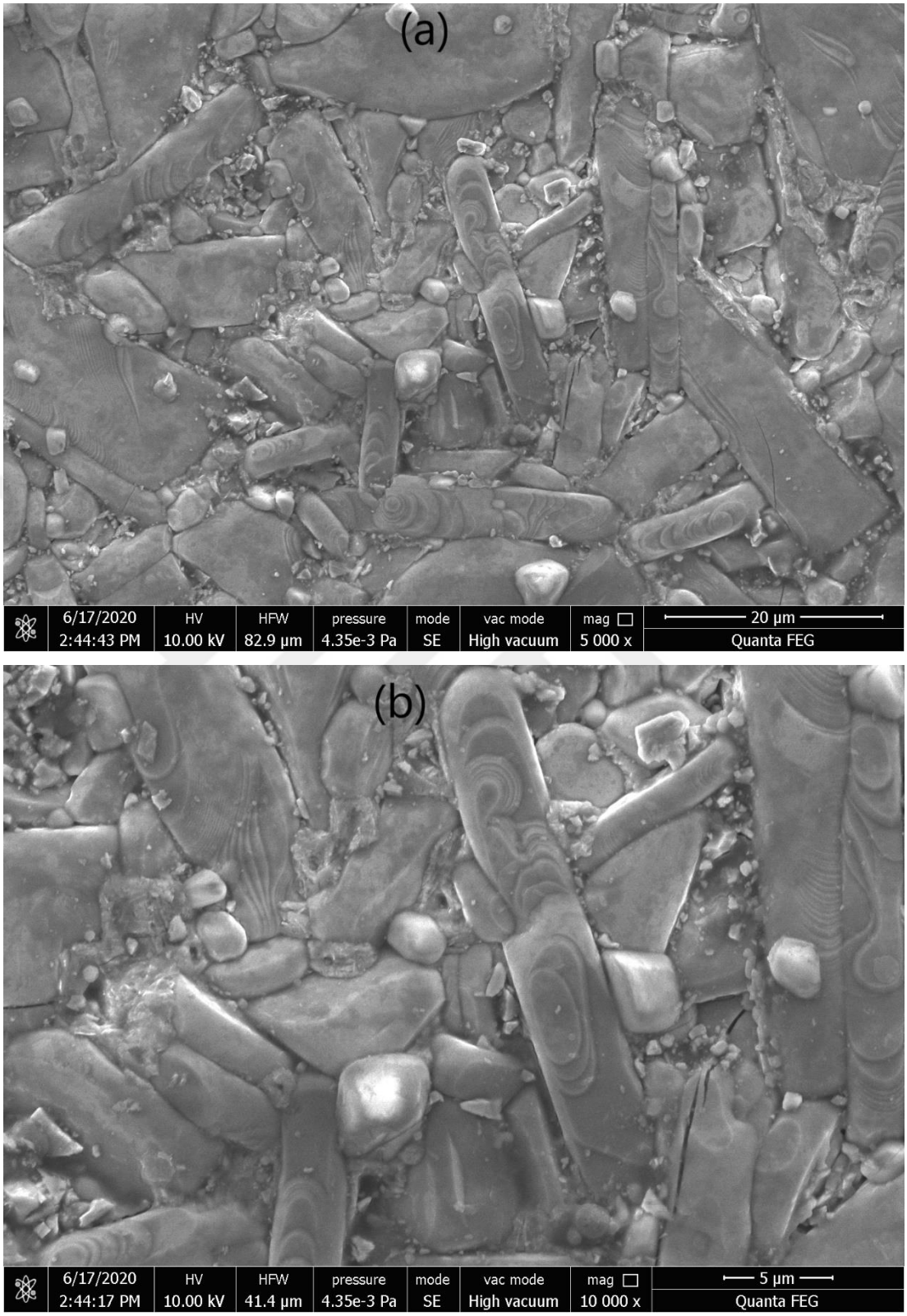
Şekil 6.27 %5 Zn katkılı Y-123 numunesine ait (a) 5000 büyütmede SEM görüntüsü (b) 10000 büyütmede SEM görüntüsü



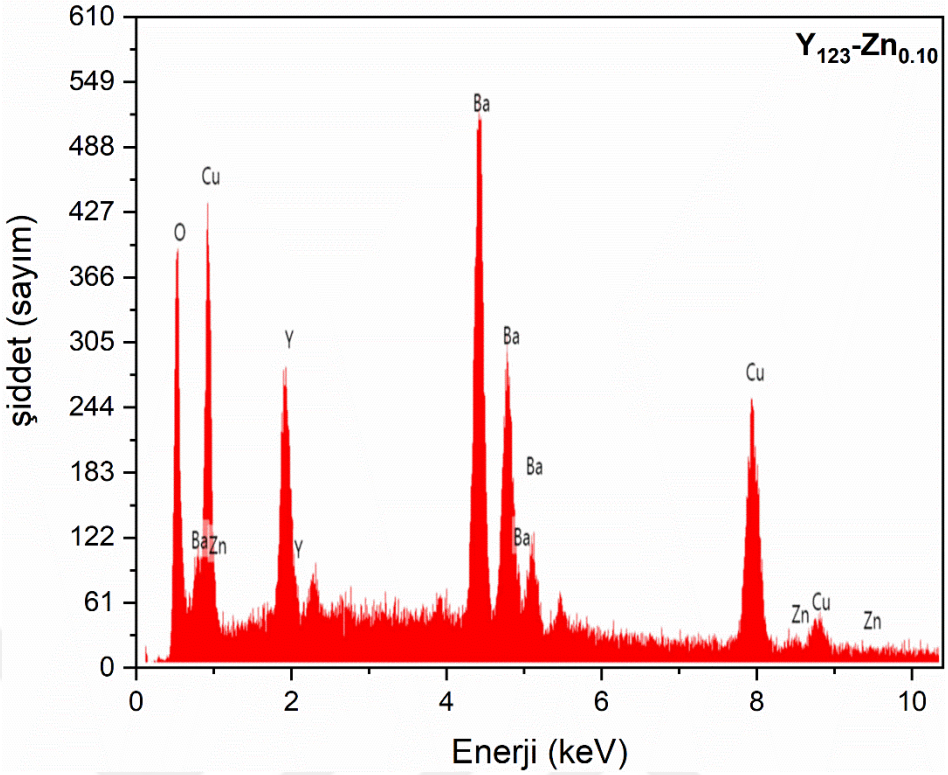
Şekil 6.28 %5 Zn katkılı Y-123 numunesine ait EDS görüntüsü

Tablo 6.17 %5 Zn katkılı Y-123 numunesinin EDS sonuçları

Element	***Ağırlık %***	***Atomik %***	***Net şiddet***
O	12,18	44,77	105,8
Y	10,17	6,73	90,75
Ba	46,89	20,07	283,25
Cu	30,13	27,87	180,35
Zn	0,62	0,56	3,16



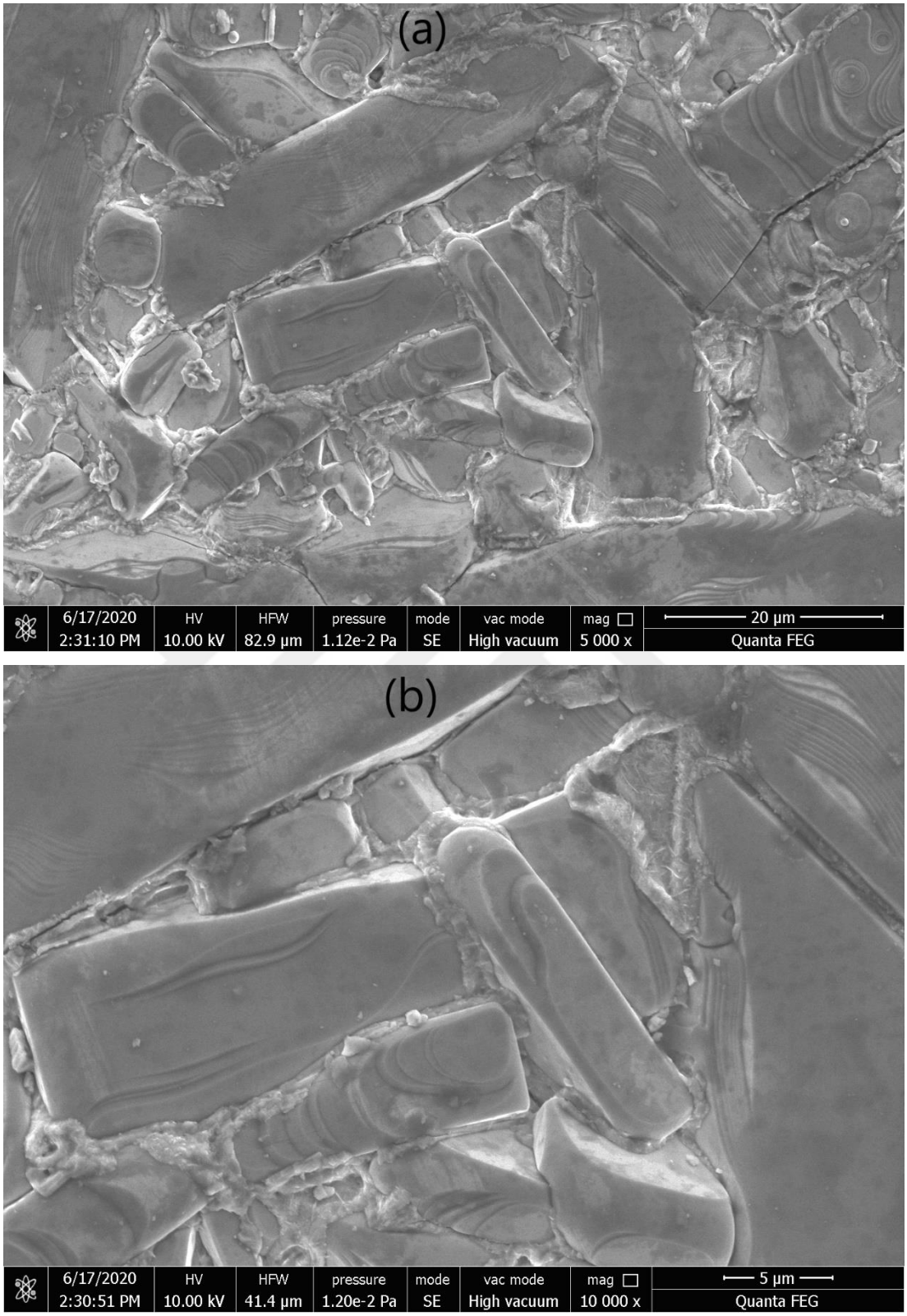
Şekil 6.29 %10 Zn katkılı Y-123 numunesine ait (a) 5000 büyütmede SEM görüntüsü (b) 10000 büyütmede SEM görüntüsü



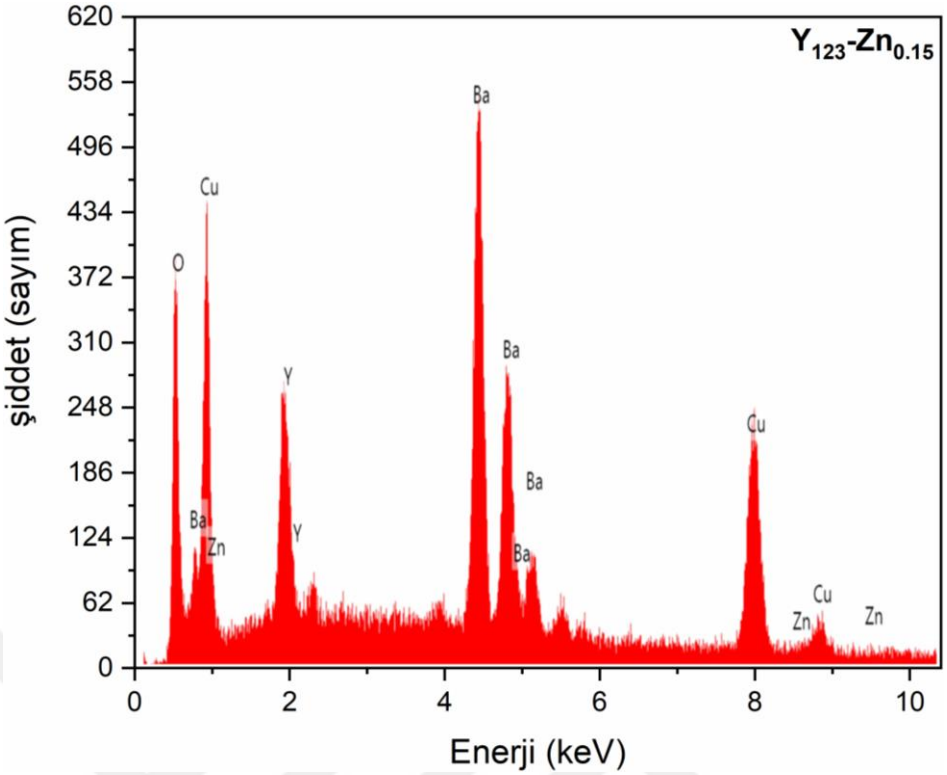
Şekil 6.30 %10 Zn katkılı Y-123 numunesine ait EDS görüntüsü

Tablo 6.18 %10 Zn katkılı Y-123 numunesinin EDS sonuçları

Element	*Ağırlık %*	*Atomik %*	*Net şiddet*
O	13,4	47,68	119,17
Y	9,13	5,85	80,82
Ba	47,63	19,75	285,96
Cu	28,88	25,88	171,47
Zn	0,97	0,85	4,89



Şekil 6.31 %15 Zn katkılı Y-123 numunesine ait (a) 5000 büyütmede SEM görüntüsü (b) 10000 büyütmede SEM görüntüsü



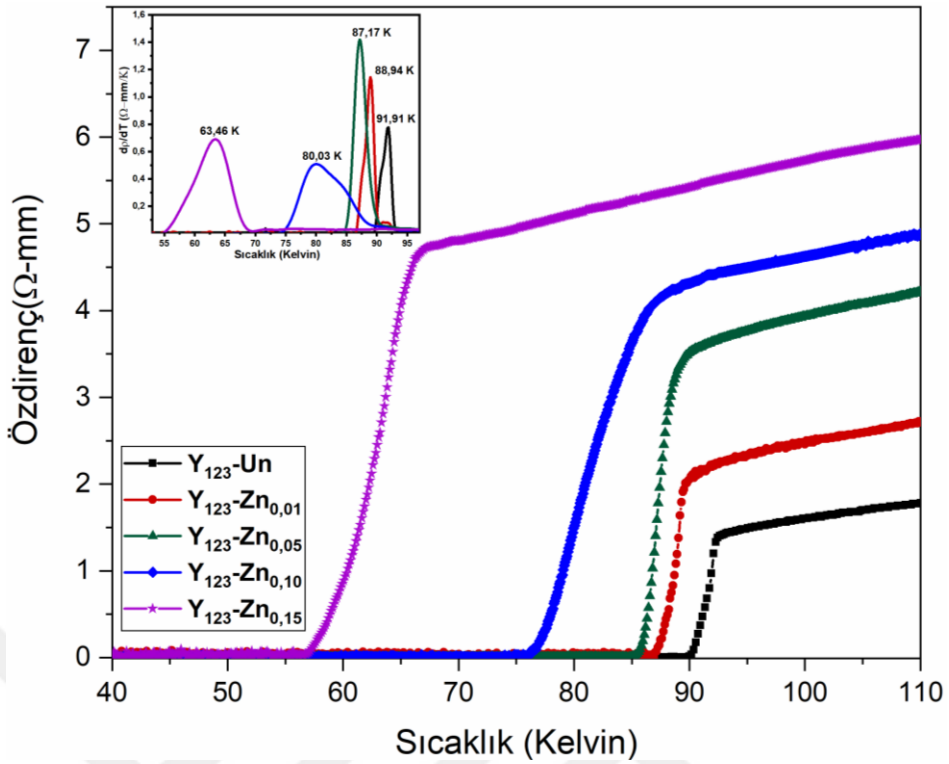
Şekil 6.32 %15 Zn katkılı Y-123 numunesine ait EDS görüntüsü

Tablo 6.19 %15 Zn katkılı Y-123 numunesinin EDS sonuçları

Element	*Ağırlık %*	*Atomik %*	*Net şiddet*
O	12,59	46,05	114,54
Y	9,09	5,98	82,12
Ba	48,75	20,77	299,94
Cu	28,53	26,27	173,64
Zn	1,05	0,94	5,39

6.2.3 Elektriksel Özdirenç Analizi

Sol-jel yöntemi ile üretilen Zn katkılı Y-123 numunelerinin elektriksel ölçüm sonuçları Şekil 6.33'de verilmiştir.



Şekil 6.33 Zn katkılı Y-123 numunelerinin özdirenç-sıcaklık grafiği

Elektriksel özdirenç ölçümlerine göre, sol-jel yöntemiyle üretilen tüm numunelerin süperiletken özellik gösterdiği görülmektedir. Bu durumda yapıya giren Zn atomlarının ortorombik yapıyı bozmadıkları sonucuna varılabilir. Yapılan katkı oranının artmasıyla birlikte malzemelerin kritik sıcaklık değeri saf numuneye göre düşme eğilimindedir. Elde edilen değerler Tablo 6.20'de verilmiştir.

Zn katkılı Y-123 numune grubundaki numunelerin içinde en yüksek geçiş sıcaklığı katkısız numuneye, en düşük süperiletkenlik geçiş aralığı (ΔT_c) değeri ise %1 Zn katkılı numuneye aittir. Katkı oranının artmasıyla birlikte geçiş sıcaklığı değerleri düşerken, süperiletkenlik geçiş aralığı değerleri de özellikle %10 katkı oranından sonra belirgin bir şekilde artmıştır. Oda sıcaklığı özdirenci de katkı oranıyla birlikte genel bir artış göstermiştir. Özellikle 0,15 Zn katkılı numune için tanecik yapısında bozulma ve katkının tanecik sınırlarında yığılması nedeniyle elektriksel iletkenlik önemli ölçüde etkilenmiş ve oda sıcaklığı özdirenç değerleri artarken, T_c'de de belirgin bir düşüş izlenmiştir (Öztürk vd., 2019).

Tablo 6.20 Zn katkılı Y-123 numunelerinin ρ-T ölçümüne ait değerler

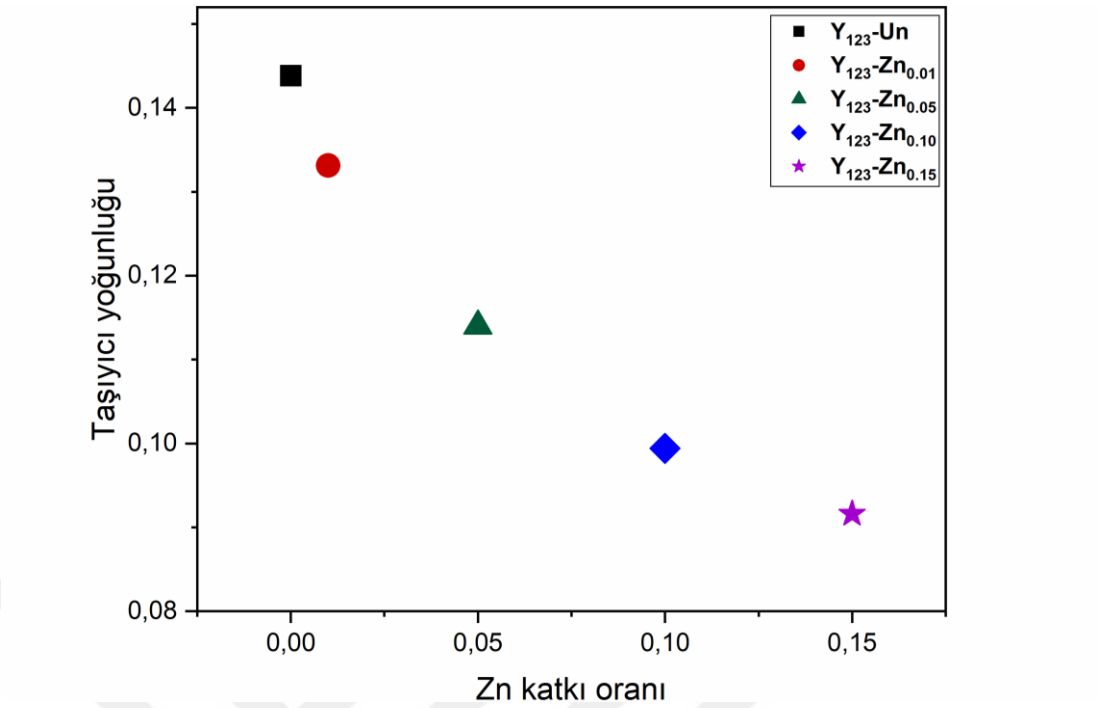
Numune	***Kritik Sıcaklık (K)***		$\Delta T_c(K)$
	T_c^{onset}	T_c^{offset}	T_c^{onset}-T_c^{offset}
Y_{123}-Un	92,65	90,00	2,65
Y_{123}-$Zn_{0,01}$	89,06	86,50	2,56
Y_{123}-$Zn_{0,05}$	88,79	75,95	12,84
Y_{123}-$Zn_{0,10}$	71,43	64,11	7,32
Y_{123}-$Zn_{0,15}$	67,17	56,45	10,72

6.2.4 Taşıyıcı Yoğunluğu Analizi

Tb katkılı numunelerde olduğu gibi taşıyıcı yoğunluğu değeri Zn katkılı Y-123 numunelerinde de benzer şekilde hesaplanmış olup katkı oranındaki artışla birlikte parabolik bir şekilde azalmıştır. Hesaplanan değerlere ait grafik Şekil 6.34'de verilmiştir.

Cu-O_2 düzlemlerinde meydana gelen taşıyıcı yoğunluğundaki azalma, numunelerin süperiletkenlik geçiş sıcaklığı değerlerinde de azalmaya neden olmuştur. Özellikle %5'lik Zn katkısından sonra kristal yapıdaki düzensizlikler arttıkça taşıyıcı yoğunluğu değerleri düşmüştür (Tablo 6.21).

Zn iyonlarının katkı miktarındaki artışla orantılı olarak P parametresindeki hızlı azalma, orbital hibridizasyon (bakır ve oksijen orbitalleri arasındaki etkileşim) mekanizmasındaki bozulmadan kaynaklanmaktadır. Ayrıca katkı miktarındaki artışın kristal yapının stabilizasyonuna ve elektronik durum yoğunluklarının lokalizasyonuna ciddi şekilde zarar verdiği söylenebilir. Katkıdaki artışla birlikte P değerindeki düşüşün, bitişik süperiletken tabakalar arasındaki zayıf etkileşim problemlerinden ve mikroskobik yapısal fayların oluşumundan kaynaklandığı sonucuna ulaşılabilir.



Şekil 6.34 Zn katkılı Y-123 numunelerinin taşıyıcı yoğunluğunun katkı oranına bağlı değişimi

Tablo 6.21 Zn katkılı Y-123 numunelerinin taşıyıcı yoğunluğu değerleri

Numune	*Yük Taşıyıcı Yoğunluğu (p)*
Y_{123}-Un	0,1438
Y_{123}-$Zn_{0,01}$	0,1331
Y_{123}-$Zn_{0,05}$	0,1140
Y_{123}-$Zn_{0,10}$	0,0994
Y_{123}-$Zn_{0,15}$	0,0916

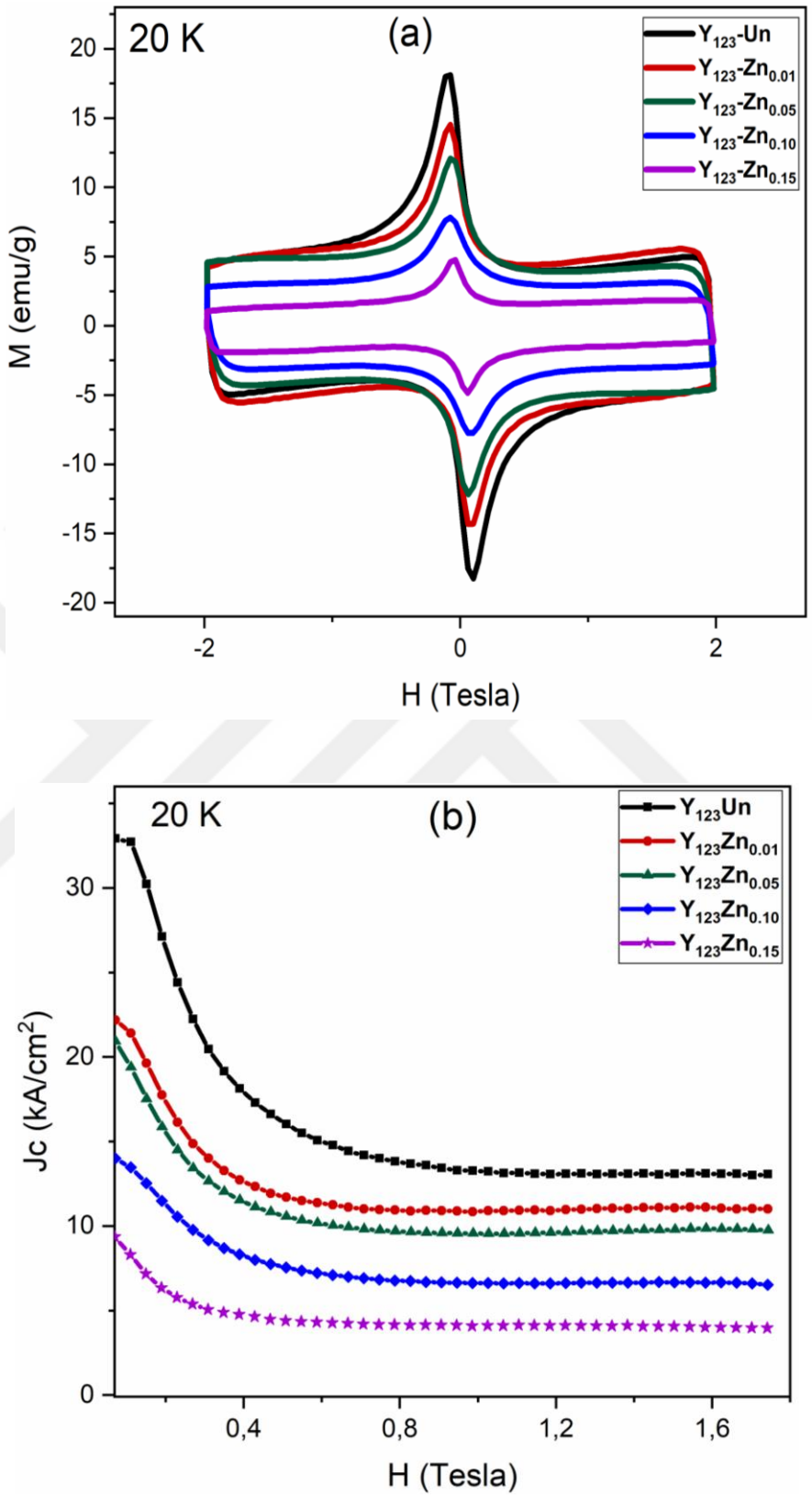
6.2.5 Manyetik Özelliklerin Analizi

Katkısız ve Zn katkılı örneklerinin uygulanan manyetik alana bağlı manyetizasyon grafikleri (histerezis eğrileri) Şekil 6.35 (a)'da görülmektedir. Manyetizasyon ölçümleri -2 T ve 2 T arasında değişen manyetik alanlarda ve 20 K sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Histerezis eğrileri, uygulanan manyetik alana bağlı olarak malzemenin manyetizasyonundaki değişimi verir. Zn katkılı numunelerde manyetizasyon davranışı, Zn katkı miktarının artışından olumsuz etkilenmiştir ve bu nedenle mıknatıslanma döngülerinin genişlikleri genel olarak katkı oranı arttıkça azalmıştır. Histerisiz eğrilerinde gözlenen bu daralma süperiletken numunedeki akı

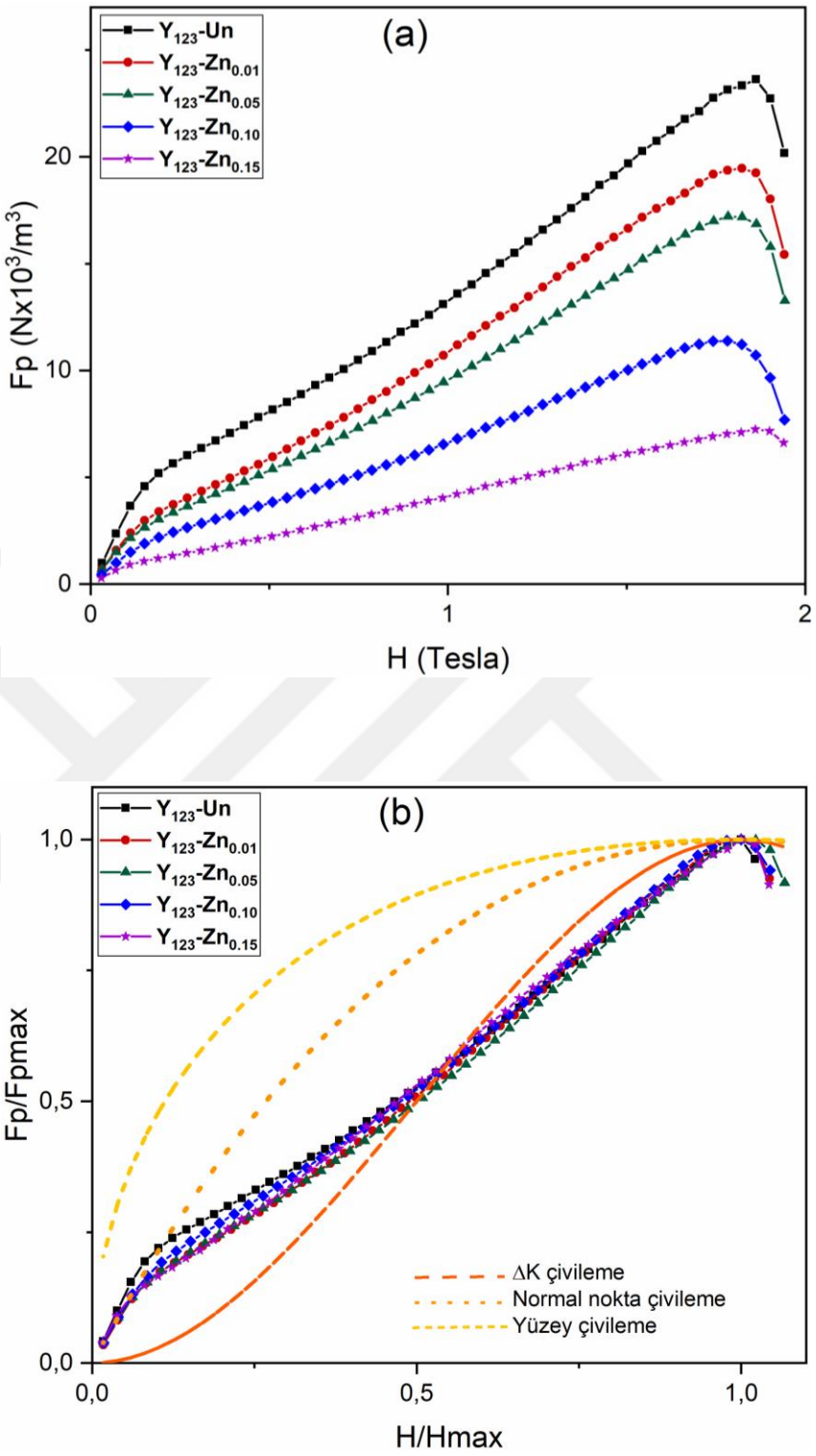
tüplerinin hareket etmeleri nedeniyle manyetik alanı dışarlama etkilerinin azaldığı yani diyamanyetik tepkinin azaldığı anlamına gelmektedir.

Kritik akım yoğunluğunun manyetik alan bağımlılığı ve çivileme kuvvetini bulmak için gereken veriler, histerezis eğrisinin genişliği, biçimi ve numunenin boyutlarından elde edilmiştir. Zn katkılı Y-123 numunelerinin kritik akım yoğunluğu değerleri, Bean'in kritik durum modeli (Bean, 1962) kullanılarak hesaplanmıştır. Manyetizasyon ölçümleri, uygulanan manyetik alana dik olarak yerleştirilmiş, a x b düzlem yüzeyine sahip c kalınlıklı dikdörtgen prizma numuneler üzerinden alınmış, manyetik alan c boyutuna paralel uygulanmıştır.

Şekil 6.35 (b)'de 20 K'de katkısız ve Zn katkılı Y-123 numunelerinin kritik akım yoğunluğunun manyetik alana bağlı değişimi gösterilmiştir. Histerezis eğrisinin sınırladığı alanın genişliği, kritik akım yoğunluğu ile doğrudan ilişkilidir. Sonuçlar, YBCO matrisindeki Zn/Cu kısmi yer değiştirme mekanizmasının tüm seramik numunelerin kritik akım yoğunluğu değerlerinde bir düşüşe neden olduğunu göstermektedir. Uygulanan bir manyetik alanın varlığında kritik akım yoğunluğundaki artan katkı oranına bağlı olarak azalma eğilimi, pek çok etkene bağlıdır. Katkı miktarındaki artışla birlikte tanecikler arası bağlantının zayıflaması, tanecik sınırlarında birikmeler ve tanecik yapısının değişmesi sonucu akı sabitleme mekanizmasının bozulması ve CuO_2 düzlemlerindeki oksijen eksikliği olabilir. Sonuç olarak Zn katkısı malzemenin kritik akım yoğunluğu değerlerini olumsuz etkilemiştir.



Şekil 6.35 Zn katkılı Y-123 numunelerinin 20K'de (a) manyetizasyon- manyetik alan grafiği (b) kritik akım yoğunluğu-manyetik alan grafiği



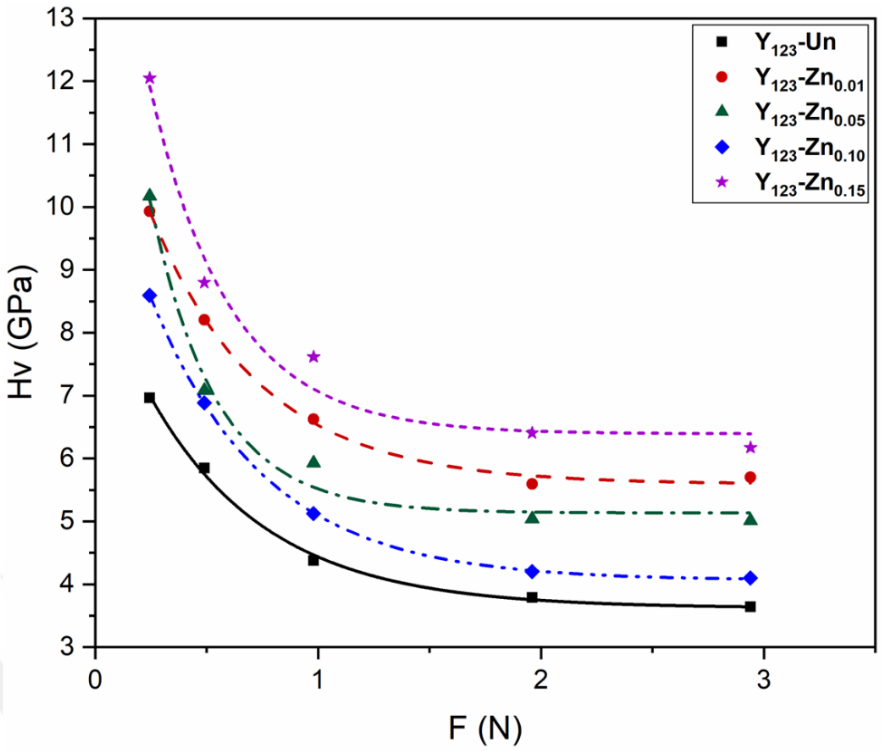
Şekil 6.36 Zn katkılı Y-123 numunelerinin 20 K'de (a) Çivileme kuvvetinin manyetik alana bağlı eğişim grafiği (b) Normalize çivileme kuvvetinin normalize manyetik alana bağlı değişim grafiği

Şekil 6.36 (a)'da Y-123 Zn katkılı malzemenin uygulanan alana bağlı olarak akı çivileme merkezlerinin değişimi verilmiştir. Buna göre çivileme kuvveti yoğunluğu değerlerinin katkı miktarının artması ile birlikte azaldığı görülmektedir. Matrise giren Zn katkısı yapay çivileme merkezleri oluşturamamış, aksine tanecikler arası ve tanecik içi bağlantıları bozarak çivileme kuvveti değerlerinin düşmesine neden olmuştur. Yani numune matrisindeki katkı miktarındaki artışın tanecik dağılımında ve tanecikler arası bağlantılarda bozulmaya, tanecik yapısının küçülmesine ve safsızlıklara neden olduğu, dolayısıyla matristeki bu dalgalanmanın çivileme merkezlerini etkileyip akı sürüklenmesine neden olduğu sonucuna ulaşılabilir.

Çivileme mekanizmaları ilgili detaylı bir analiz yapmak için Şekil 6.36 (b)'deki grafikte verilen normalize edilmiş çivileme kuvveti değerlerinin manyetik alana bağlı değişimi ve teorik modellemeler incelendiğinde, grafikteki deneysel sonuçların ΔK çivileme mekanizmasıyla daha uyumlu olduğu görülmektedir. Grafiğin genelinde deneysel verilerle Δκ çivileme türüne ait teorik eğri birbirine yakındır. Malzemedeki kusurlar ve oksijen boşlukları gibi üretim aşaması ile ilgili durumlar Δκ türü bir çivilemeye neden olur (Kim vd., 2003). Dolayısıyla üretim aşamasındaki oksijenlenmedeki yetersizlikler, tanecik yapısı ve tanecikler arası bağlantılar, katkı türü ve miktarı malzemedeki çivileme mekanizmasını oluşturmuştur.

6.2.6 Mekanik Özelliklerin Analizi

Sol-jel yöntemi kullanılarak üretilen Zn katkılı Y-123 fazına ait numunelerin mikrosertlik değerlerinin uygulanan yüke bağlı değişimini gösteren grafik Şekil 6.37'de verilmiştir. Bu grafikte katkı oranının artışı ile sertlik değerlerinin de %10 katkıya kadar azaldığı fakat %15 katkı için bu eğilime ters bir şekilde arttığı görülmektedir. Numune yüzeyine uygulanan yükün artması ile sertlik değerleri düşmüş yani Çentik Boyutu Etkisi (ISE) davranışı görülmüştür. ISE davranışının, Zn katkılı numunelerin kristal yapısındaki safsızlıklar, çatlaklar, tanecik yapısı ve sınırlarındaki düzensizliklerden kaynaklandığı söylenebilir.



Şekil 6.37 Zn katkılı Y-123 numunelerine ait sertlik grafiği

En yüksek sertlik değeri %15 Zn katkılı numunede ölçülmüş olup, en düşük sertlik değeri katkısız numune için ölçülmüştür (Tablo 6.23).

Katkısız ve Zn katkılı Y-123 numunelerine ait yüke bağlı olarak değişen sertlik değerleri ve sertlikle ilişkili diğer parametreler Tablo 6.22'de verilmiştir. Tablodan izlenen verilere göre yüke bağlı E, Y, K_{IC} ve B_i değerleri, uygulanan yükün artışına bağlı olarak azalırken katkı oranındaki artışla birlikte artmıştır.

Tablo 6.22 Zn katkılı Y-123 numunelere ait H_v, E, Y, K_{IC} ve B_i değerleri

Numune	*F (N)*	*d (μm)*	*H_V (GPa)*	*E (GPa)*	*Y (GPa)*	*K_{IC} x10^{-2} (Pa/m$^{1/2}$)*	*B_i x10^{-2} (m$^{1/2}$)*
Y_{123}-Un	0,245	8,08	6,964	570,738	2,321	472,155	1,475
	0,49	12,47	5,848	479,230	1,949	432,651	1,352
	0,98	20,38	4,374	358,494	1,458	374,203	1,169
	1,96	30,97	3,789	310,559	1,263	348,288	1,088
	2,94	38,68	3,643	298,587	1,214	341,508	1,067

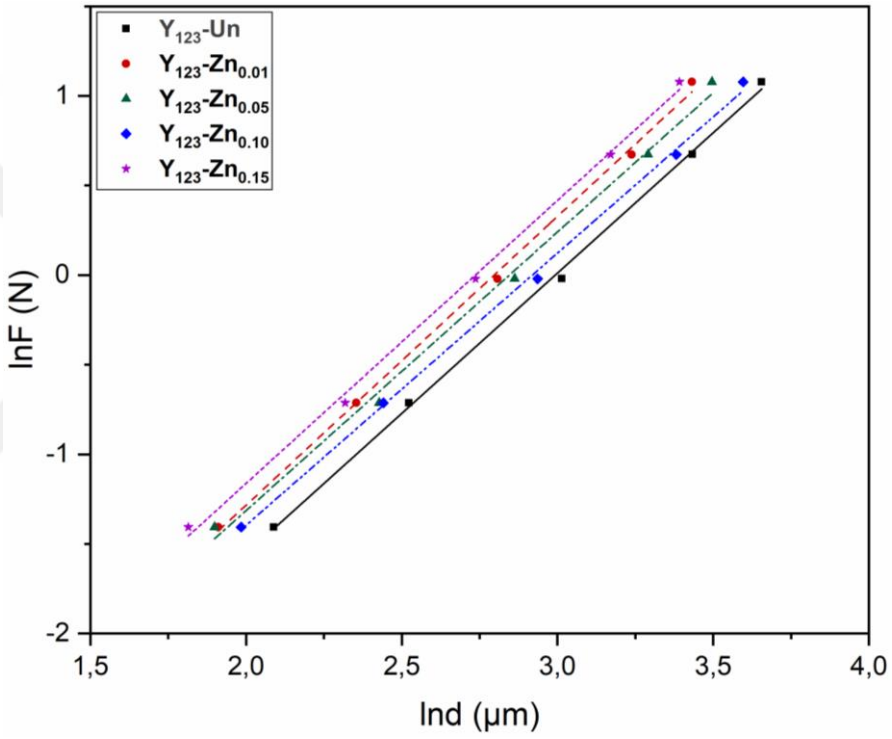
Tablo 6.22'nin devamı

Numune	*F (N)*	*d (μm)*	*H_V (GPa)*	*E (GPa)*	*Y (GPa)*	*K_{IC} x10^{-2} (Pa/$m^{1/2}$)*	*B_i x10^{-2} ($m^{1/2}$)*
Y_{123}-$Zn_{0,01}$	0,245	6,76	9,933	814,012	3,311	616,426	1,611
	0,49	10,52	8,205	672,447	2,735	560,266	1,465
	0,98	16,56	6,624	542,827	2,208	503,380	1,316
	1,96	25,49	5,593	458,361	1,864	462,561	1,209
	2,94	30,92	5,703	467,387	1,901	467,093	1,221
Y_{123}-$Zn_{0,05}$	0,245	6,68	10,175	833,869	3,392	603,242	1,687
	0,49	11,33	7,081	580,319	2,360	503,241	1,407
	0,98	17,51	5,930	486,008	1,977	460,537	1,288
	1,96	26,86	5,038	412,850	1,679	424,462	1,187
	2,94	32,99	5,010	410,626	1,670	423,317	1,184
Y_{123}-$Zn_{0,10}$	0,245	7,27	8,593	704,247	2,864	540,873	1,589
	0,49	11,49	6,886	564,348	2,295	484,180	1,422
	0,98	18,83	5,123	419,828	1,708	417,608	1,227
	1,96	29,42	4,200	344,237	1,400	378,148	1,111
	2,94	36,46	4,102	336,191	1,367	373,703	1,098
Y_{123}-$Zn_{0,15}$	0,245	6,14	12,048	987,386	4,016	686,857	1,754
	0,49	10,16	8,797	720,949	2,932	586,915	1,499
	0,98	15,45	7,616	624,136	2,539	546,088	1,395
	1,96	23,82	6,404	524,834	2,135	500,765	1,279
	2,94	29,72	6,173	505,874	2,058	491,637	1,256

6.2.6.1 Modellemeler

Zn katkılı Y-123 numunelerine ait mikrosertlik değerlerinden yararlanarak, bazı modellemeler uygulanmış ve malzemelerin ISE davranışlarına ait daha detaylı bilgiler elde edilmiştir.

Meyer Yasası: Bu modellemede Zn katkılı Y-123 numunelerine ait lnF'nin lnd'ye bağlı değişim grafiğinin eğimi Meyer indisini hesaplamak için, grafiğin düşey ekseni kestiği nokta A_K sayısını bulmak için kullanılmıştır (Şekil 6.38). Elde edilen n ve A_K değerleri Tablo 6.23'de verilmiştir. Numunelerin tümünde Meyer indisi değerleri 2'den küçük olduğu için, malzemenin ISE davranışı gösterdiği söylenebilir. Ayrıca n değeri, katkı oranı %1 olan numune için 1,6'dan biraz büyük, diğer tüm numunelerde 1,6'ya yakın olmakla birlikte 1,6'dan küçüktür. Bu nedenle bu malzemeler sertlik sınırındadır.



Şekil 6.38 Zn katkılı Y-123 numunelerine ait lnF-lnd grafiği

Tablo 6.23 Zn katkılı Y-123 numunelerine ait n ve A değerleri

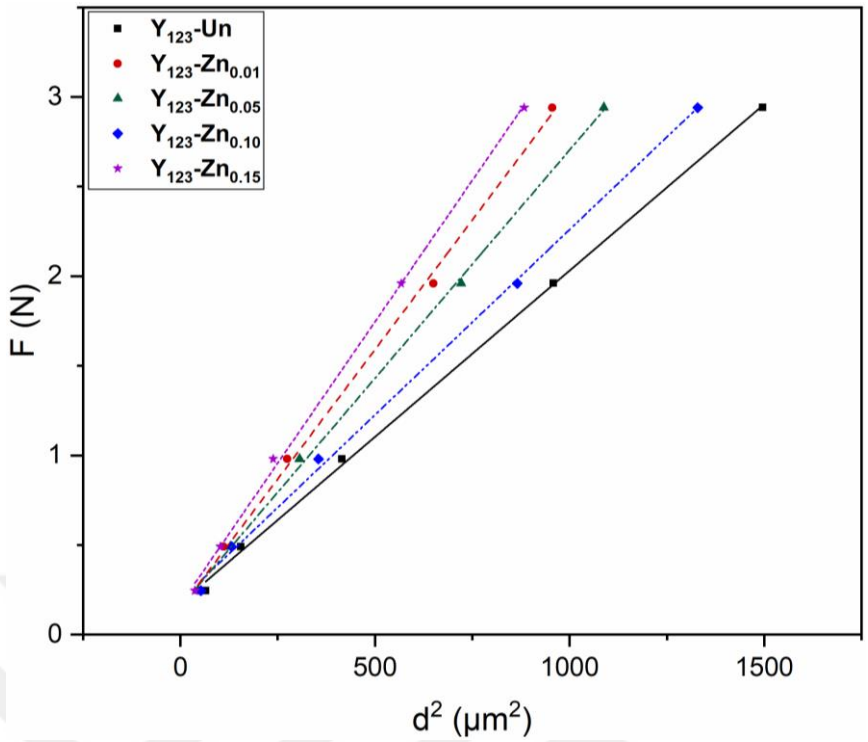
Numune	***Meyer***	
	n	***A (GPa)***
Y_{123}-Un	1,566	-4,687
Y_{123}-$Zn_{0,01}$	1,611	-4,506
Y_{123}-$Zn_{0,05}$	1,555	-4,423
Y_{123}-$Zn_{0,10}$	1,519	-4,435
Y_{123}-$Zn_{0,15}$	1,580	-4,322

Hays-Kendall (HK) yaklaşımı: Bu yaklaşımda, Şekil 6.39'da verilen Zn katkılı Y-123 numunelerine ait F'nin d^2'ye bağlı değişim grafiğinden yararlanarak W_{HK}, A_{HK} ve H_{HK} değerleri bulunmuştur. Hesaplanan değerler Tablo 6.24'de listelenmiştir.

Zn katkılı Y-123 numunelerine ait W_{HK} değerlerinin tümü pozitiftir. Bu durum malzemede plastik deformasyon yanında elastik deformasyonun da olduğu şeklinde yorumlanabilir. H_{HK} değerleri ise doyum bölgesi sertlik değerlerinden oldukça uzaktır. Dolayısıyla HK yaklaşımı malzemelerin mikrosertlik karakterini açıklamak için uygun bir model değildir.

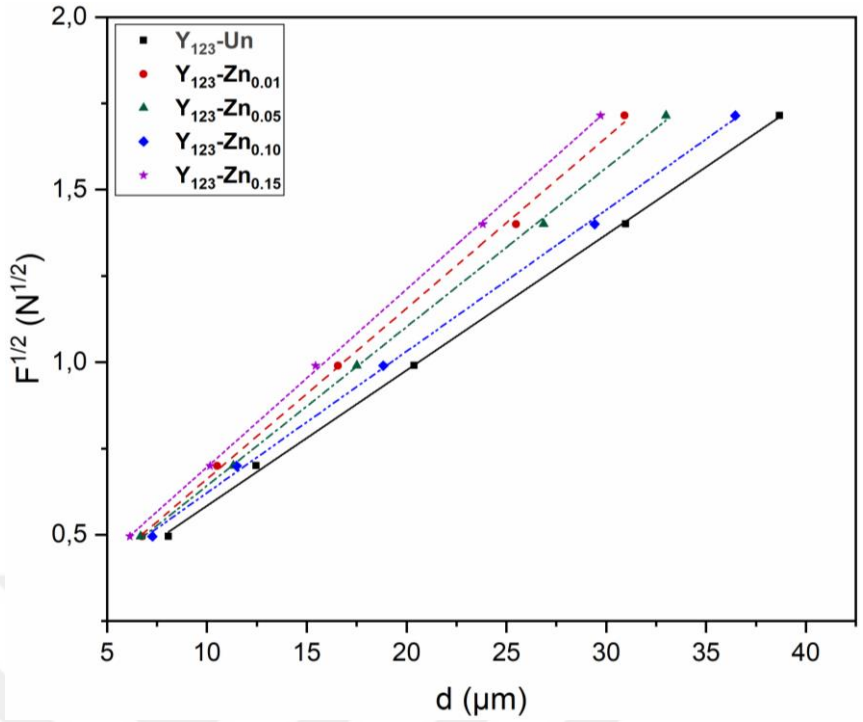
Tablo 6.24 Zn katkılı Y-123 numunelerine ait A_{HK} ve W_{HK} değerleri

Numune	***HK Modeli***			
	$A_{HK}x10^{-2}$ ***(GPa)***	$W_{HK}x10^{-2}$ ***(N)***	H_V ***(GPa)***	H_{HK} ***(GPa)***
Y_{123}***-Un***	0,186	14,509	4,374-3,643	3,442
Y_{123}***-***$Zn_{0,01}$	0,289	15,677	6,624-5,703	5,362
Y_{123}***-***$Zn_{0,05}$	0,255	19,235	5,930-5,010	4,724
Y_{123}***-***$Zn_{0,10}$	0,207	16,802	5,123-4,102	3,835
Y_{123}***-***$Zn_{0,15}$	0,315	17,544	7,616-6,173	5,851



Şekil 6.39 Zn katkılı Y-123 numunelerine ait F-d^2 grafiği

Elastik/plastik deformasyon (EPD) modeli: Şekil 6.40'da verilen $F^{1/2}$-d grafiğinden yararlanarak A_{EPD} ve d_0 değerleri hesaplanmıştır. Zn katkılı Y-123 numuneleri için hesaplanan d_0, A_{EPD} ve H_{EPD} değerleri Tablo.6.25'de verilmiştir. Bu tablodaki d_o değerleri tüm numuneler için pozitif olduğundan, malzemelerde elastik deformasyonun da oluştuğu söylenebilir. Bunun yanı sıra EPD modelinde hesaplanan yükten bağımsız mikrosertlik değerleri (H_{EPD}), Vickers mikrosertlik değerinin doyum bölgesi aralığında değildir. Bu nedenle EPD modeli bu çalışma için uygun bir model değildir.

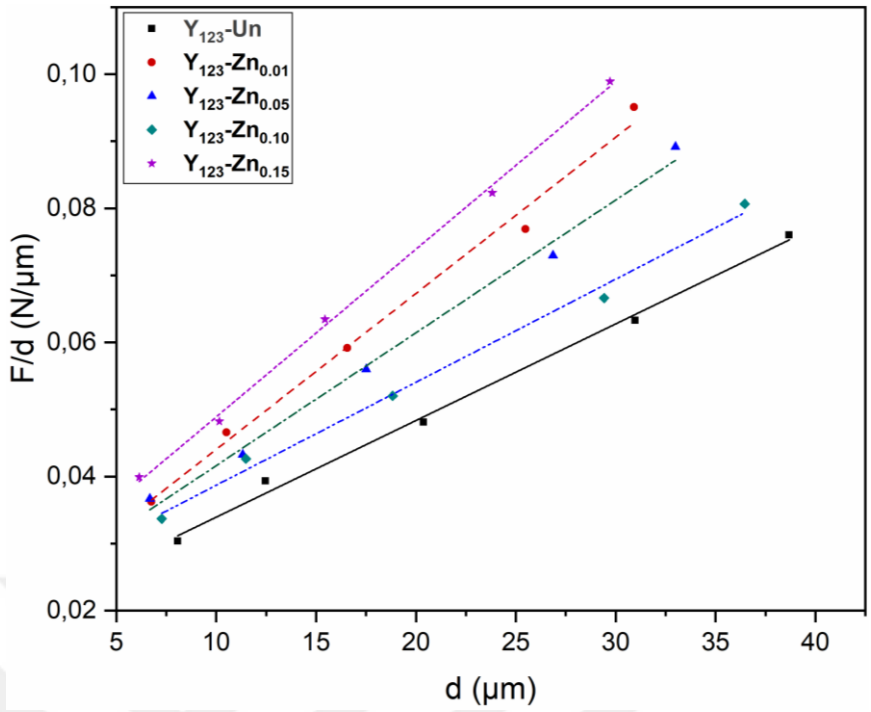


Şekil 6.40 Zn katkılı Y-123 numunelerine ait $F^{1/2}$-d grafiği

Tablo 6.25 Zn katkılı Y-123 numunelerine A_2 ve d_0 değerleri

Numune	***EPD Modeli***			
	$A_{EPD}x10^{-2}$ ***(GPa)***	d_0x10^{-2} ***(μm)***	H_V ***(GPa)***	H_{EPD} ***(GPa)***
Y_{123}-Un	0,154	19,103	4,374-3,643	2,862
Y_{123}-$Zn_{0,01}$	0,245	16,688	6,624-5,703	4,538
Y_{123}-$Zn_{0,05}$	0,212	18,153	5,930-5,010	3,933
Y_{123}-$Zn_{0,10}$	0,168	21,137	5,123-4,102	3,118
Y_{123}-$Zn_{0,15}$	0,266	18,050	7,616-6,173	4,928

Orantılı numune direnci (PSR) modeli: Zn katkılı Y-123 numunelerinin ISE/RISE davranışı PSR modeli kullanılarak analiz edilmiştir. Şekil 6.41 de verilen F/d'ye d grafiğinde, α sabiti grafiğin y eksenini kestiği noktadan, β sabiti ise grafiğin eğiminden bulunur. Bu sabitlerden ilki elastik deformasyon ikincisi ise plastik deformasyonla ilgili sabitlerdir.



Şekil 6.41 Zn katkılı Y-123 numunelerine ait F/d-d grafiği

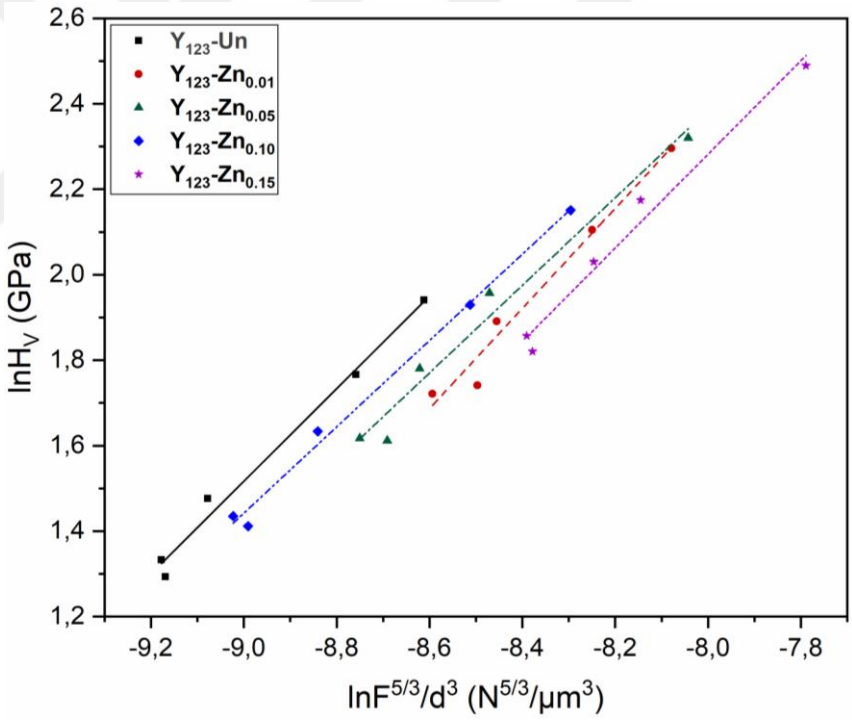
Tablo 6.26 Zn katkılı Y-123 numunelerine ait α ve β değerleri

Numune	***PSR Modeli***			
	α x10^{-2} (N)	***βx10^{-2} (N/μm)***	***H_V (GPa)***	***H_{PSR} (GPa)***
Y_{123}-Un	1,953	0,144	4,374-3,643	2,672
Y_{123}-$Zn_{0,01}$	2,077	0,233	6,624-5,703	4,316
Y_{123}-$Zn_{0,05}$	2,182	0,198	5,930-5,010	3,673
Y_{123}-$Zn_{0,10}$	2,334	0,154	5,123-4,102	2,849
Y_{123}-$Zn_{0,15}$	2,389	0,250	7,616-6,173	4,637

Tablo 6.26'da görüldüğü gibi tüm Tb katkılı Y-123 numunelerinde α pozitiftir. Dolayısıyla malzemelerde plastik deformasyonun yanında elastik deformasyonun da olduğu söylenebilir. Ayrıca PSR modeline göre hesaplanan mikrosertlik değerleri gerçek sertlik değerinin doyum bölgesinin altındadır ve bu nedenle PSR modelinin bu çalışma için uygun bir model olmadığı görülmüştür.

<u>Çentici kaynaklı kırılma (IIC) modeli:</u> IIC modelinde, Şekil 6.42'deki $\ln H_V$ ve $\ln(F^{5/3}/d^3)$ grafiğinden hesaplanan m ve K sabitleri Zn katkılı Y-123 numunelerinin sertlik davranışını analiz etmek için kullanıldığında, üretilen numunelerin tüm katkı oranları için m>0,6 olarak bulunduğundan, malzemenin sertlik doğasının ISE davranışına karşılık geldiği söylenebilir.

Tablo 6.27'de Zn katkılı Y-123 numuneleri için hesaplanan Vickers mikrosertlik değerlerinin doyum bölgesi ile IIC modelinden hesaplanan H_{IIC} değerleri karşılaştırılmıştır. IIC modelinden elde edilen setlik değerleri Vickers mikrosertlik değerlerinin doyum bölgesi aralığına denk gelmektedir. Buna göre Zn katkılı Y-123 numunelerinin sertlik değerlerini yorumlayabilmek için en uygun model IIC modelidir.



Şekil 6.42 Zn katkılı Y-123 numunelerine ait ln H_V-ln $F^{5/3}/d^3$ grafiği

Tablo 6.27 Zn katkılı Y-123 numunelerine ait lnK ve m değerleri

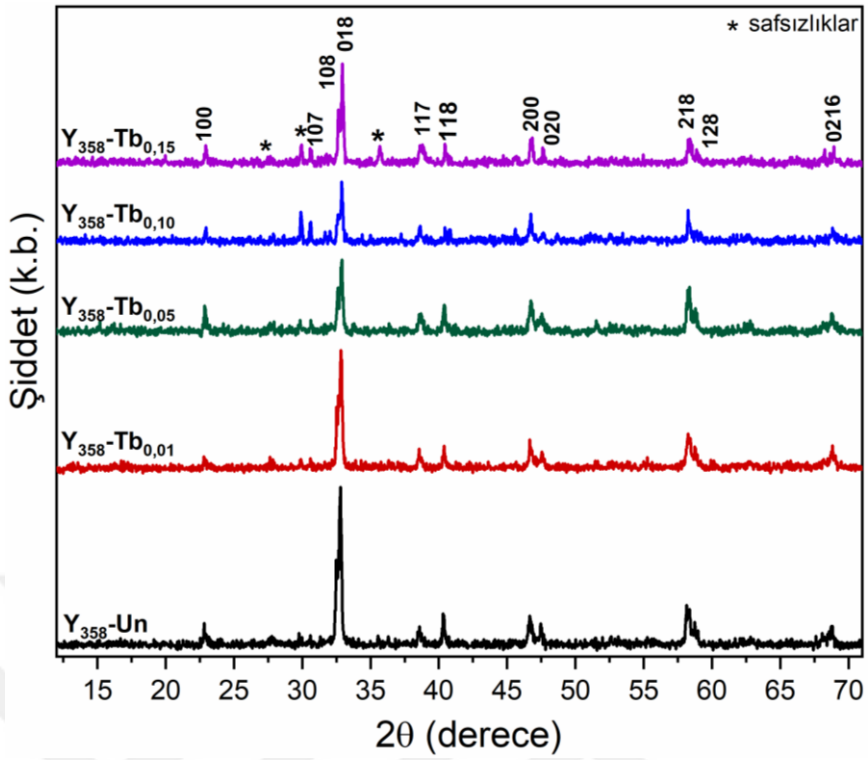
Numune	*IIC Modeli*			
	lnK $(N^{(3-5m)/3}/\mu m^{(2-3m)})$	***m***	H_V ***(GPa)***	H_{IIC} ***(GPa)***
Y_{123}-***Un***	1,084	1,084	4,374-3,643	3,915
Y_{123}-$Zn_{0,01}$	1,171	1,171	6,624-5,703	5,981
Y_{123}-$Zn_{0,05}$	1,025	1,025	5,930-5,010	5,376
Y_{123}-$Zn_{0,10}$	1,010	1,010	5,123-4,102	4,456
Y_{123}-$Zn_{0,15}$	1,096	1,096	7,616-6,173	6,781

6.3 Tb Katkılı Y-358 Numuneleri

6.3.1 XRD Analizi

$Y_{3-x}(Tb)_x\ Ba_5Cu_8O_{18-\delta}$, genel formülüne göre yapılan Tb katkılama işleminde x=0,01 0,05; 0,10 ve 0,15 olarak belirlenmiştir. Bu grupta Y-358 fazına Tb katkılanarak sol-jel yöntemiyle üretilen numunelerin XRD desenleri Şekil 6.43'te verilmiş ve grafik üstünde bazı önemli piklerin miller indisleri gösterilmiştir.

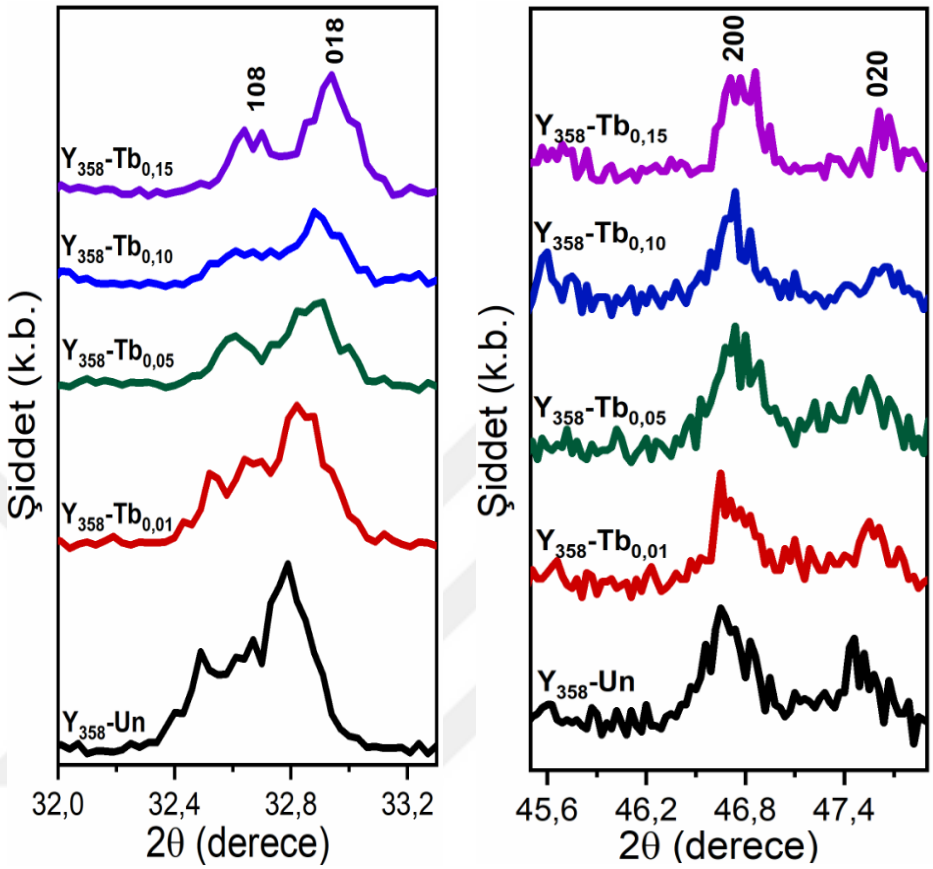
Y-358 fazında üç tane Y^{+3} atomu ile yer değiştirmesi beklenen Tb^{+3} iyonu bazı safsızlıklara neden olmuştur fakat ortorombik yapıyı bozmamıştır. Katkı miktarındaki artışla birlikte pik şiddetlerinde belirgin bir düşüş gözlenmiştir. 0,01'lik katkı oranından sonra pik şiddetindeki düşüşün yanı sıra bazı safsızlık pikleri görülmeye başlamıştır. Şekil 6.43'de (*) ile gösterilen bu safsızlıklardan biri Y-358 fazına ait 107 pikinin olduğu kısımdadır. Katkısız ve 0,01 katkılı numunede de çok düşük şiddette görülen bu pikler katkının artışıyla birlikte belirgin hale geldiğinden Y-358 fazına özgü piklerin yanısıra malzemenin kristal yapısındaki safsızlıklardan kaynaklanmış olan $BaCuO_2$ ve $BaTbO_3$ pikleri olabilir. 018 ana pikinin sağındaki diğer safsızlık ise $BaCO_3$ safsızlık piki olabilir. Bölüm 6.1'de ve 6.2'de incelenen Y-123 numunelerinin XRD pikleriyle karşılaştırıldığında Tb katkılı Y-358 numunelerinin XRD deseninin çok temiz olmaması ve saf Y-358 fazını elde etmenin güçlüğü elde edilen ortorombik süperiletken fazın safsızlıklar içeren bir Y-123 fazı olabileceğini düşündürmektedir.



Şekil 6.43 Tb katkılı Y-358 numunelerinin XRD grafiği

Şekil 6.44 ve Tablo 6.28'deki veriler Tb katkılı Y-358 fazına ait tüm numunelerin ortorombik kristal yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Bu sonuç hem ortorombik süperiletken faza ait tipik piklerin oluşmasıyla [(108)-(018) ve (200)-(020)pikleri] hem de tablodaki a, b, c örgü parametrelerinin değerleri ve ortorombiklik katsayısı değerleriyle örtüşmektedir. Literatürde ($a = 3{,}88\text{Å}$, $b = 3{,}82\text{Å}$ ve $c = 31{,}01\text{Å}$) olarak verilen Y-358 fazına ait örgü parametreleri ile kıyaslanan numunelerin ortorombik Y-358 yapısında oldukları görülmektedir. Tb katkılı Y-358 numuneleri için hesaplanan örgü parametrelerine bakıldığında, katkı oranı arttıkça a ve b parametrelerinde önemli bir değişiklik gözlenmezken, c parametresinde bir azalış söz konusudur. Tanecik boyutlarında da katkı artışı ile orantılı bir düşüş gözlenmektedir. Bunun yanı sıra, piklerin katkı oranındaki artışla birlikte sıralı bir şekilde yüksek açılara doğru kaydığı Şekil 6,44'de verilen grafiklerdeki katkı oranındaki artışla birlikte ana piklerin yüksek açılara doğru kaydığı her iki grafikte de izlenmektedir. Buna göre, Tb katkısının numunelerin kristal yapısındaki yer değiştirme mekanizmalarını önemli ölçüde etkilediği sonucuna varılabilir. Ayrıca (108)-(018) piklerinin ve (200)-(020) piklerinin belirgin olmamakla birlikte birbirinden ayrı

olduğu (108) pikinin (018) pikinden, ayrıca (200) pikinin de (020) pikinden büyük olması ortorombik süperiletken fazın oluştuğunu destekler niteliktedir.



Şekil 6.44 Tb katkılı Y-358 numunelerinin XRD grafiğindeki (108)-(018) ve (200)-(020) pikleri

Tablo 6.28 Tb katkılı Y-358 numunelerinin tanecik boyutu, örgü parametreleri ve ortorombiklik katsayısı değerleri

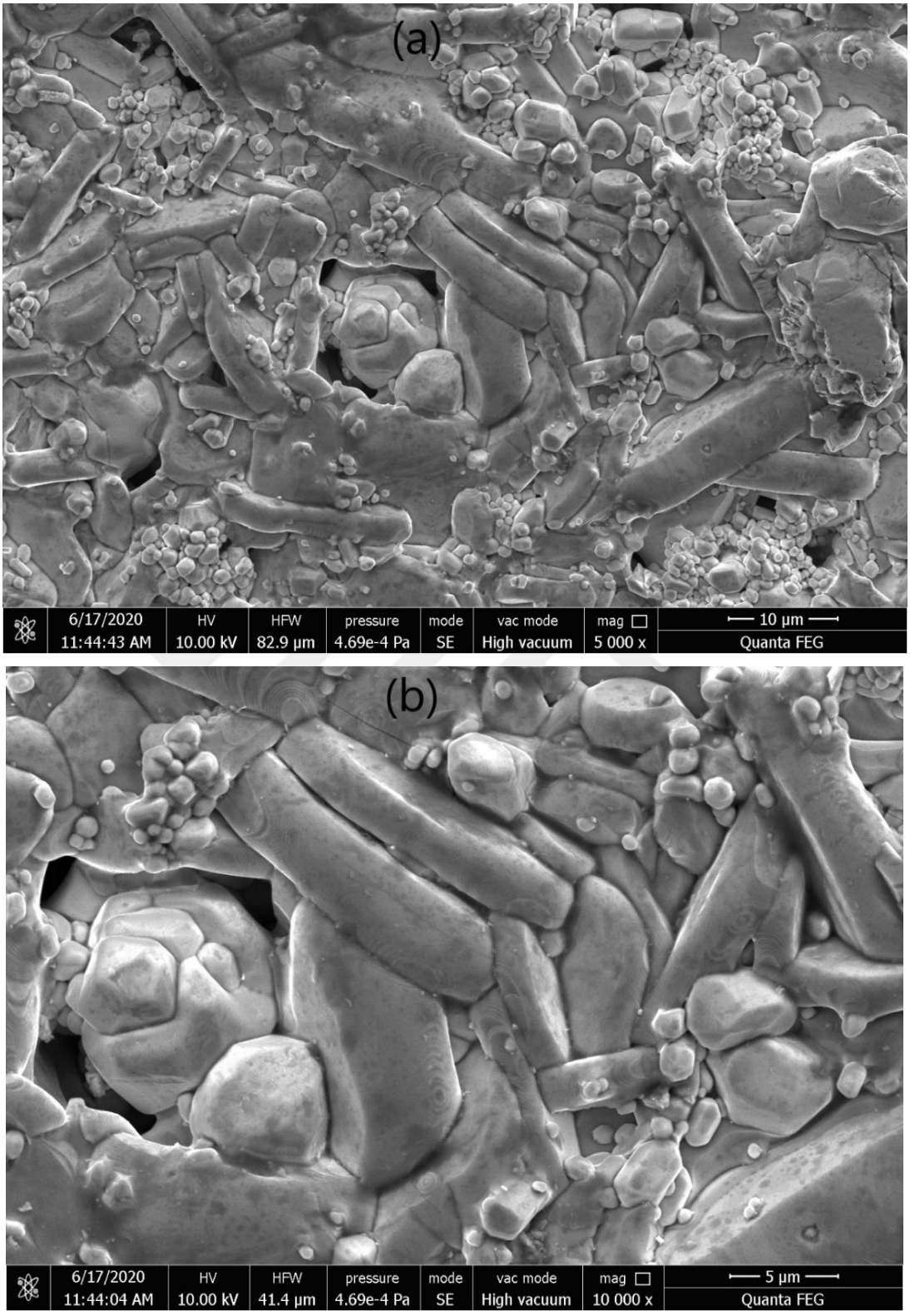
Numune	***Tanecik boyutu (nm)***	***a (Å)***	***b (Å)***	***c (Å)***	***V (Å^3)***	***δ***
Y_{358}-Un	28,35	3,894	3,831	31,445	469,103	0,812
Y_{358}-$Tb_{0,01}$	29,98	3,894	3,820	31,663	470,953	0,961
Y_{358}-$Tb_{0,05}$	26,06	3,887	3,824	31,688	471,036	0,809
Y_{358}-$Tb_{0,10}$	25,71	3,887	3,815	31,528	467,531	0,928
Y_{358}-$Tb_{0,15}$	25,43	3,889	3,820	31,054	461,337	0,900

6.3.2 SEM ve EDS Analizi

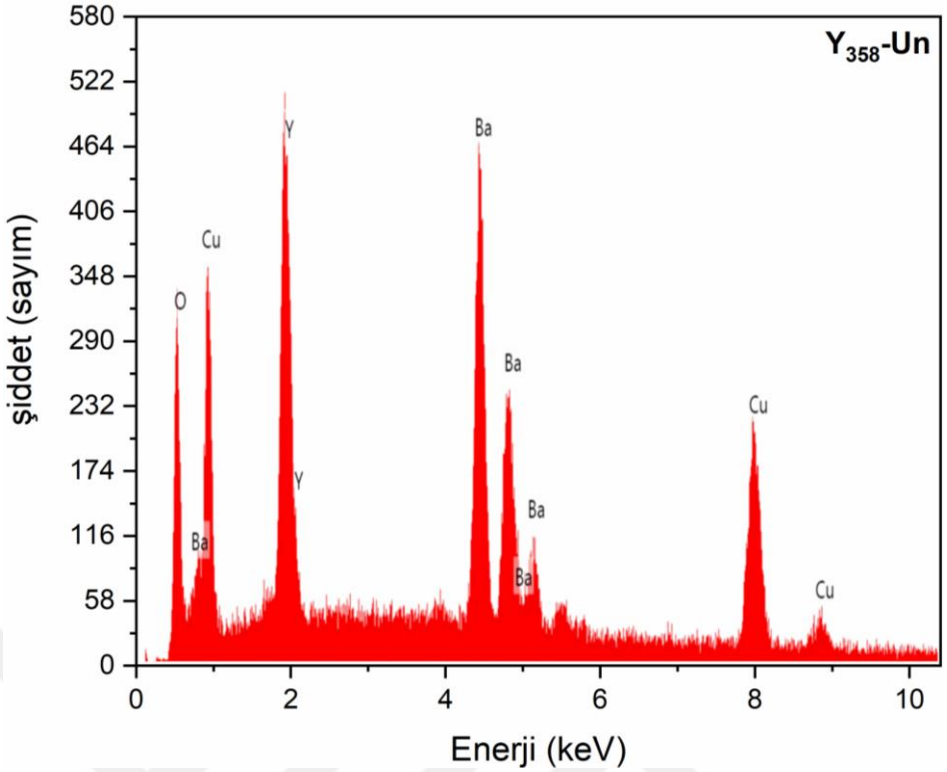
Sol-jel yöntemiyle üretilen katkısız ve Tb katkılı Y-358 numunelerinin SEM görüntüleri Şekil 6.45 (a)-(b), Şekil 6.47 (a), (b), Şekil 6.49 (a), (b) ve Şekil 6.51 (a), (b) ve Şekil 6.53 (a), (b) de verilmiştir. Bu gruptaki malzemelerin SEM görüntüleri 5000 ve 10000 büyütmede alınmıştır.

Tb katkısı ile tanecik büyüklüğünün katkı miktarı ile birlikte azaldığı, tanecikler arası mesafenin arttığı ve tanecik sınırlarında üzüm salkımı biçimli birikmenin olduğu SEM görüntülerinden kolaylıkla görülebilmektedir. Katkı miktarındaki artışa paralel olarak tanecik boyutu küçülmüş, tanecik sınırları genişlemiş ve tanecik yönelimleri daha düzensiz bir hale gelmiştir. Daha gözenekli bir yapı oluşmaya başlamıştır. Bu sonuçların XRD sonuçlarını desteklediği görülmektedir.

Katkısız ve Tb katkılı Y-358 örneklerine ait EDS analizinin görüntüleri ise Şekil 6.46 (a)-(b), Şekil 6.48 (a)-(b), Şekil 6.50 (a)-(b) ve Şekil 6.52 (a)-(b) ve Şekil 6.54 (a)-(b) de verilmiştir. EDS analizi sürecinde elde edilen kristal yapıyı oluşturan elementlerin yüzde dağılımları ise Tablo 6.29 ile Tablo 6.33 arasında gösterilmiştir. EDS sonuçlarına göre katkı miktarındaki arışla birlikte Y yüzdesi düzenli olarak azalırken (18,25'den 12,13'e), Tb yüzdesi yaklaşık olarak aynı oranda artmıştır (0,73'den 1,43'e). Cu ve Ba oranları küçük sapmalarla birlikte aynı yüzde oranlarında kalmıştır. 0,10 ve 0,15 katkı oranında O yüzdesinin biraz düşük olduğu gözlenmektedir. Bu durum numunelerdeki oksijenlenme problemlerinden yada kristal yapıdaki safsızlıklardan kaynaklanmış olabilir. Üretilen numunelere ait EDS sonuçlarından yapıya giren Tb iyonu oranının artışı ile Y miktarının azaldığı hedeflenen şekilde Tb/Y kısmi yer değiştirmesinin gerçekleştiği sonucuna ulaşılabilir.



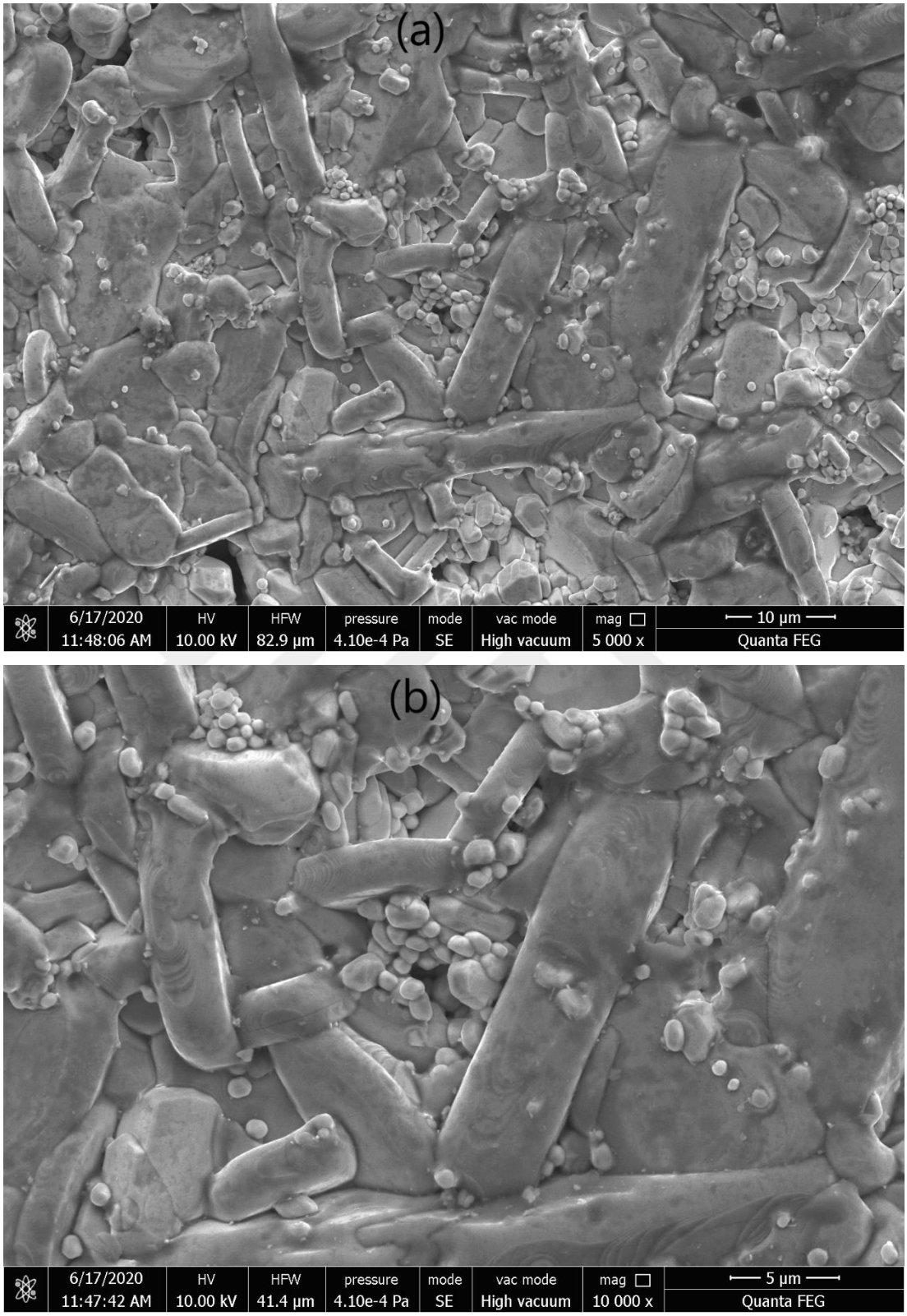
Şekil 6.45 Katkısız Y-358 numunesine ait a)5000 büyütmede SEM görüntüsü b)10000 büyütmede SEM görüntüsü



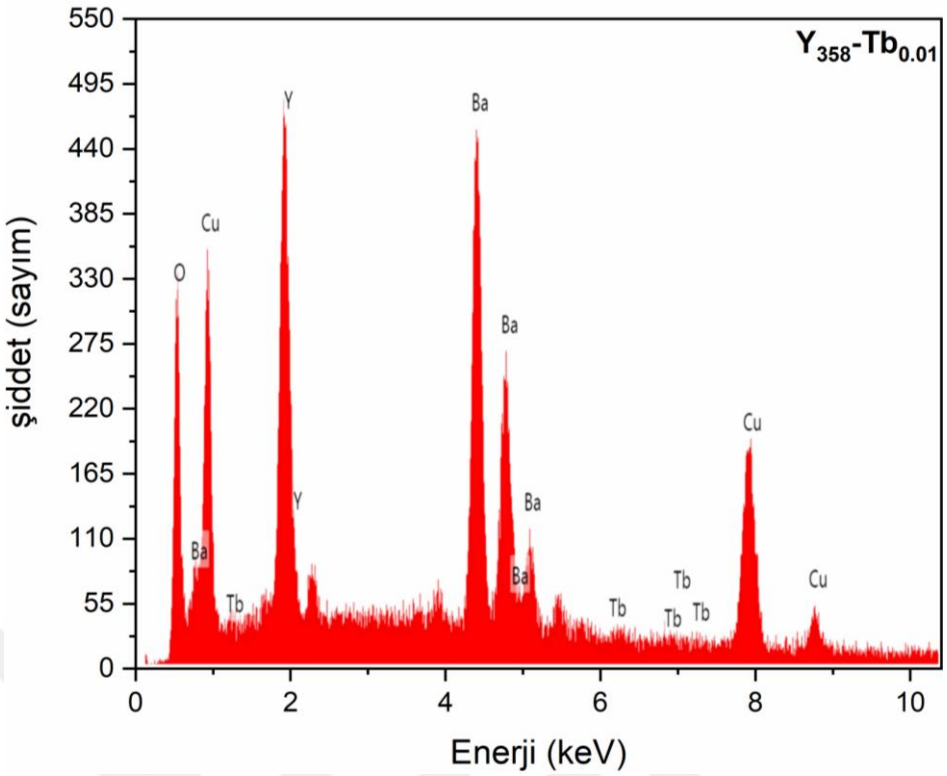
Şekil 6.46 Katkısız Y-358 numunesine ait EDS görüntüsü

Tablo 6.29 Tb Katkısız Y-358 numunesinin EDS sonuçları

Element	*Ağırlık %*	*Atomik %*	*Net şiddet*
O	13,43	47,71	97,59
Y	19,02	12,16	178,94
Ba	42,22	17,48	251,45
Cu	25,33	22,66	152,09



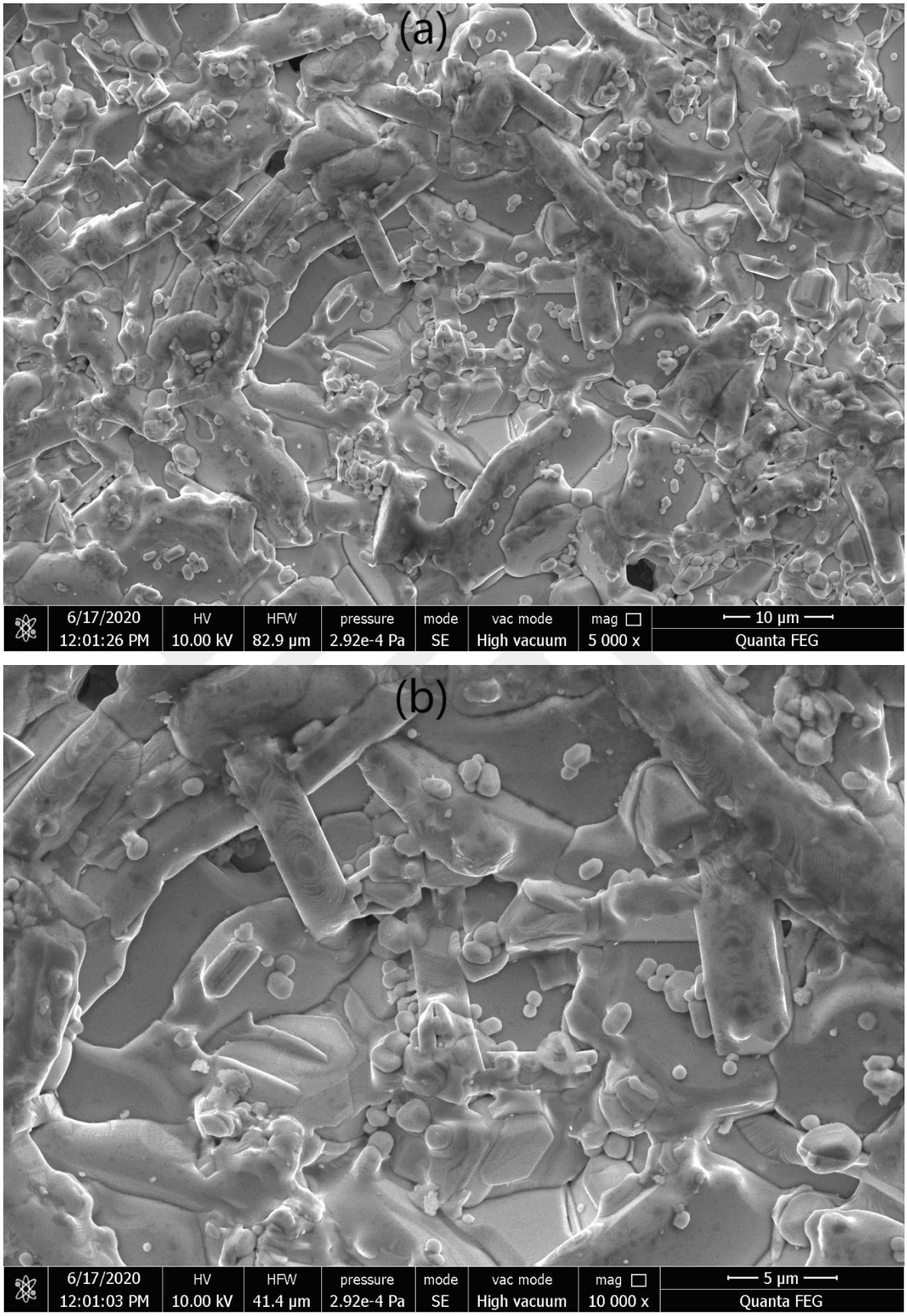
Şekil 6.47 %1 Tb katkılı Y-358 numunesine ait (a) 5000 büyütmede SEM görüntüsü (b) 10000 büyütmede SEM görüntüsü



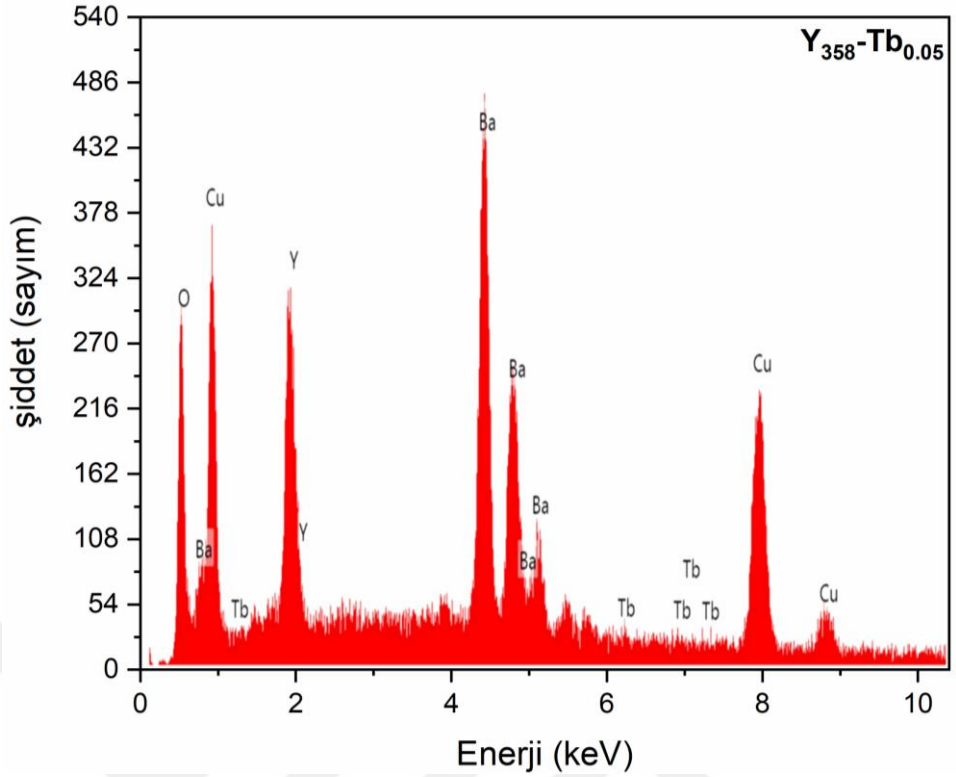
Şekil 6.48 %1 Tb katkılı Y-358 numunesine ait EDS görüntüsü

Tablo 6.30 %1 Tb katkılı Y-358 numunesinin EDS sonuçları

Element	*Ağırlık %*	*Atomik %*	*Net şiddet*
O	14,06	49,68	101,63
Y	18,25	11,6	166,61
Ba	44,15	18,17	256,33
Tb	0,73	0,26	3,26
Cu	22,81	20,29	133,34



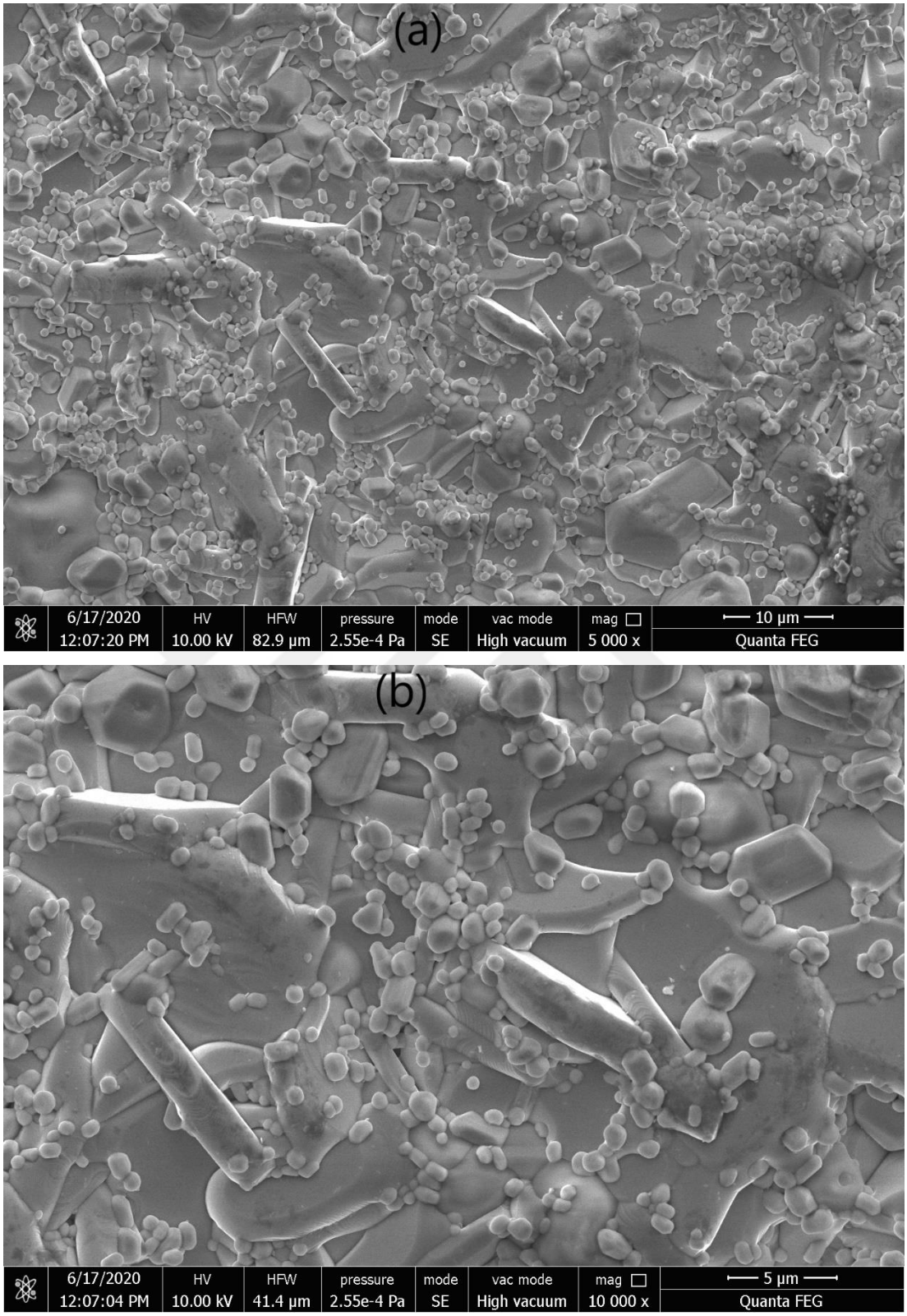
Şekil 6.49 %5 Tb katkılı Y-358 numunesine ait (a) 5000 büyütmede SEM görüntüsü (b) 10000 büyütmede SEM görüntüsü



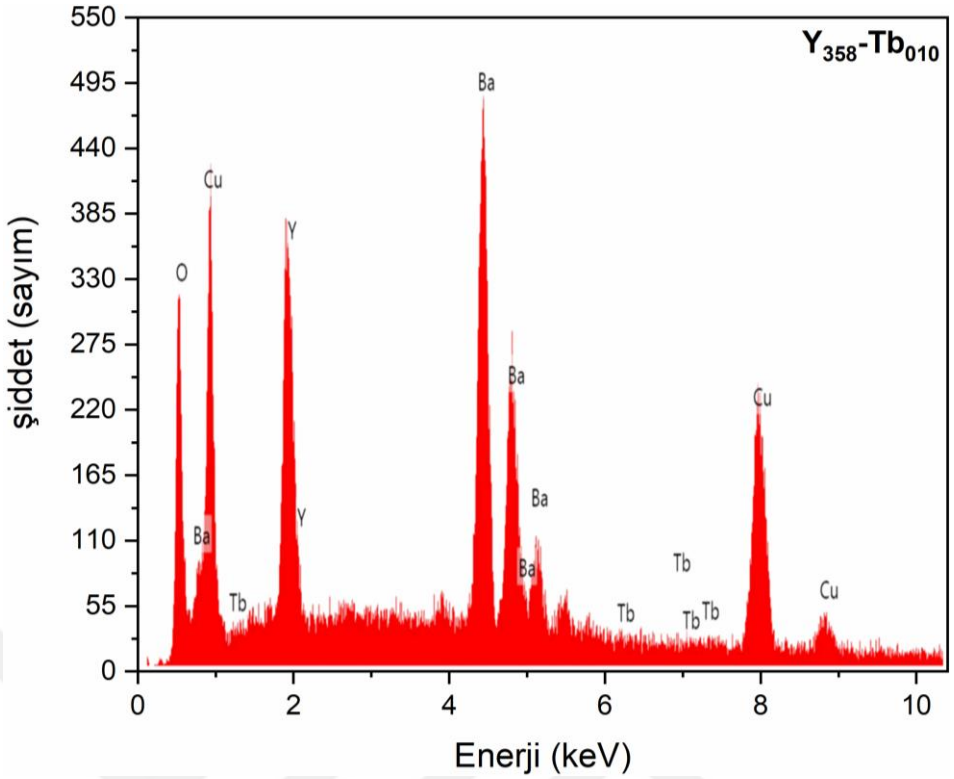
Şekil 6.50 %5 Tb katkılı Y-358 numunesine ait EDS görüntüsü

Tablo 6.31 %5 Tb katkılı Y-358 numunesinin EDS sonuçları

Element	*Ağırlık %*	*Atomik %*	*Net şiddet*
O	13,18	47,17	95,8
Y	16,63	10,71	147,32
Ba	42,68	17,79	244,55
Tb	0,86	0,31	3,78
Cu	26,66	24,02	153,23



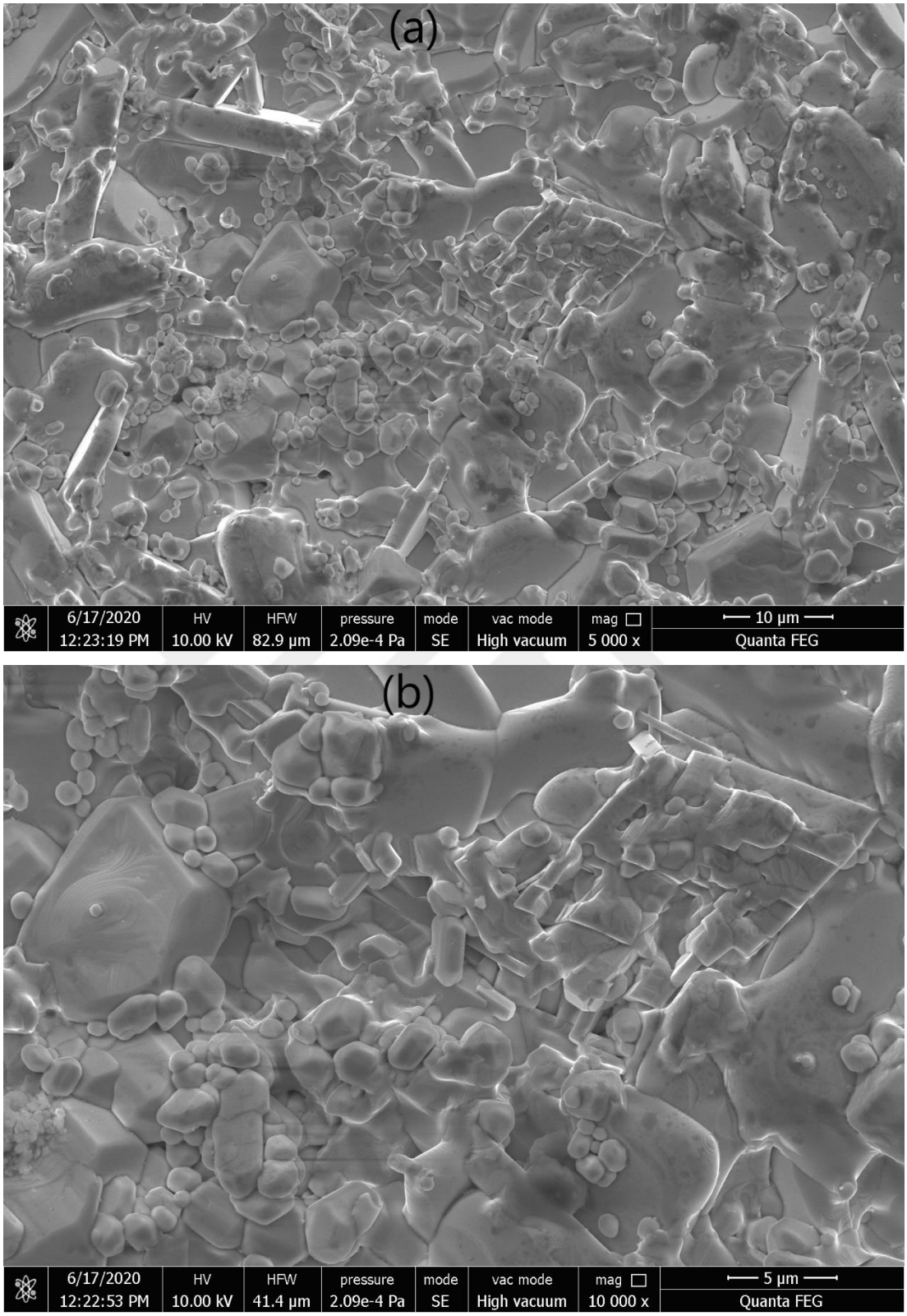
Şekil 6.51 %10 Tb katkılı Y-358 numunesine ait (a) 5000 büyütmede SEM görüntüsü (b) 10000 büyütmede SEM görüntüsü



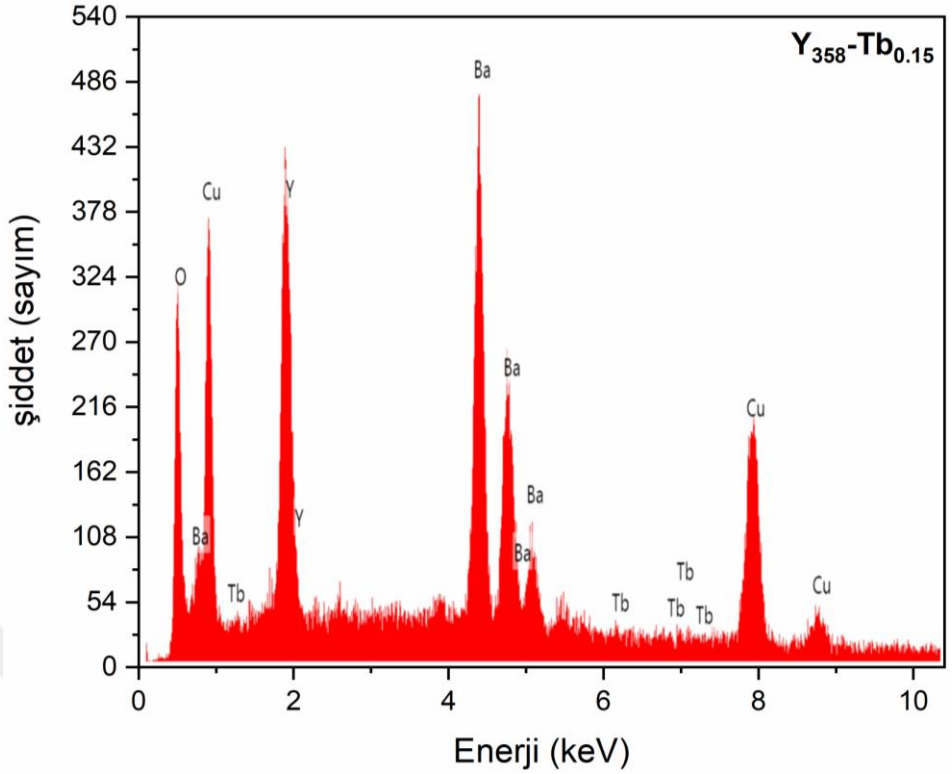
Şekil 6.52 %10 Tb katkılı Y-358 numunesine ait EDS görüntüsü

Tablo 6.32 %10 Tb katkılı Y-358 numunesinin EDS sonuçları

Element	*Ağırlık %*	*Atomik %*	*Net şiddet*
O	12,55	45,86	99,46
Y	14,22	9,35	128,87
Ba	44,44	18,91	265,88
Tb	1,08	0,4	4,94
Cu	27,71	25,49	165,54



Şekil 6.53 %15 Tb katkılı Y-358 numunesine ait (a) 5000 büyütmede SEM görüntüsü (b) 10000 büyütmede SEM görüntüsü



Şekil 6.54 %15 Tb katkılı Y-358 numunesine ait EDS görüntüsü

Tablo 6.33 %15 Tb katkılı Y-358 numunesinin EDS sonuçları

Element	*Ağırlık %*	*Atomik %*	*Net şiddet*
O	11,67	43,87	91,09
Y	12,13	8,2	102,37
Ba	45,91	20,1	261,16
Tb	1,47	0,56	6,38
Cu	28,82	27,27	163,03

6.3.3 Elektriksel Özdirenç Analizi

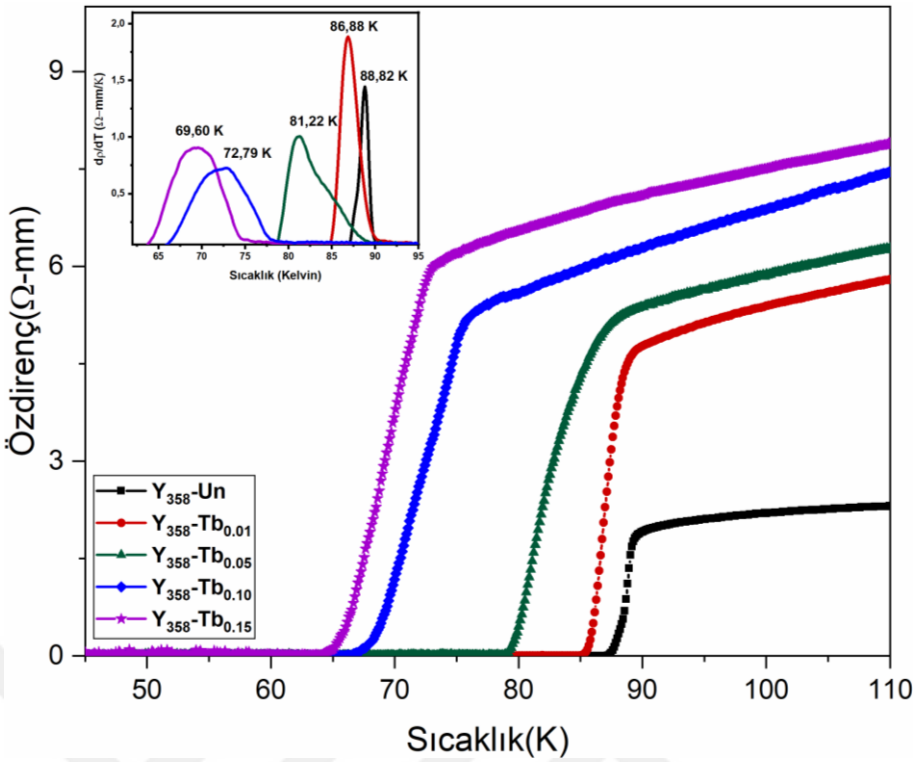
Tb katkılı Y-358 fazına ait numunelerin sıcaklığa bağlı ölçülen elektriksel özdirenç değerlerinin grafiği Şekil 6.55'de verilmiştir. Sol-jel yöntemi kullanılarak üretilen bu gruptaki Tb katkılı numunelerin tümü elektriksel özdirenç ölçümleri sonucuna göre süperiletken özellik göstermektedir. Yapıya giren Tb atomlarının Y-358 fazının ortorombik yapısını önemli ölçüde bozmadığı söylenebilir. Katkı miktarının artışıyla

birlikte kritik sıcaklık değerlerinde sıralı bir düşüş görülmüş fakat özellikle %5 Tb katkılı numuneden sonraki T_c değerlerinde daha belirgin bir düşüş izlenmiştir.

Şekil 6.55'e göre katkısız Y-358 numunesi belirgin bir farkla en yüksek geçiş sıcaklığına sahip olmasının yanı sıra en düşük oda sıcaklığı özdirenç değeri ve en düşük geçiş aralığı değerlerine sahiptir. Grafiklerden elde edilen T_c^{onset}, T_c^{offset} ve ΔT_c değerleri Tablo 6.34'de verilmiştir. Tabloda da belirtildiği gibi geçiş sıcaklığı (ΔT_c) değeri Tb katkı oranının artmasıyla birlikte artış göstermektedir. Ayrıca Tb katkısının artışı oda sıcaklığı özdirenç değerlerini de düzenli bir şekilde yükseltmiştir. Safsızlıkların oluşmaya başladığı 0,05 katkıdan sonra numunelerdeki geçiş aralığının çok yüksek olması XRD sonuçlarındaki safsızlık yorumlarını destekler niteliktedir.

Tablo 6.34 Tb katkılı Y-358 numunelerinin ρ-T ölçümüne ait değerler

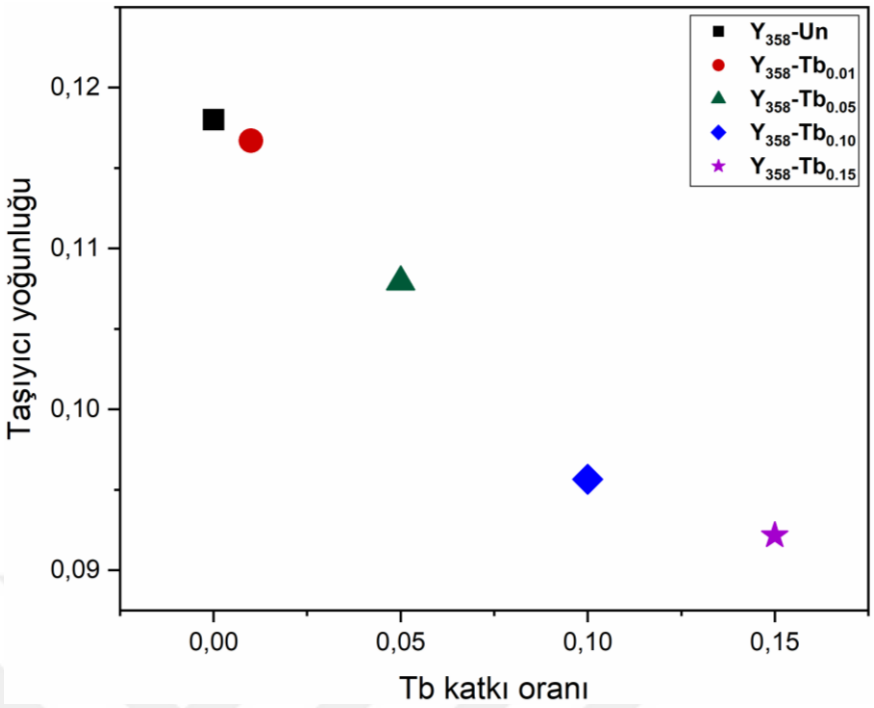
Numune	***Kritik Sıcaklık (K)***		ΔT_C***(K)***
	T_c^{onset}	T_c^{offset}	T_c^{onset}-T_c^{offset}
Y_{358}-***Un***	90,01	87,13	2,88
Y_{358}-$Tb_{0,01}$	89,9	86,21	3,69
Y_{358}-$Tb_{0,05}$	88,27	79,15	9,12
Y_{358}-$Tb_{0,10}$	76,91	67,13	9,78
Y_{358}-$Tb_{0,15}$	74,74	63,23	11,51



Şekil 6.55 Tb katkılı Y-358 numunelerinin özdirenç-sıcaklık grafiği

6.3.4 Taşıyıcı Yoğunluğu Analizi

Sol-jel üretim yöntemi ile elde edilen Tb katkılı Y-358 numunelerine ait taşıyıcı yoğunluğunun katkı miktarına bağlı değerleri Tablo 6.35'de verilmiştir. Tb^{+3} iyonlarının Y^{+3} iyonlarıyla yer değiştirmesi sonucunda numuneye ait taşıyıcı yoğunluğu değerleri katkı miktarındaki artışa paralel bir şekilde azalmıştır. Bu durum büyük ihtimalle CuO_2 düzlemlerindeki elektronik yapının değişmesi sonucu T_c ve taşıyıcı yoğunluğunun değişmesi nedeniyle gerçekleşir. Bu azalma eğilimi özellikle %10 ve %15 katkı oranları için çok belirgindir. Özellikle 0,10 ve 0,15 katkılı numunelere ait taşıyıcı yoğunluğu değerlerinin oldukça düşük olması, XRD ve ρ-T sonuçlarını desteklemektedir. Bu grupta üretilen süperiletken numunelere ait taşıyıcı konsantrasyonun katkı oranına bağlı değişimini gösteren grafik Şekil 6.56'da verilmiştir.



Şekil 6.56 Tb katkılı Y-358 Taşıyıcı yoğunluğunun katkı oranına bağlı değişimi

Tablo 6.35 Tb katkılı Y-358 numunelerinin taşıyıcı yoğunluğu değerleri

Numune	***Yük Taşıyıcı Yoğunluğu (p)***
Y_{358}-Un	2,88
Y_{358}-$Tb_{0,01}$	3,69
Y_{358}-$Tb_{0,05}$	9,12
Y_{358}-$Tb_{0,10}$	9,78
Y_{358}-$Tb_{0,15}$	11,51

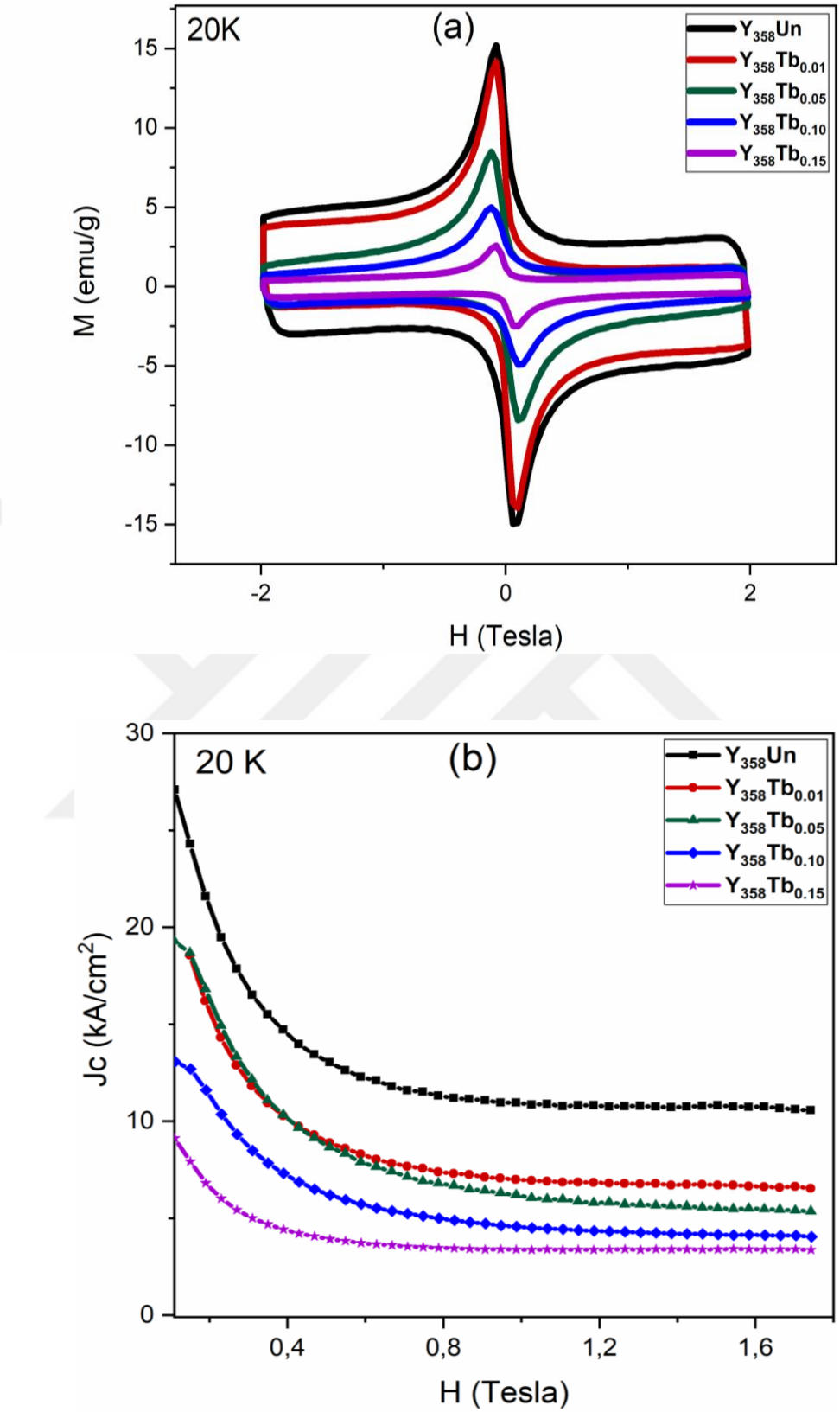
6.3.5 Manyetik Özelliklerin Analizi

Katkısız ve Tb katkılı Y-358 fazına ait numunelerin 20 K sıcaklıkta ölçülen manyetik alan-manyetizasyon grafikleri Şekil 6.57 (a)'da gösterilmiştir. Şekil 6.57 (b)'de ise aynı gruptaki numunelerin Bean modeline göre hesaplanan kritik akım yoğunluğunun manyetik alana bağlı değişimi verilmiştir.

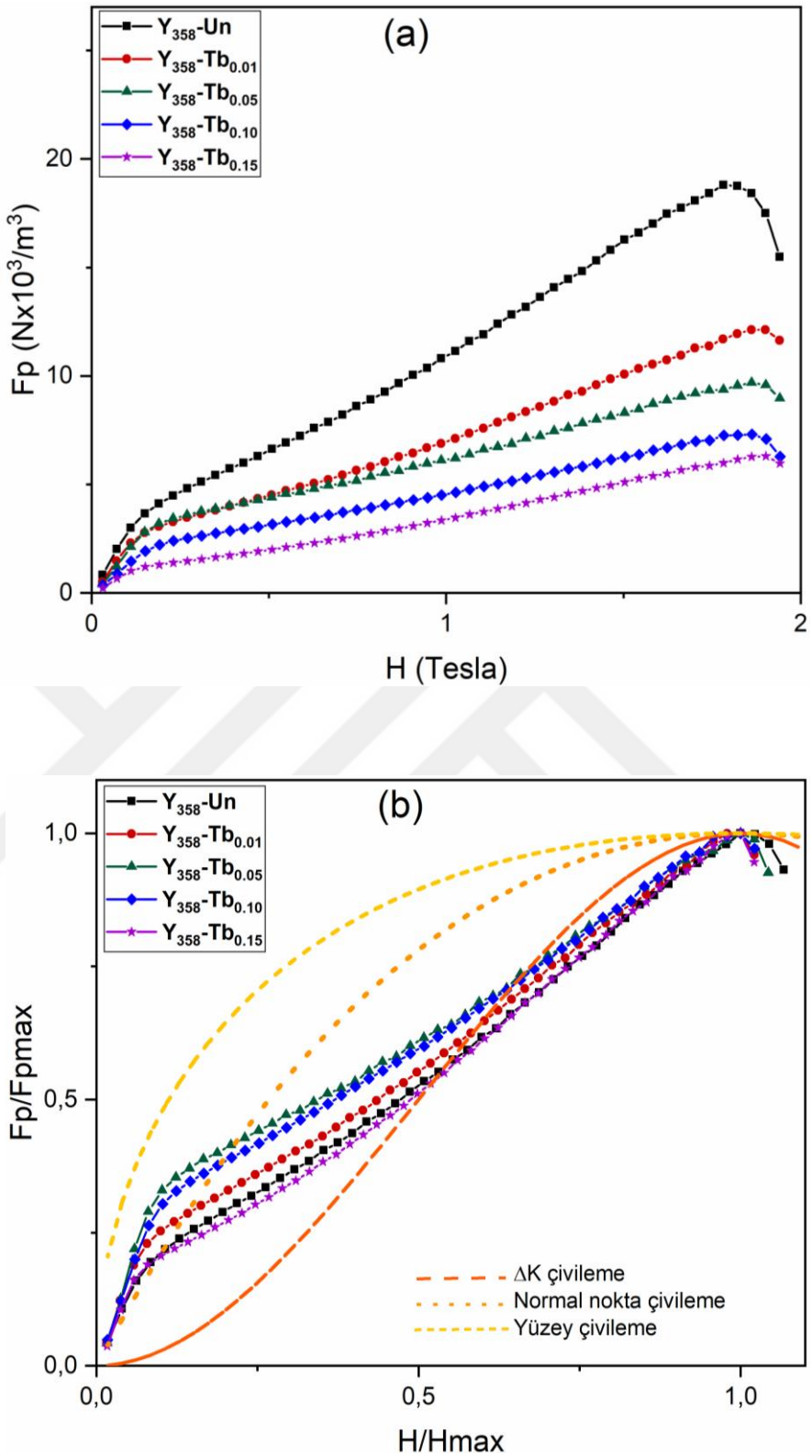
Bu gruptaki numunelere ait histerezis eğrileri incelendiğinde katkı oranındaki artışla birlikte manyetizasyon eğrilerinin çevrelediği alan düzenli bir şekilde daralmıştır yani malzemenin uygulanan manyetik alana karşı gösterdiği mıknatıslanma tepkisi

azalmıştır. Bunun nedeni akı tüplerinin denge konumu etrafında titreşmeleri ve hareket etmeleri sonucu diyamanyetik etkinin azalmasıdır. Histerezis eğrilerindeki daralma malzemeye nüfuz eden manyetik akı yoğunluğundaki artışa ve dolayısıyla kritik akım yoğunluğu değerlerinde azalmaya neden olmuştur. Bu durum Tb katkısındaki artışın akı sabitleme merkezlerine olumsuz etki yaptığını göstermektedir. Katkı oranının yüksek olduğu 0,10 ve 0,15 katkılı numunelerde manyetizasyon değerlerinde belirgin bir düşüş gözlenmiştir. Numunelerdeki safsızlıkların, kusurların ve tanecik boyutundaki küçülme ve tanecik sınırlarındaki yığılmalar bu durumun sebebi olarak gösterilebilir.

Tb katkılı Y-358 numunelerinin akı çivileme kuvveti büyüklüğünün manyetik alana bağlı değişimi Şekil 3.58 (a)'da verilmiştir. Manyetizasyon eğrilerindeki alan daralmasına paralel olarak, Tb katkı miktarının artması ile birlikte çivileme kuvveti değerleri de azalmıştır. Katkı oranındaki artış yapıda yeterli yapay çivileme merkezleri oluşturup akı sürüklenmesini engelleyememiş ve akı sabitleme değerleri azalmıştır. Şekil 3.58 (b)'de verilen grafikte ise normalize manyetik alana bağlı normalize edilmiş F_p/F_{pmax} değerleri gösterilmiştir. Deneysel sonuçlar teorik modelle karşılaştırılarak yorumlandığında, çivileme mekanizmasına en uygun modelin düşük manyetik alan değerlerinde normal nokta çivileme ve yüksek manyetik alan için ΔK çivileme modeli olduğu anlaşılmaktadır. Nokta çivileme türü teorik modele göre nokta geometrisine sahip çivileme merkezlerinin oluşumundaki en önemli etkenin yapıdaki safsızlık bölgeleri olduğu söylenebilir. Buna göre, Y-358'e yapılan katkılamanın kristal yapıya tam olarak girmediğini ve yapıda oluşan safsızlık atomlarının kısmen birer akı sabitleme noktası gibi çalıştıklarını fakat nano boyutta olmayan safsızlıkların akı sürüklenmesine neden olduğunu ve çivileme kuvveti büyüklüğünü olumsuz etkilediklerini göstermektedir.



Şekil 6.57 Tb katkılı Y-358 numunelerinin 20 K'de (a) manyetizasyon- manyetik alan grafiği (b) kritik akım yoğunluğu-manyetik alan grafiği



Şekil 6.58 Tb katkılı Y-358 numunelerinin 20 K'de (a) Çivileme kuvvetinin manyetik alana bağlı eğişim grafiği (b) Normalize çivileme kuvvetinin normalize manyetik alana bağlı değişim grafiği

6.3.6 Mekanik Özelliklerin Analizi

Sol-jel yöntemi kullanılarak üretilen Y-358 fazındaki Tb katkılı süperiletken numuneler üzerinde yapılan mikrosertlik ölçümleri sonucunda; katkılı numunelerin sertlik davranışlarında katkısız numuneye göre belirgin bir değişim görülmüştür (Şekil 6.59). En düşük sertlik değeri katkısız numuneye aittir. Katkılı numunelerde katkı oranının artmasıyla sertlik değeri azalmıştır. Tüm numuneler ISE davranışı göstermiştir. Elde edilen sonuçlara göre katkı oranı ile malzemelerin mikrosertlik değerinde gözlenen bu azalma, tanecik boyutundaki küçülme, tanecikler arasındaki gözenekliliğin artması ve aynı zamanda tanecik sınırlarında safsızlıkların oluşmaya başlaması ile ilişkilendirilebilir.

Tablo 6.38 incelendiğinde ise, katkılı numuneler arasında; en yüksek sertlik, esneklik modülü ve kırılma dayanımı değerleri %1 Tb katkılı numuneye aittir ve tüm katkılı numuneler için bu değerler katkısız numune için elde edilen değerlerden büyüktür.

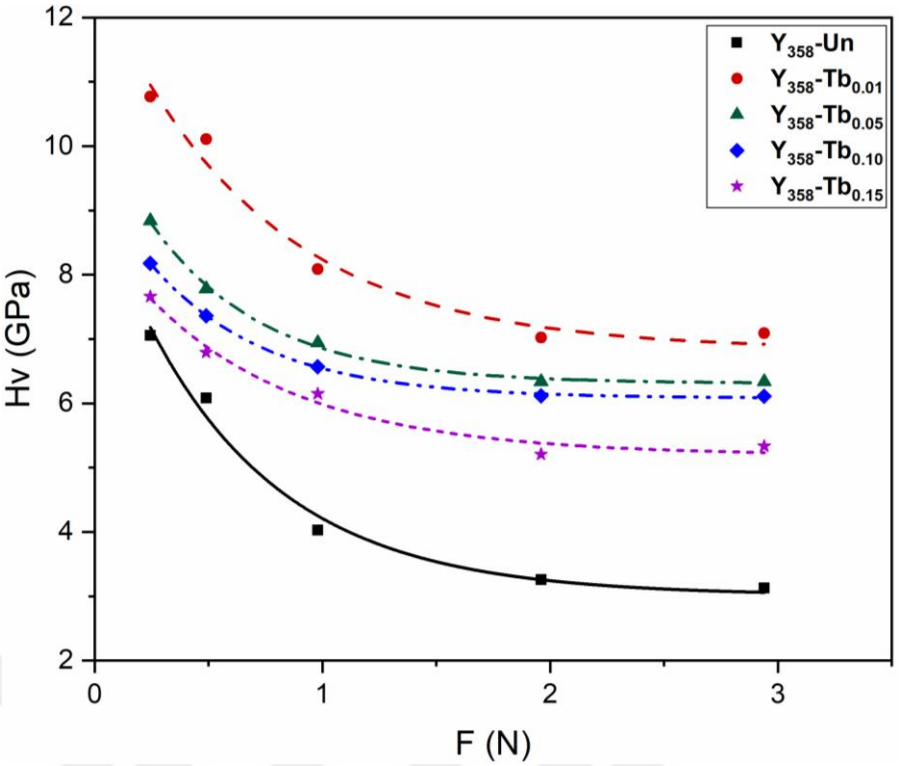
Katkısız ve Tb katkılı Y-358 numunelerine ait yüke bağlı olarak değişen sertlik değerleri ve sertlikle ilişkili diğer parametreler Tablo 6.36'da verilmiştir. Tablodan izlenen verilere göre yüke bağlı E, Y, K_{IC} ve B_i değerleri, uygulanan yükün artışına bağlı olarak azalırken aynı zamanda katkı oranındaki artışa bağlı olarak da azalır. E, Y, K_{IC} ve B_i için en küçük değerler katkısız numuneye aittir.

Tablo 6.36 Tb katkılı Y-358 numunelere ait H_v, E, Y, K_{IC} ve B_i değerleri

Numune	***F (N)***	***d (μm)***	***H_V (GPa)***	***E (GPa)***	***Y (GPa)***	***K_{IC} x10^{-2} ($Pa/m^{1/2}$)***	***B_i x 10^{-2} ($m^{1/2}$)***
Y_{358}-Un	0,245	8,02	7,057	578,339	2,352	522,803	1,350
	0,49	12,22	6,083	498,520	2,028	485,387	1,253
	0,98	21,24	4,029	330,163	1,343	395,013	1,020
	1,96	33,41	3,256	266,801	1,085	355,092	0,917
	2,94	41,76	3,126	256,180	1,042	347,952	0,898

Tablo 6.36'nın devamı

Numune	*F (N)*	*d (μm)*	*H_V (GPa)*	*E (GPa)*	*Y (GPa)*	*K_{IC} x10^{-2} ($Pa/m^{1/2}$)*	*B_i x 10^{-2} ($m^{1/2}$)*
Y_{358}-$Tb_{0,01}$	0,245	6,50	10,770	882,630	3,590	591,502	1,821
	0,49	9,48	10,105	828,173	3,368	572,964	1,764
	0,98	14,99	8,089	662,891	2,696	512,611	1,578
	1,96	22,75	7,023	575,576	2,341	477,659	1,470
	2,94	27,73	7,090	581,015	2,363	479,911	1,477
Y_{358}-$Tb_{0,05}$	0,245	7,17	8,840	724,469	2,947	436,835	2,024
	0,49	10,81	7,781	637,652	2,594	409,826	1,899
	0,98	16,18	6,944	569,046	2,315	387,152	1,793
	1,96	23,95	6,339	519,478	2,113	369,906	1,714
	2,94	29,33	6,339	519,542	2,113	369,929	1,714
Y_{358}-$Tb_{0,10}$	0,245	7,45	8,179	670,309	2,726	391,449	2,089
	0,49	11,11	7,364	603,489	2,455	371,426	1,983
	0,98	16,63	6,569	538,371	2,190	350,816	1,873
	1,96	24,37	6,119	501,483	2,040	338,584	1,807
	2,94	29,87	6,112	500,925	2,037	338,395	1,806
Y_{358}-$Tb_{10,15}$	0,245	7,70	7,660	627,790	2,553	423,879	1,807
	0,49	11,57	6,793	556,674	2,264	399,149	1,702
	0,98	17,19	6,149	503,944	2,050	379,775	1,619
	1,96	26,42	5,207	426,738	1,736	349,475	1,490
	2,94	31,97	5,333	437,098	1,778	353,691	1,508

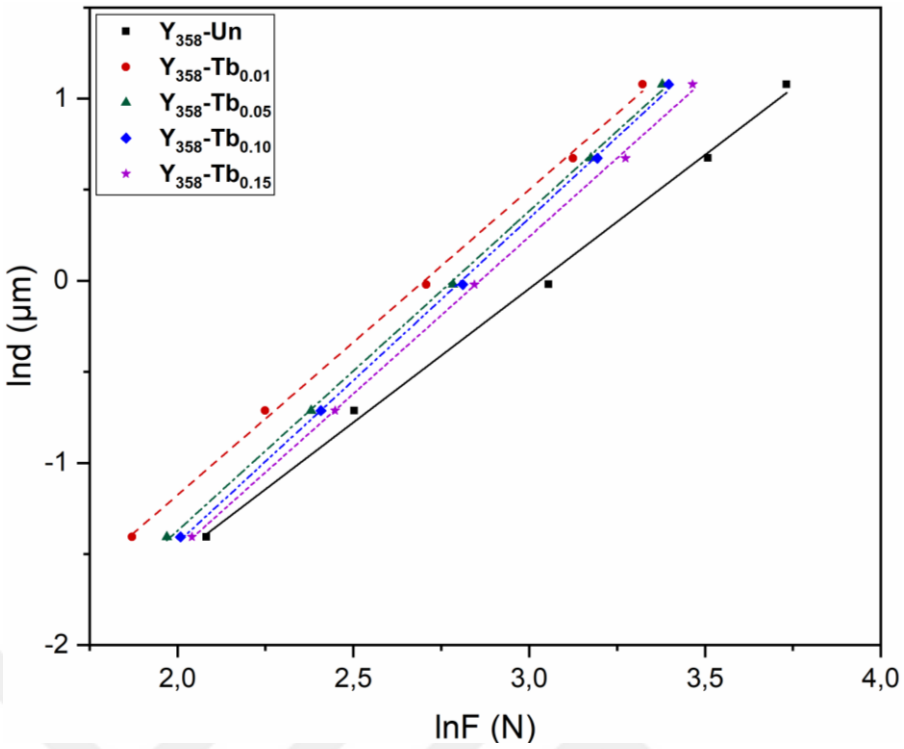


Şekil 6.59 Tb katkılı Y-358 numunelerine ait mikrosertlik grafiği

6.3.6.1 Modellemeler

Tb katkılı Y-358 malzemelerinin mikrosertlik değerleri bazı modellemeler kullanılarak incelenmiştir.

Meyer Yasası: Tb katkılı Y-358 malzemelerinin sertlik özelliklerinin Meyer Yasasına göre analizi yapılırken Şekil 6.60'daki lnF'nin lnd'ye bağlı değişim grafiğinden bulunan n değerleri ve lnA değerleri kullanılmıştır. Elde edilen değerler Tablo 6.37'de gösterilmiştir. Buna göre üretilen tüm numunelerin Meyer indisi değerleri 2'den küçük olduğundan, malzemenin ISE davranışı gösterdiği ve katkılı tüm numunelerin n değeri 1,6'dan büyük olduğu için bu malzemeler yumuşak, n değeri 1,468 olan katkısız numune sert kabul edilebilir. Ayrıca %15 katkılı numune dışında, katkı oranı ile birlikte n değeri de artmıştır.

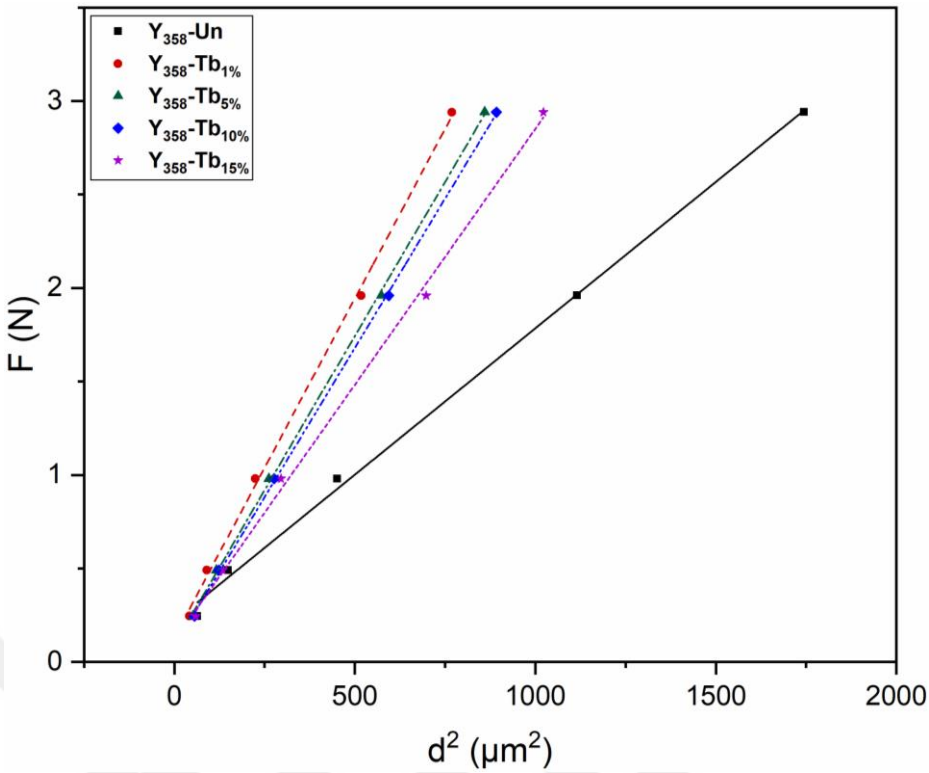


Şekil 6.60 Tb katkılı Y-358 numunelerine ait lnF-lnd grafiği

Tablo 6.37 Tb katkılı Y-358 numunelerine ait n ve A değerleri

Numune	***Meyer***	
	n	***A (GPa)***
Y_{358}-Un	1,468	-4,449
Y_{358}-$Tb_{0,01}$	1,676	-4,528
Y_{358}-$Tb_{0,05}$	1,755	-4,881
Y_{358}-$Tb_{0,10}$	1,780	-4,998
Y_{358}-$Tb_{0,15}$	1,725	-4,934

Hays-Kendall (HK) yaklaşımı: Bu yaklaşımda Tb katkılı Y-358 numunelerinin Şekil 6.61'de verilen F'nin d^2'ye bağlı değişim grafiğinden hesaplanan A_{HK} ve W_{HK} değerleri yorumlanmıştır. Malzeme için kalıcı bir deformasyon oluşturabilecek minimum yük değeri (W_{HK}) pozitif olduğundan çentici ucun malzemede elastik deformasyona sebep olduğu söylenebilir. Tablo 6.38'de A_{HK}, W_{HK}, H_{HK} ve H_V'nin doyum değerleri verilmiştir.



Şekil 6.61 Tb katkılı Y-358 numunelerine ait F-d^2 grafiği

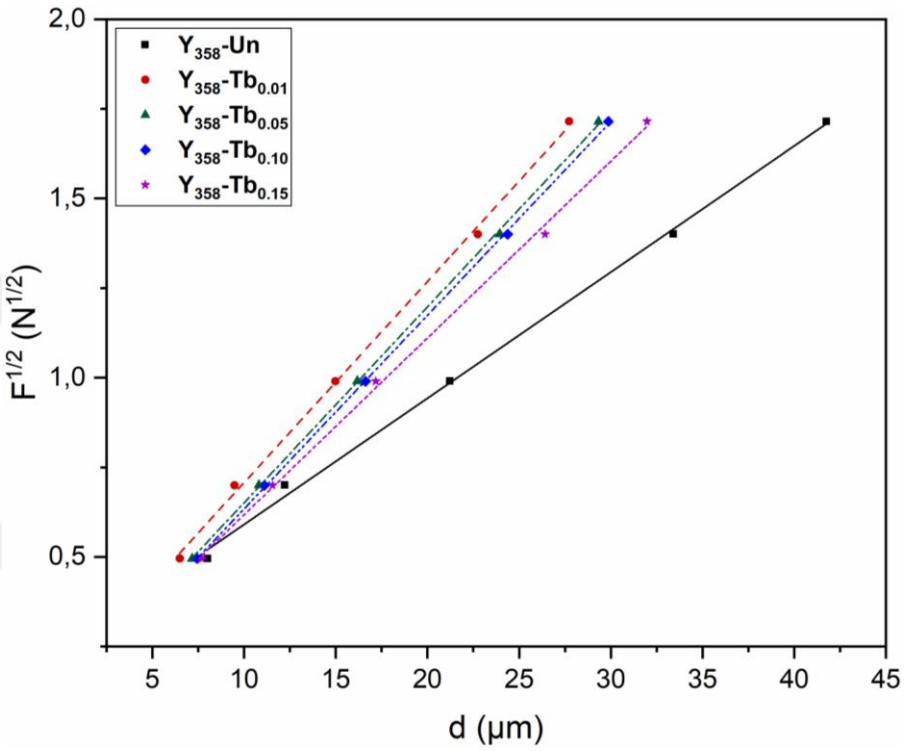
Tablo 6.38 Tb katkılı Y-358 numunelerine ait A_{HK} ve W_{HK} değerleri

Numune	***HK Modeli***			
	$A_{HK}x10^{-2}$ ***(GPa)***	$W_{HK}x10^{-2}$ ***(N)***	H_V ***(GPa)***	H_{HK} ***(GPa)***
Y_{358}***-Un***	0,157	21,892	4,029-3,126	2,904
Y_{358}***-Tb***$_{0,01}$	0,363	13,144	8,089-7,090	6,723
Y_{358}***-Tb***$_{0,05}$	0,330	9,369	6,944-6,339	6,117
Y_{358}***-Tb***$_{0,10}$	0,319	8,264	6,569-6,112	5,923
Y_{358}***-Tb***$_{0,15}$	0,274	11,358	6,149-5,333	5,077

HK yaklaşımı için hesaplanan yükten bağımsız mikrosertlik değerleri, gerçek sertliğin doyum bölgesi aralığında değildir. Bu durumda HK yaklaşımı malzemelerin mikrosertlik karakterinin analizi için uygun bir model değildir.

Elastik/plastik deformasyon (EPD) modeli: Bu modelde Tb katkılı Y-358 numunelerine ait Şekil 6.62'de verilen $F^{1/2}$'nin d'ye bağlı değişim grafiğinden

hesaplanan A_{EPD}, d_0 ve H_{EPD} değerlerinden yararlanılmıştır. Tablo.6.39'da hesaplanan d0, A_{EPD}, H_{EPD} ve H_V'nin doyum bölgesi değerleri verilmiştir. Tüm numuneler için d0 değerleri pozitif olduğundan malzemelerde elastik deformasyonun da oluştuğu söylenebilir. EPD modelinde hesaplanan yükten bağımsız mikrosertlik değerleri (H_{EPD}), Vickers mikrosertlik değerinin doyum bölgesi aralığının dışındadır. Buna göre, EPD modeli bu çalışma için uygun bir model değildir.

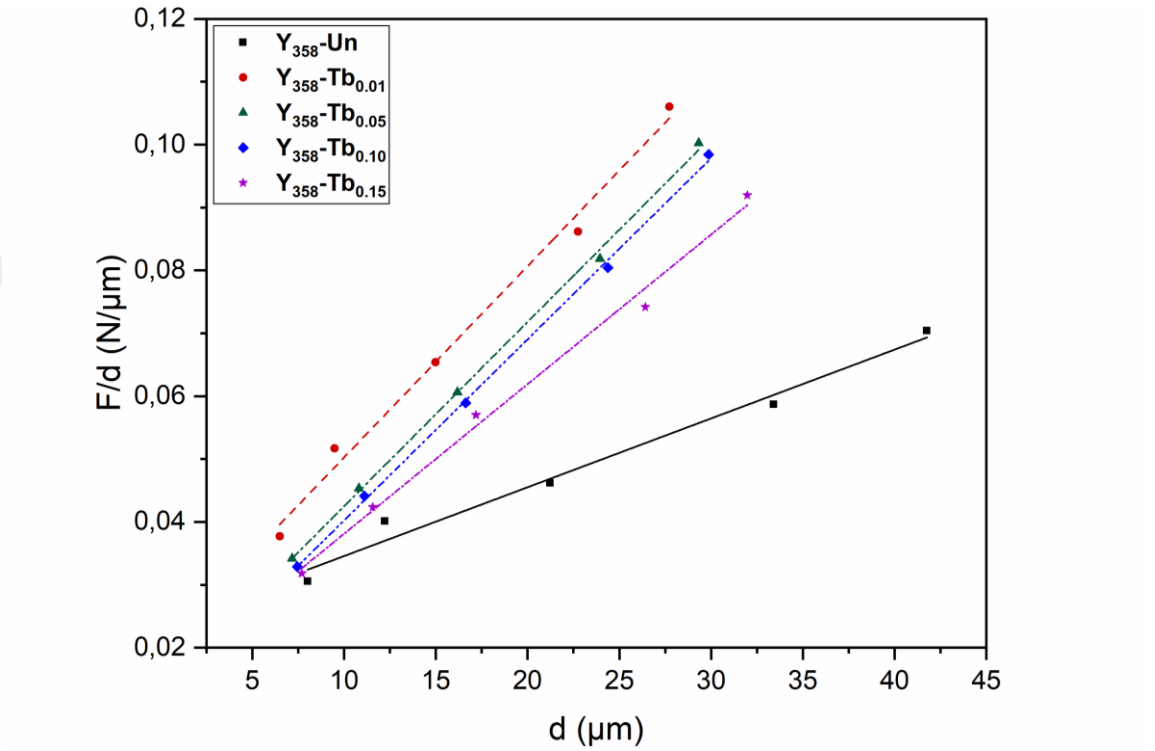


Şekil 6.62 Tb katkılı Y-358 numunelerine ait $F^{1/2}$-d grafiği

Tablo 6.39 Tb katkılı Y-358 numunelerine ait A_{EPD} ve d_0 değerleri

Numune	***EPD Modeli***			
	A_{EPD} x10^{-2} (GPa)	d_0x10^{-2} (μm)	H_V (GPa)	H_{EPD} (GPa)
Y_{358}-Un	0,124	23,843	4,029-3,126	2,299
Y_{358}-$Tb_{0,01}$	0,315	14,602	8,089-7,090	5,837
Y_{358}-$Tb_{0,05}$	0,298	10,525	6,944-6,339	5,528
Y_{358}-$Tb_{0,10}$	0,292	9,375	6,569-6,112	5,411
Y_{358}-$Tb_{0,15}$	0,243	12,411	6,149-5,333	4,513

Orantılı numune direnci (PSR) modeli: PSR modelinde, Tb katkılı Y-358 süperiletken seramik malzemelerin sertlik karakterini incelemek için elastik deformasyonla bağlantılı α sabiti ve plastik deformasyonla ilgili olan β sabitinden yararlanılmıştır. α ve β sabitleri Şekil 6.63'de verilen F/d'nin d'ye bağlı değişim grafiğinden hesaplanmıştır.



Şekil 6.63 Tb katkılı Y-358 numunelerine ait F/d-d grafiği

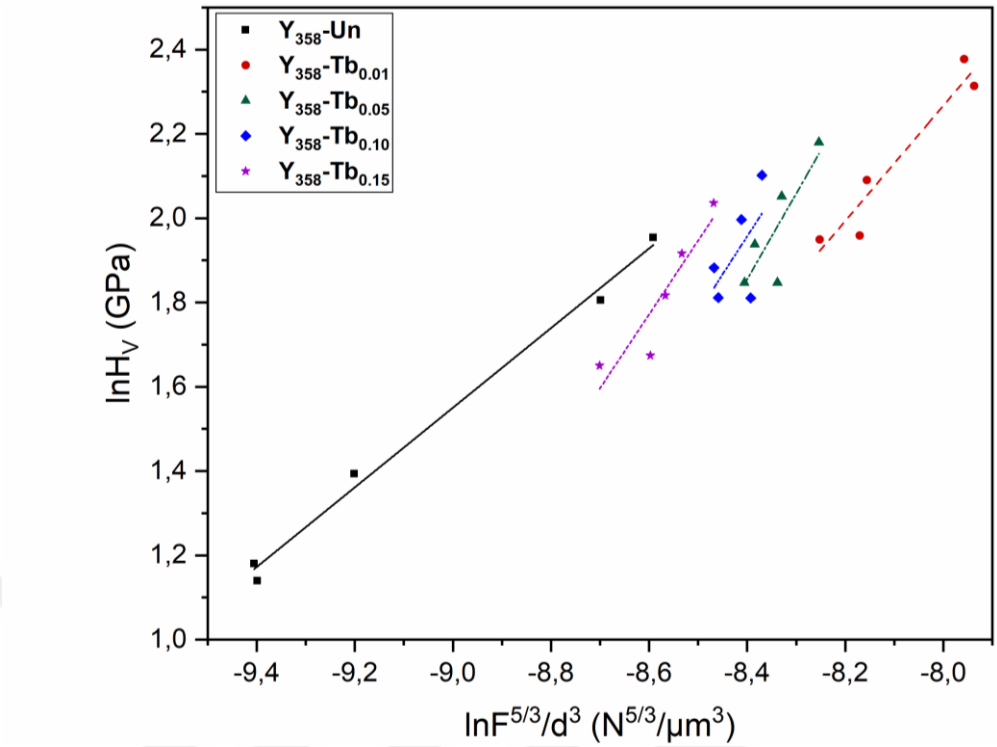
Tablo 6.40'da verilen α değerleri pozitif olduğundan malzemelerde plastik deformasyonun yanında elastik deformasyonun da olduğu söylenebilir. PSR modeline göre hesaplanan mikrosertlik değerleri ise gerçek sertliğin doyum bölgesinin dışında olduğundan bu çalışma için uygun bir model olmadığı görülmüştür.

Tablo 6.40 Tb katkılı Y-358 numunelerine ait α ve β değerleri

Numune	*PSR Modeli*			
	$\alpha\ x10^{-2}$ *(N)*	$\beta\ x10^{-2}$ *(N/μm)*	H_V *(GPa)*	H_{PSR} *(GPa)*
Y_{358}-*Un*	2,363	0,109	4,029-3,126	2,030
Y_{358}-$Tb_{0,01}$	1,982	0,304	8,089-7,090	5,643
Y_{358}-$Tb_{0,05}$	1,317	0,293	6,944-6,339	5,438
Y_{358}-$Tb_{0,10}$	1,143	0,288	6,569-6,112	5,342
Y_{358}-$Tb_{0,15}$	1,431	0,238	6,149-5,333	4,414

Çentici kaynaklı kırılma (IIC) modeli: Tb katkılı Y-358 numuneleri için Şekil 6.64'de verilen $\ln H_v$ ve $\ln(F^{5/3}/d^3)$ grafiğinden elde edilen m değerleri, katkısız numune ve tüm katkılı numuneler için 0,6'dan büyük olduğundan numunelerin ISE davranışı gösterdiği söylenebilir.

Tablo 6.41'de Tb katkılı Y-358 numuneleri için hesaplanan m, lnK, H_{IIC} ve Vickers mikrosertliğinin doyum bölgesi değerlerleri verilmiştir. IIC modelinden elde edilen yükten bağımsız setlik değerleri, Vickers mikrosertlik değerlerinin doyum bölgesi aralığına denk gelmektedir. Buna göre Tb katkılı Y-358 numunelerinin sertlik değerlerinin yorumlanmasında en uygun model IIC modelidir.



Şekil 6.64 Tb katkılı Y-358 numunelerine ait ln H_v- ln $F^{5/3}/d^3$ grafiği

Tablo 6.41 Tb katkılı Y-358 numunelerine ait lnK ve m değerleri

Numune	***IIC Modeli***			
	lnK $(N^{(3-5m)/3}/\mu m^{(2-3m)})$	***m***	***H_V*** ***(GPa)***	***H_{IIC}*** ***(GPa)***
Y_{358}-Un	0,945	10,052	4,029-3,126	3,449
Y_{358}-$Tb_{0,01}$	1,368	13,214	8,089-7,090	7,426
Y_{358}-$Tb_{0,05}$	2,037	18,964	6,944-6,339	6,720
Y_{358}-$Tb_{0,10}$	1,794	17,026	6,569-6,112	6,602
Y_{358}-$Tb_{0,15}$	1,751	16,834	6,149-5,333	5,690

6.4 Zn Katkılı Y-358 Numuneleri

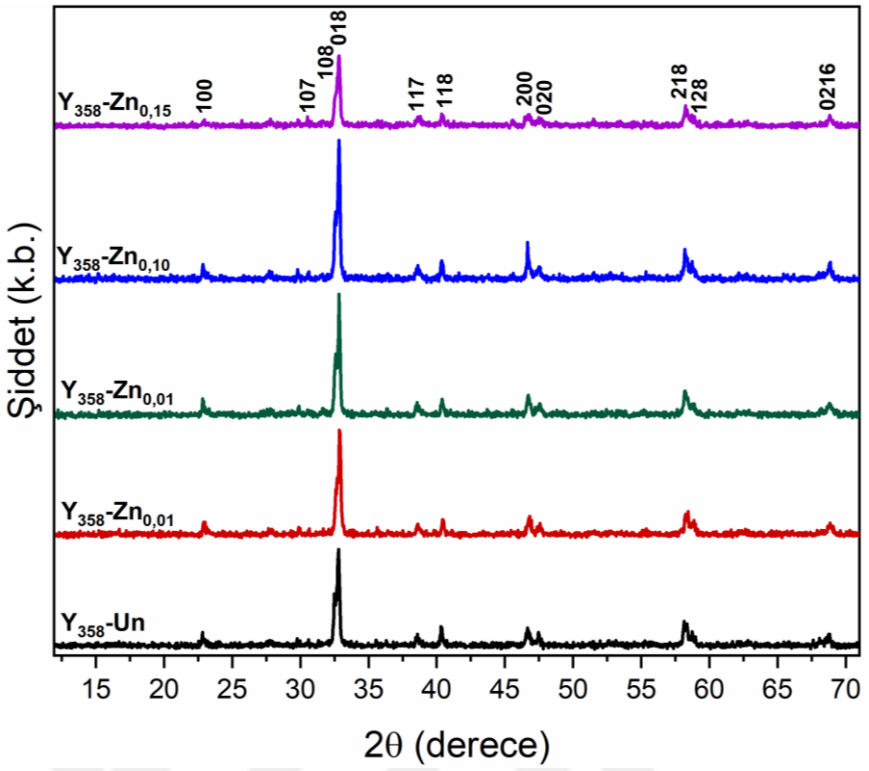
6.4.1 XRD Analizi

$Y_3Ba_5Cu_{8-x}(Zn)_xO_{18-\delta}$ genel formülüne göre sol-jel yöntemi kullanılarak üretilen Zn katkılı Y-358 numuneleri için katkı oranı x=0,01; 0,05; 0,10 ve 0,15 olarak belirlenmiştir. Üretilen numunelere ait XRD desenleri Şekil 6.65'de verilmiştir. Sol-

jel yöntemiyle üretilen Zn katkılı numunelerin XRD desenleri incelendiğinde, katkı miktarındaki artışla birlikte safsızlık izleri gözlenmekle birlikte Zn'ye ait önemli bir safsızlık piki izlenmemiştir.

Buna göre, Cu^{+2} atomu ile yer değiştirmesi beklenen Zn^{+2} iyonunun kristal yapıya girdiği söylenebilir fakat katkı miktarındaki artışla birlikte pik şiddetlerinde bir düşüş gözlenmiştir. Özellikle 0,15'lik Zn katkısı için pik şiddetindeki düşüş çok belirgindir. Y-123 numunelerinin XRD pikleriyle karşılaştırıldığında Zn katkılı Y-358 numunelerinin XRD deseninin çok temiz olmaması ve saf Y-358 fazını elde etmenin güçlüğü elde edilen ortorombik süperiletken fazın safsızlıklar içeren bir Y-123 fazı olabileceği ihtimalini göz ardı etmemek gerekir.

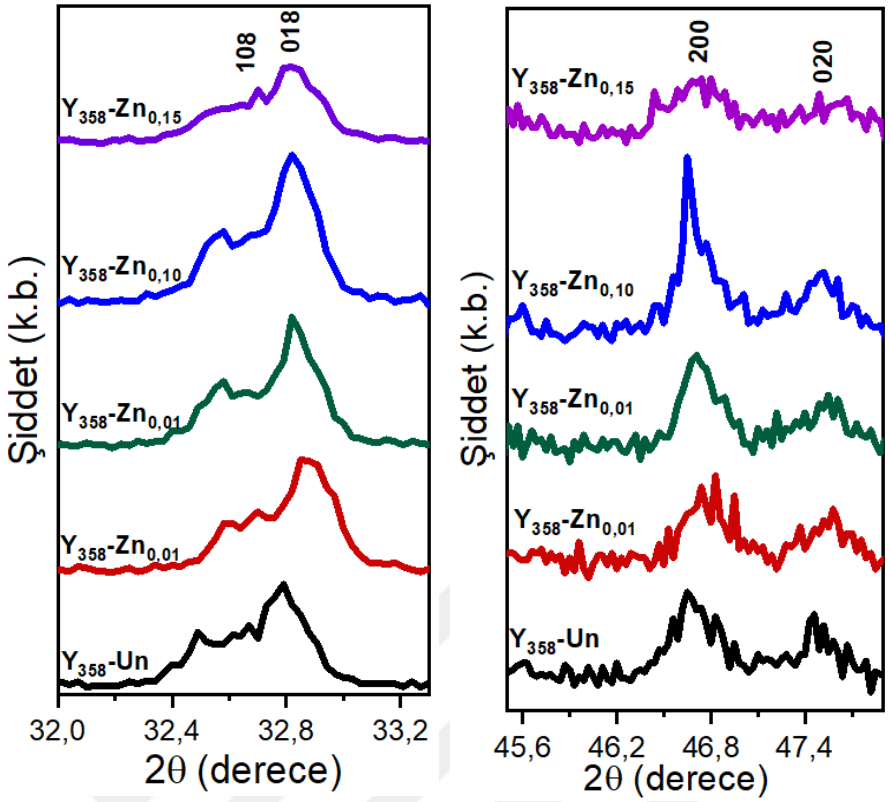
Şekil 6.66 ve Tablo 6.42'deki veriler Zn katkılı Y-358 fazına ait tüm numunelerin ortorombik kristal yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Bu sonuç hem ortorombik süperiletken faza ait tipik piklerin birbirinden ayrı bir şekilde oluşmasıyla (108)-(018) ve (200)-(020) pikleri hem de tablodaki a, b, c örgü parametrelerinin değerleri ve ortorombiklik katsayısı değerleriyle örtüşmektedir. Hem ortorombiklik katsayısı değeri hem de XRD kırınımındaki piklerin görünümü açısından %10 Zn katkılı numunene iyi ortorombik kristal yapı özelliklerine sahipken, 0,15 Zn katkılı numunede pik şiddetlerindeki belirgin düşüşün yanında, 108-018 ve 200-020 pikleri de birbirinden tam olarak ayrılmış değildir. Ayrıca %15 Zn katkılı numunenin tanecik büyüklüğü ve birim hücre hacmi değerleri de diğer numunelerden daha küçüktür (27,91 nm) ve a, b örgü parametrelerinde önemli bir fark olmamakla birlikte c parametresi de (30,899 $\AA$) diğer numunelere göre belirgin bir şekilde düşüktür.



Şekil 6.65 Zn katkılı Y-358 numunelerinin XRD grafiği

Tablo 6.42 Zn katkılı Y-358 numunelerinin tanecik boyutu, örgü parametreleri ve ortorombiklik katsayısı değerleri

Numune	***Tanecik boyutu (nm)***	***a (Å)***	***b (Å)***	***c (Å)***	***V (Å³)***	***δ***
Y_{358}-Un	28,35	3,894	3,831	31,445	469,103	0,812
Y_{358}-$Zn_{0,01}$	29,89	3,880	3,822	31,615	468,814	0,749
Y_{358}-$Zn_{0,05}$	29,04	3,889	3,824	31,662	470,941	0,840
Y_{358}-$Zn_{0,10}$	28,13	3,894	3,827	31,409	468,010	0,872
Y_{358}-$Zn_{0,15}$	27,91	3,892	3,829	30,899	460,412	0,812



Şekil 6.66 Zn katkılı Y-358 numunelerinin XRD grafiğindeki (108)-(018) ve (200)-(020) pikleri

Hesaplanan örgü parametreleri, literatür verileriyle kıyaslanabilir düzeydedir. Üretilen Zn katkılı Y-358 numunelerinin hesaplanan örgü parametreleri ve tanecik boyutları Tablo 6.45'de verilmiştir. Tanecik boyutu değerleri, Zn katkısının artması ile 0,05'lik katkı oranına kadar katkısız numuneye göre artış gösterse de katkı oranının artması ile azalma eğilimi göstermiştir. Katkı artışıyla birlikte ana piklerde yüksek açılara küçük bir kayma söz konusudur.

6.4.2 SEM ve EDS Analizi

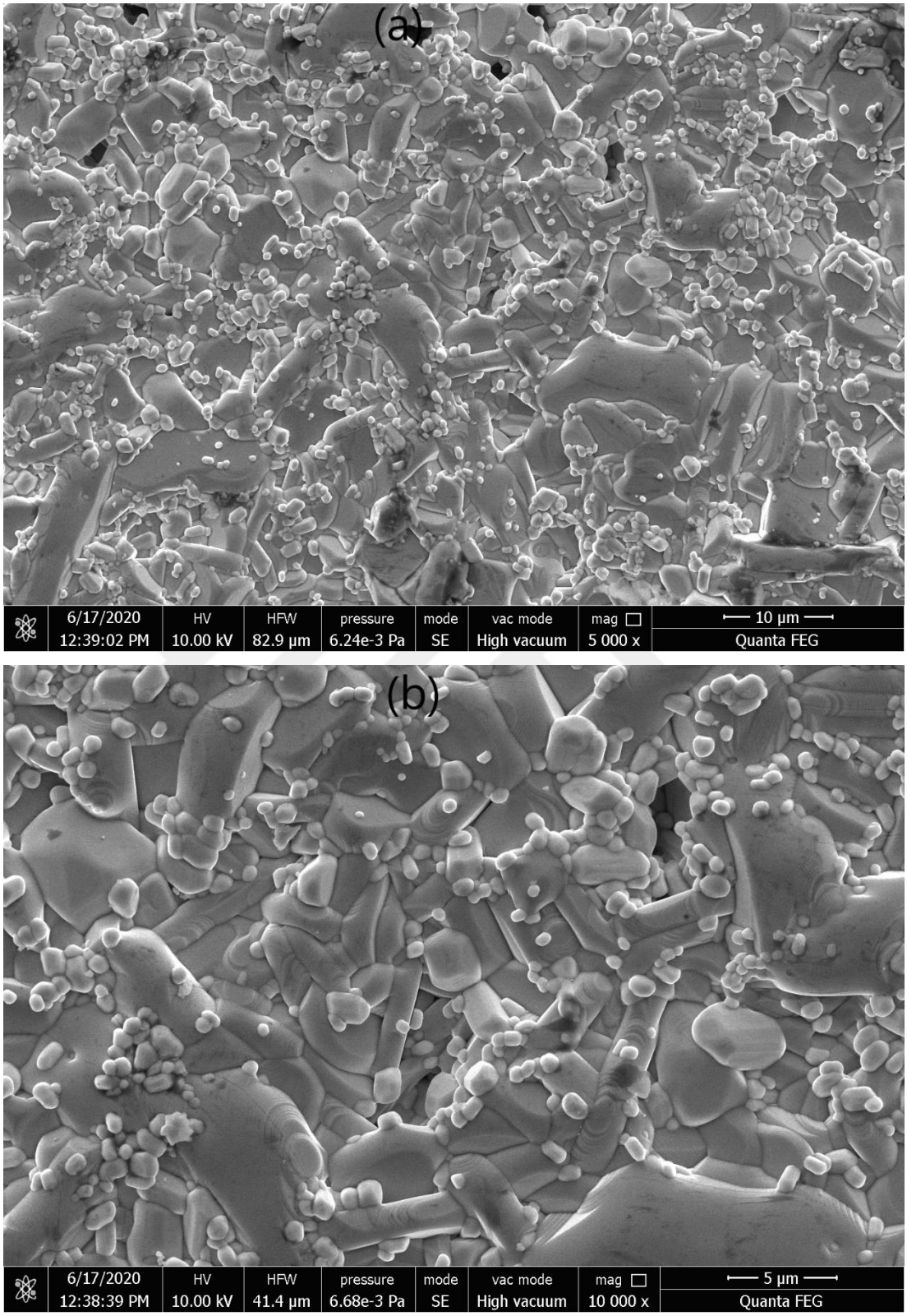
Şekil 6.67 (a)-(b), Şekil 6.69 (a)-(b), Şekil 6.71 (a)-(b) ve Şekil 6.73 (a)-(b) Zn katkılı Y-358 numunelerinin SEM görüntülerini içermektedir. SEM görüntüleri 5000 ve 10000 büyütmede alınmıştır.

SEM görüntüleri sol-jel yöntemi ile üretilen Zn katkılı numunelere ait olup, resimler 5000 ve 10000 büyütmede alınmıştır. Zn katkısıyla tanecikler arası mesafe ve tanecik sınırlarındaki değişim SEM görüntülerinden kolaylıkla anlaşılmaktadır. Özellikle 0,15 Zn katkılı numunelerde tanecikler daha küçük ve düzensizdir, düzlem kristal yapısı

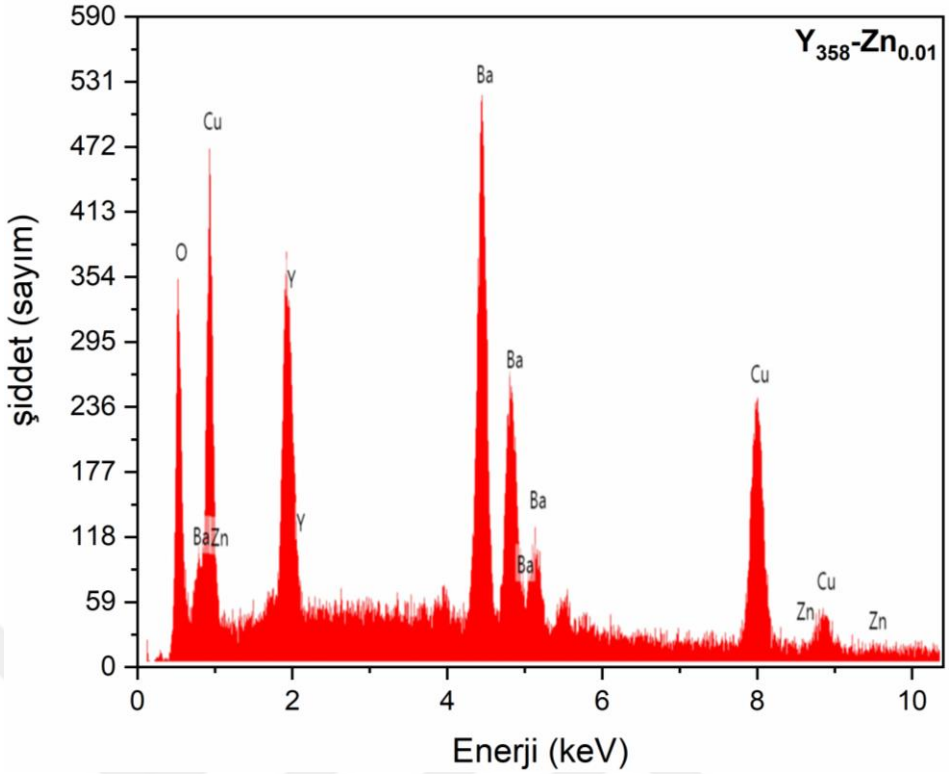
bozulmuş ve tanecikler sınır bölgelerinde birikmeler gözlenmiştir. Katkı oranı arttıkça tanecik yönelimleri de daha düzensiz hale gelmiştir.

Zn katkılı Y-123 numunelerinin EDS görüntüleri Şekil 6.68, Şekil 6.70, Şekil 6.72 ve Şekil 6.74'de grafiksel olarak ifade edilmiştir. EDS sonuçları ise Tablo 6.43 ile Tablo 6.46 arasında gösterilmiştir.

Sol-jel yöntemi ile üretilen Zn katkılı numunelerine ait EDS sonuçlarından yapıya giren katkı iyonu oranının artışı ile Cu miktarının azalması ve safsızlık olmadığı net bir şekilde görülmektedir. EDS sonuçlarına göre Zn ve Cu yer değiştirmesinin gerçekleştirildiği sonucuna ulaşılabilir. 0,01 katkılı numunede Zn ve Cu'ın ağırlıkça yüzdeleri sırasıyla 0,42 ve 28,30 iken 0,15 katkılı numunede 1,46 ve 27,28 olmuştur. Yani katkı oranındaki artışla birlikte, Zn yüzdesi artarken Cu yüzdesi azalmıştır.



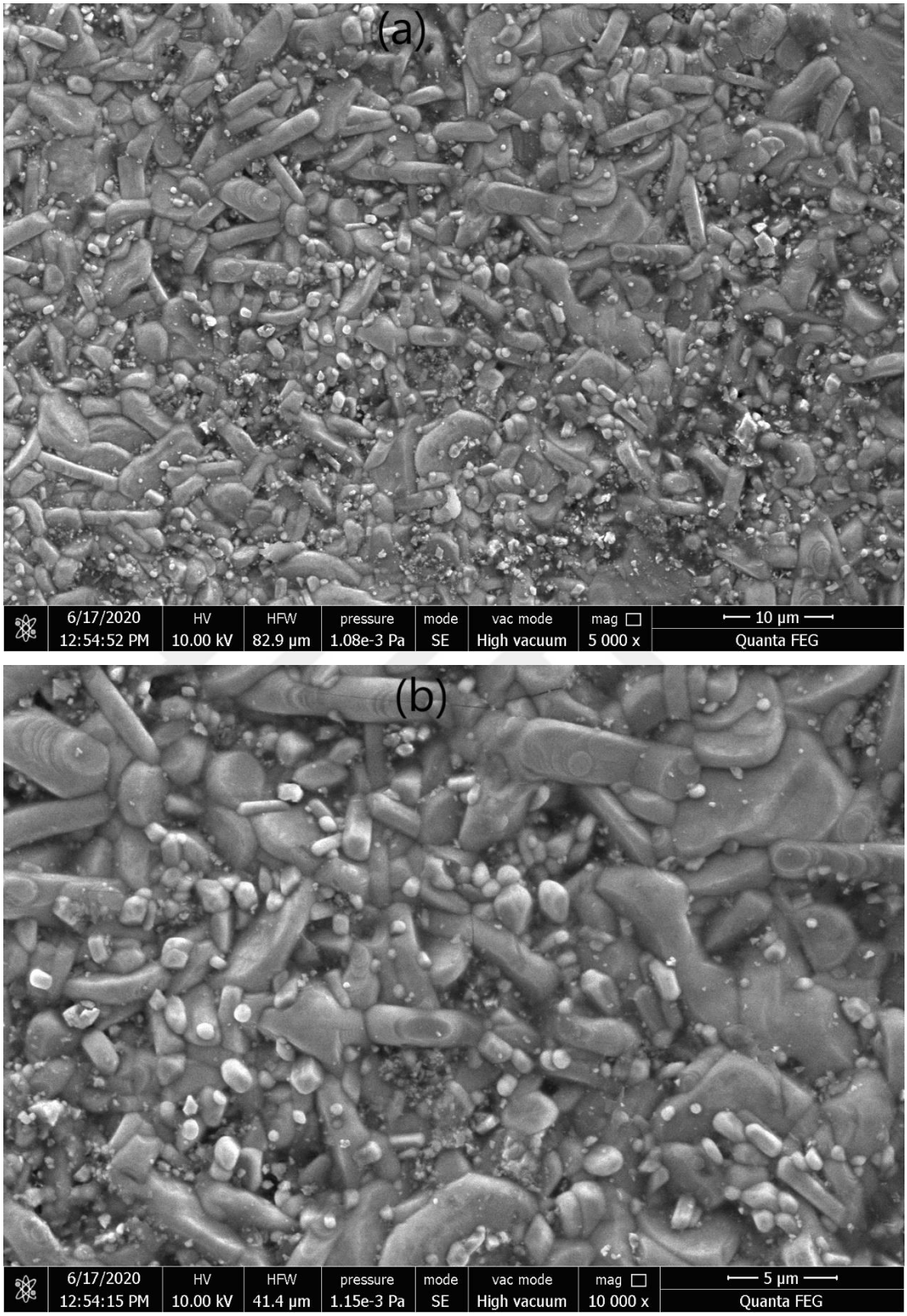
Şekil 6.67 %1 Zn katkılı Y-358 numunesine ait (a) 5000 büyütmede SEM görüntüsü (b) 10000 büyütmede SEM görüntüsü



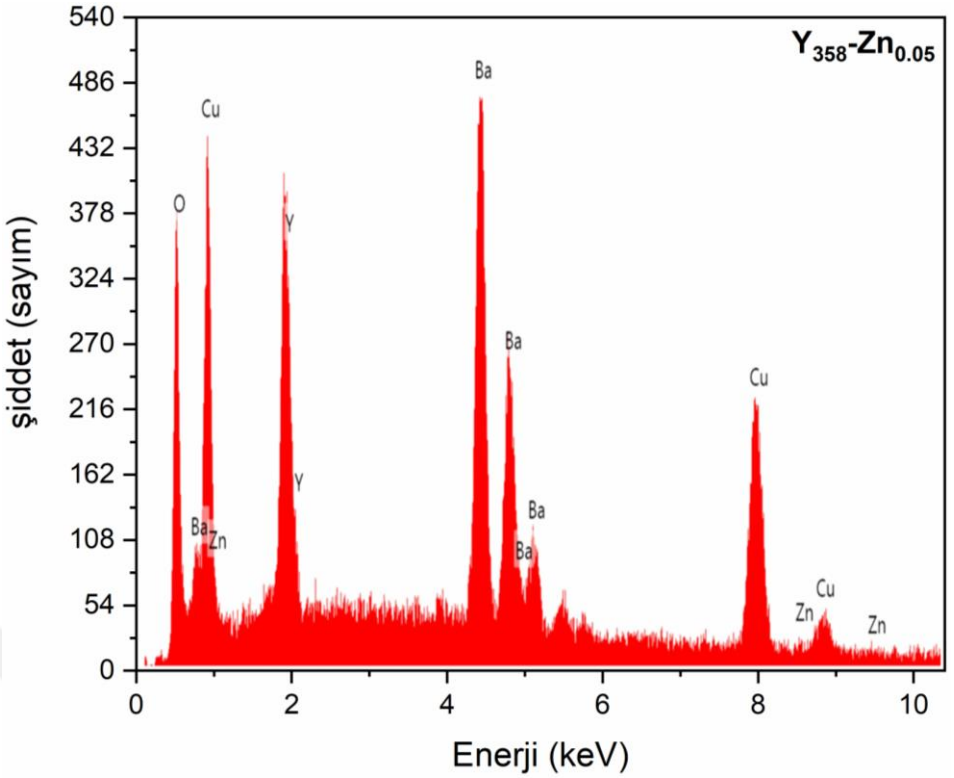
Şekil 6.68 %1 Zn katkılı Y-358 numunesine ait EDS görüntüsü

Tablo 6.43 %1 Zn katkılı Y-358 numunesinin EDS sonuçları

Element	***Ağırlık %***	***Atomik %***	***Net şiddet***
O	12,73	46,07	105,88
Y	13,46	8,77	125,58
Ba	45,09	19,01	277,75
Cu	28,3	25,79	173,88
Zn	0,42	0,37	2,16



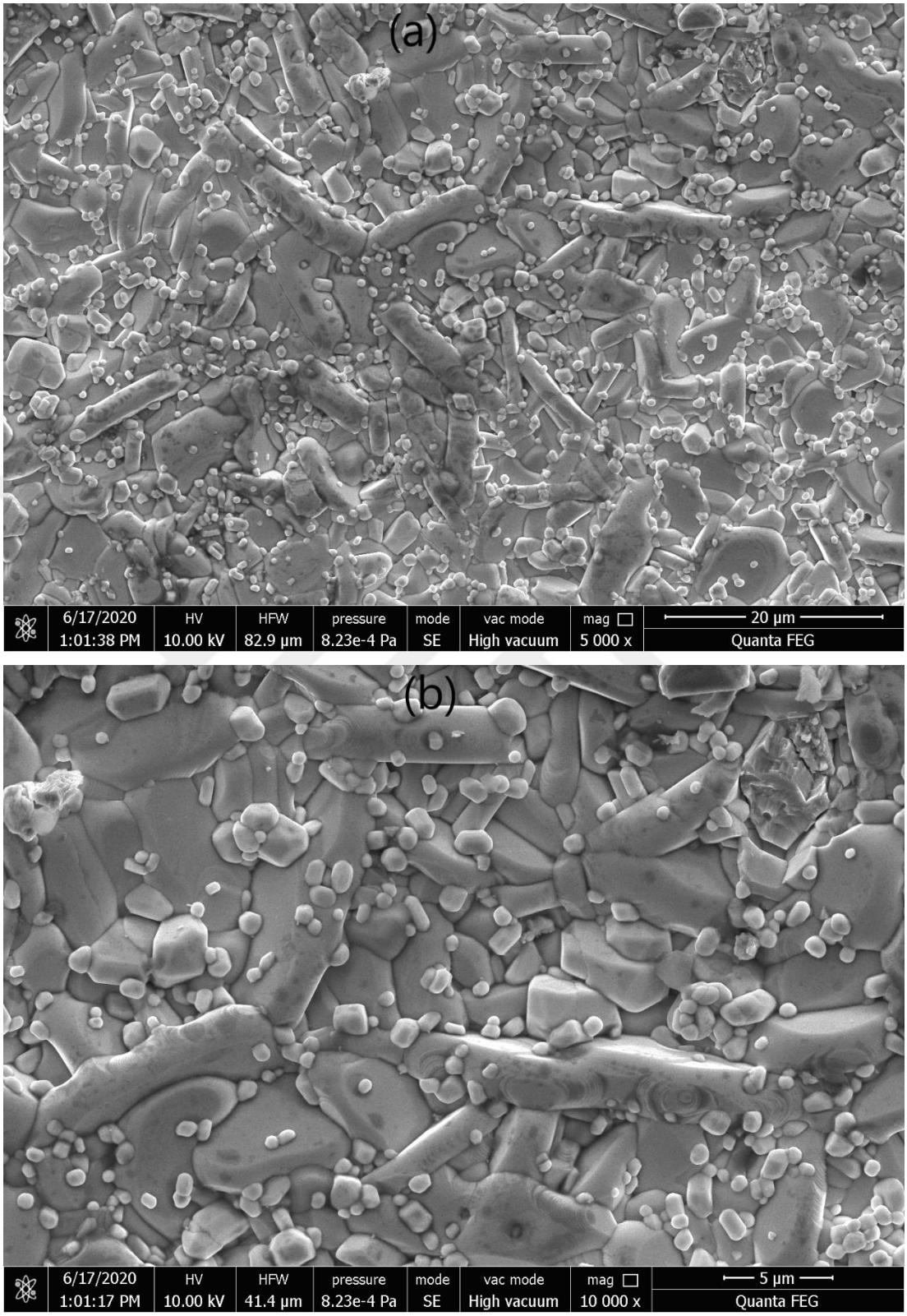
Şekil 6.69 %5 Zn katkılı Y-358 numunesine ait (a) 5000 büyütmede SEM görüntüsü (b) 10000 büyütmede SEM görüntüsü



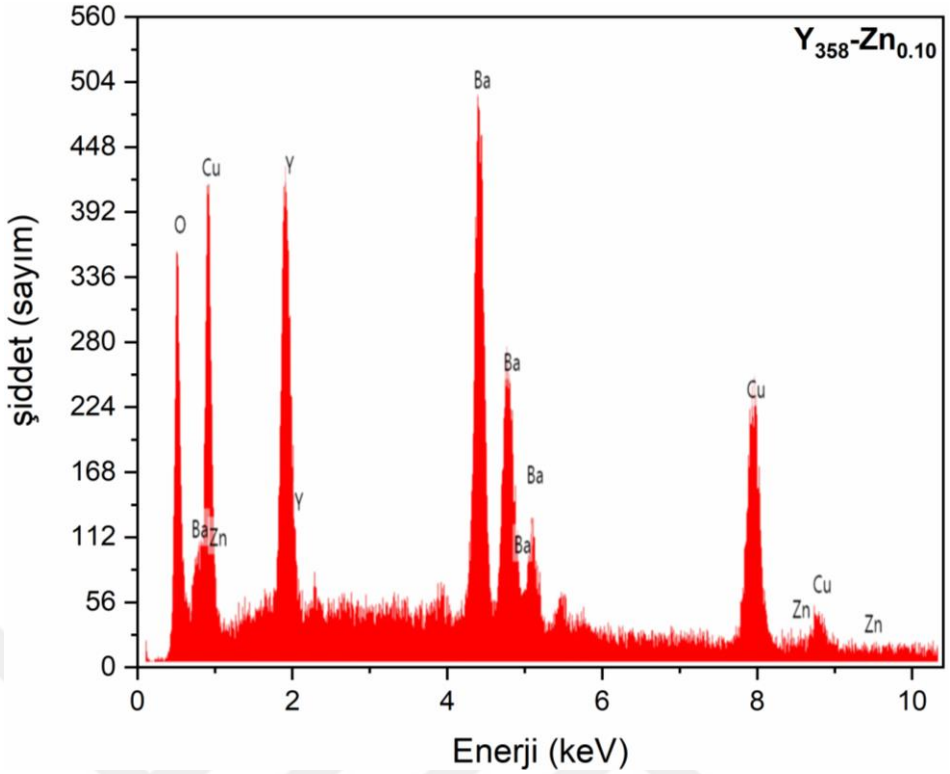
Şekil 6.70 %5 Zn katkılı Y-358 numunesine ait EDS görüntüsü

Tablo 6.44 %5 Zn katkılı Y-358 numunesinin EDS sonuçları

Element	*Ağırlık %*	*Atomik %*	*Net şiddet*
O	13,61	48,08	113,03
Y	14,17	9,01	134,53
Ba	44,61	18,36	277,12
Cu	26,94	23,96	167,11
Zn	0,68	0,59	3,55



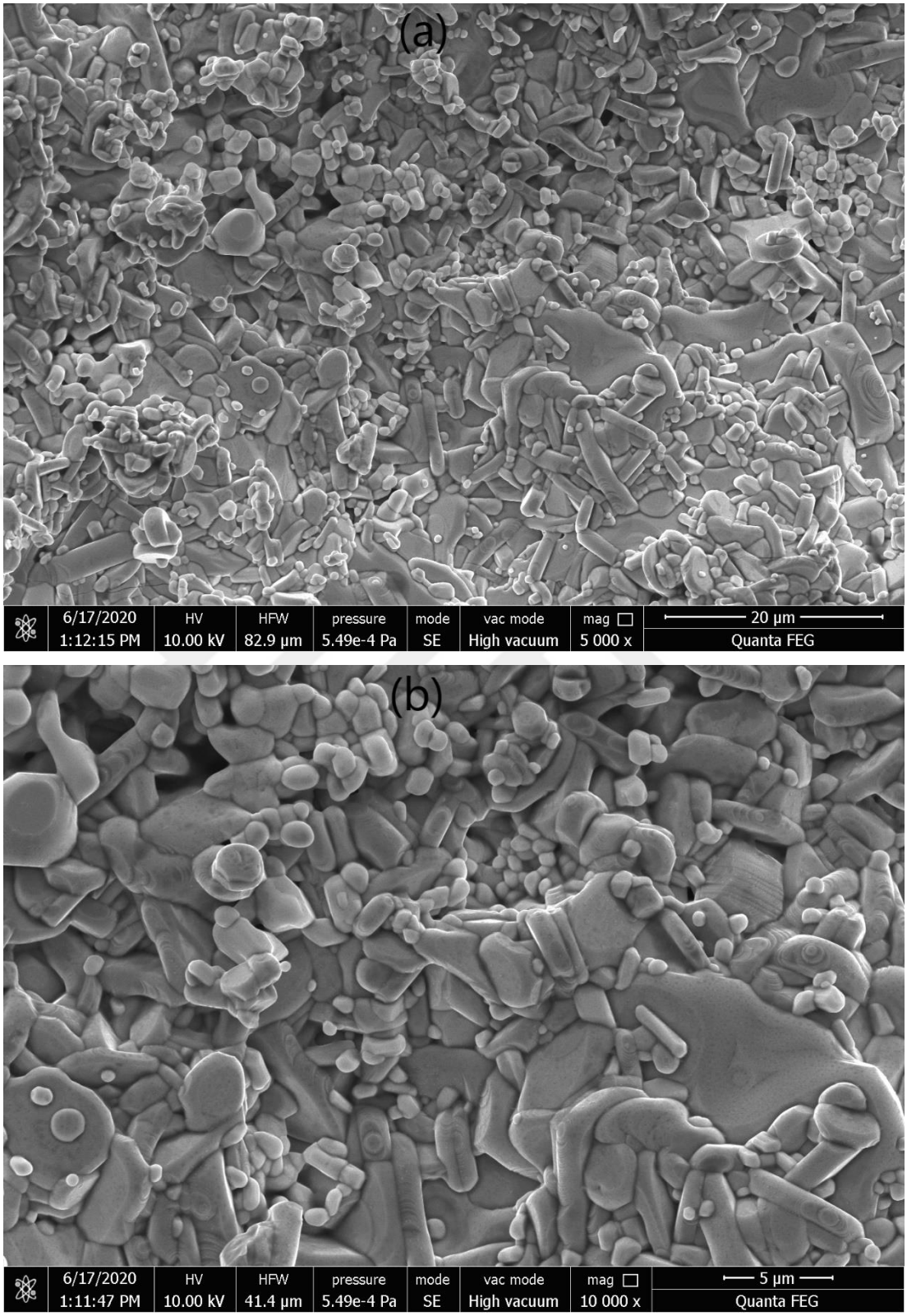
Şekil 6.71 %10 Zn katkılı Y-358 numunesine ait (a) 5000 büyütmede SEM görüntüsü (b) 10000 büyütmede SEM görüntüsü



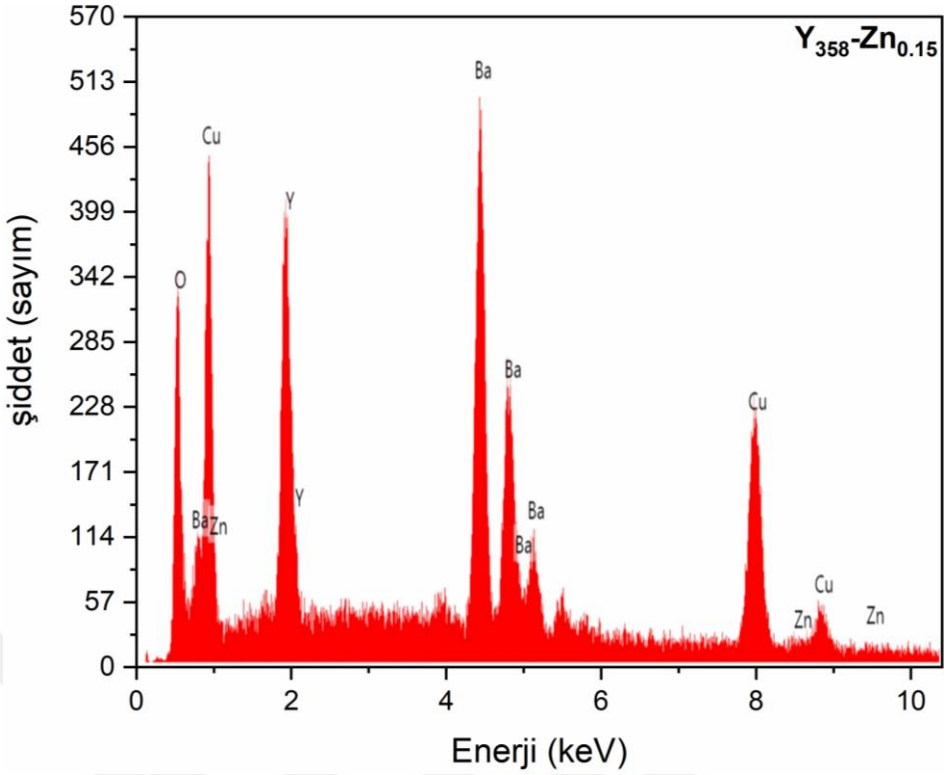
Şekil 6.72 %10 Zn katkılı Y-358 numunesine ait EDS görüntüsü

Tablo 6.45 %10 Zn katkılı Y-358 numunesinin EDS sonuçları

Element	*Ağırlık %*	*Atomik %*	*Net şiddet*
O	12,94	46,53	105,3
Y	14,68	9,49	138,49
Ba	44,25	18,53	273,25
Cu	27,25	24,66	168,26
Zn	0,88	0,78	4,62



Şekil 6.73 %15 Zn katkılı Y-358 numunesine ait (a) 5000 büyütmede SEM görüntüsü (b) 10000 büyütmede SEM görüntüsü



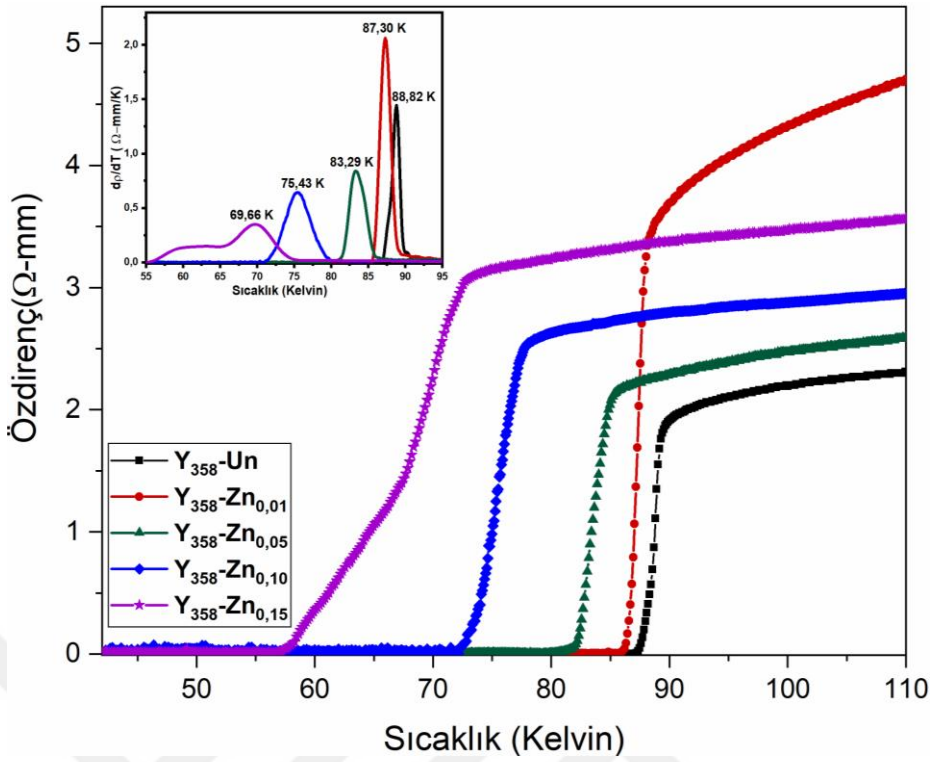
Şekil 6.74 %15 Zn katkılı Y-358 numunesine ait EDS görüntüsü

Tablo 6.46 %15 Zn katkılı Y-358 numunesinin EDS sonuçları

Element	*Ağırlık %*	*Atomik %*	*Net şiddet*
O	12,99	46,5	105,13
Y	14,59	9,4	137,06
Ba	43,68	18,22	268,72
Cu	27,28	24,59	167,85
Zn	1,46	1,28	7,59

6.4.3 Elektriksel Özdirenç Analizi

Sol-jel yöntemi ile üretilen Zn katkılı Y-358 numunelerinin sıcaklığa bağlı olarak alınan elektriksel özdirenç ölçümleri, Şekil 6.75'de verilmiştir.



Şekil 6.75 Zn katkılı Y-358 numunelerinin özdirenç-sıcaklık grafiği

Sol-jel yöntemiyle üretilen Zn katkılı Y-358 numunelerinin elektriksel özdirenç ölçümleri (ρ-T) sonucunda, numunelerin süperiletken özellik gösterdiği görülmüştür.

Şekil 6.75'de yapıya giren katkı oranının artışı ile birlikte malzemelerin kritik sıcaklık değerinin düştüğü görülmektedir. Bu ölçüm sonucunda elde edilen değerler Tablo 6.47'de verilmiştir.

Tablo 6.47 %15 Zn katkılı Y-358 numunelerinin ρ-T ölçümüne ait değerler

Numune	***Kritik Sıcaklık (K)***		$\Delta T_c(K)$
	T_c^{onset}	T_c^{offset}	T_c^{onset}-T_c^{offset}
Y_{358}-Un	90,01	87,13	2,88
Y_{358}-$Zn_{0,01}$	89,68	84,99	4,69
Y_{358}-$Zn_{0,05}$	85,57	80,63	4,94
Y_{358}-$Zn_{0,10}$	78,97	71,87	7,10
Y_{358}-$Zn_{0,15}$	73,88	56,98	16,90

Zn katkılı numunelerin kritik sıcaklık değerlerinin katkı oranı ile birlikte azaldığı Tablo 6.47'de görülmektedir. Geçiş sıcaklığı (ΔT_c) değeri katkı oranının artmasıyla birlikte artmış, ayrıca katkı oranı artışı oda sıcaklığı direncini de yükseltmiştir.

Elektriksel direncin sıcaklıkla değişim grafiğinde %15 Zn katkılı Y-358 numunelerinde ikili geçişin olduğu görülmektedir. Bu durumun, tanecik sınırlarındaki bağların zayıf olması ve tanecik sınırlarındaki safsızlıklarla ilgili düşünülmektedir.

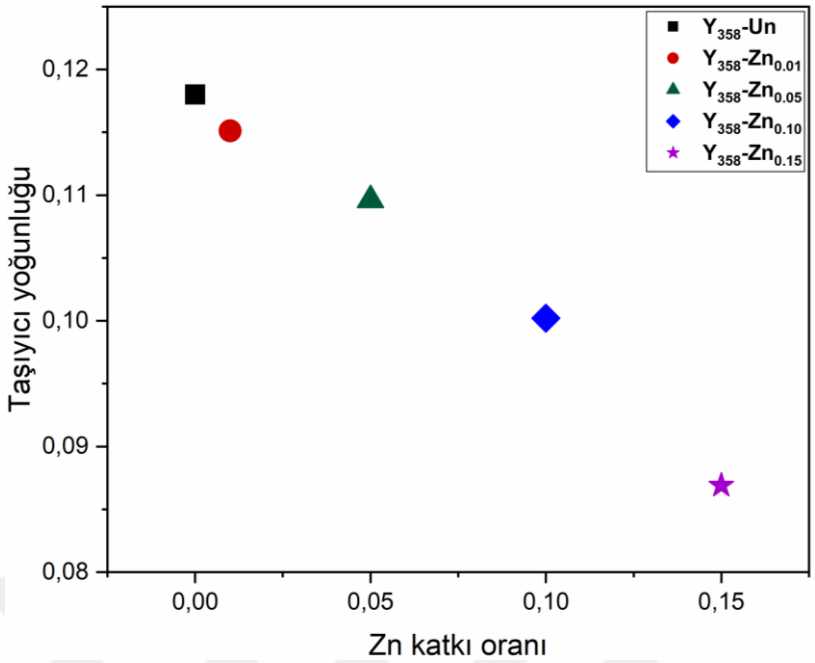
6.4.4 Taşıyıcı Yoğunluğu Analizi

Sol-jel yöntemi ile üretilen Zn katkılı Y-358 numunelerinin taşıyıcı yoğunluğu değerleri hesaplanarak elde edilen değerler Tablo 6.48'de ve taşıyıcı yoğunluğunun katkı oranına bağlı grafiği Şekil 6.76'da verilmiştir.

Zn^{+2} iyonu ile Cu^{+2} iyonunun yer değiştirmesi sonucunda elde edilen numunelerin her biri için fazladan bir serbest elektron ortama eklenmiştir. Bu elektronla birlikte yapıdaki elektron yoğunluğu artmaktadır. Bir süperiletkende iletimin yani yükün taşınmasının elektronlarla sağlandığı düşünülürse, her bir Zn^{+2} katkısında taşıyıcı yoğunluğunda bir artış göstermesi beklenen bir durumdur.

Cu-O_2 düzlemlerinde meydana gelen taşıyıcı yoğunluğundaki artma, numunelerin süperiletkenlik geçiş sıcaklığı değerlerinde azalmaya neden olmuştur. Bilindiği gibi YBCO süperiletkenlerinde oksijen miktarı kritik sıcaklık üzerinde etkilidir. Ortama eklenen her bir elektron yapıda oksijen tutmaktadır. Sonuç olarak katkı ile yapıdaki oksijen miktarı da artmakta ve kritik sıcaklık değerleri düşmektedir.

Bunun yanı sıra Zn^{+2} iyonunun farklı yüke, iyonik yarıçapa ve elektronik yapıya sahip olmasından dolayı Cu^{+2} yerine her geçişinde sistemde düzensizliğe yol açar.



Şekil 6.76 Zn katkılı Y-358 numunelerinin taşıyıcı yoğunluğunun katkı oranına bağlı değişimi

En düşük taşıyıcı yoğunluğunun katkısız numuneye ait olduğu Şekil 6.80'de görülmektedir ve taşıyıcı yoğunluğunun katkı oranıyla birlikte azaldığı, özellikle %1 katkıdan sonra belirgin bir düşüşün olduğu söylenebilir.

Tablo 6.48 Zn katkılı Y-358 numunelerinin taşıyıcı yoğunluğu değerleri

Numune	***Yük Taşıyıcı Yoğunluğu (p)***
Y_{358}-Un	0,1180
Y_{358}-$Zn_{0,01}$	0,1151
Y_{358}-$Zn_{0,05}$	0,1096
Y_{358}-$Zn_{0,10}$	0,1002
Y_{358}-$Zn_{0,15}$	0,0869

6.4.5 Manyetik Özelliklerin Analizi

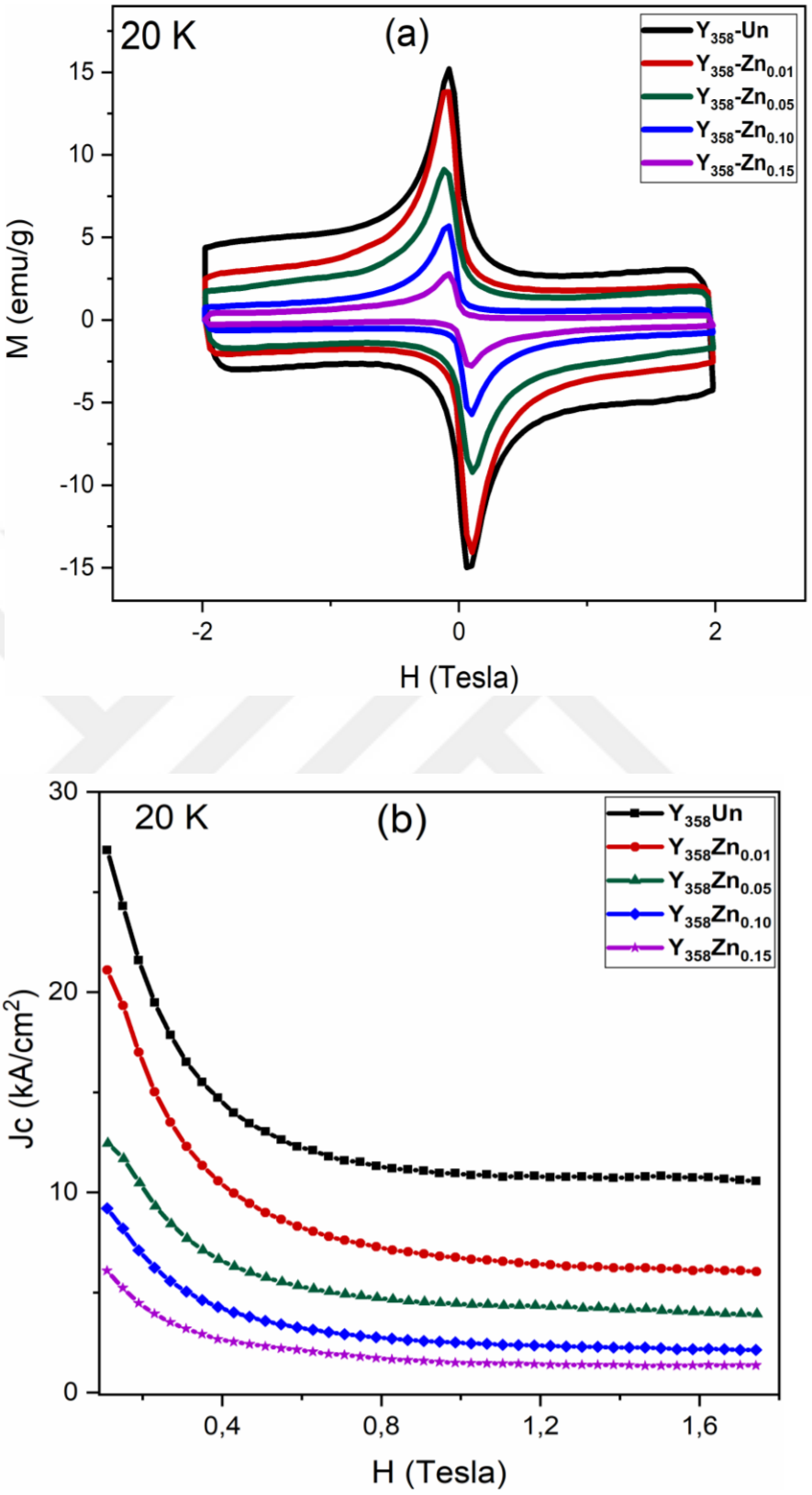
Katkısız ve Zn katkılı Y-358 numunelerinin 20 K'deki DC manyetizasyon grafikleri Şekil 6.77 (a)'da görülmektedir. Şekil 6.77 (b)'de ise 20 K'de katkısız ve Zn katkılı Y-358 numunelerinin kritik akım yoğunluğunun manyetik alana bağlı değişimi gösterilmiştir. Manyetizasyon ölçümleri, 20 K sıcaklıkta -2 T ile +2 T arasında değişen

manyetik alanlarda gerçekleştirilmiştir. Ölçümlerden elde edilen histerezis eğrileri, değişen manyetik alana karşı malzemenin mıknatıslanma tepkisini göstermektedir. Bu eğrilerin genişliği, alanı, biçimi ve numune boyutları kullanılarak kritik akım yoğunluğu ve çivileme kuvvetini bulmak için gereken hesaplamalar yapılmıştır. Zn katkılı Y-358 numunelerinin mıknatıslanma davranışı, Zn katkı oranının artışından olumsuz etkilenmiştir ve histerezis eğrilerinin genişlikleri katkı oranının artmasıyla birlikte düşmüştür. Katkı miktarının artışı tanecik boyutunda küçülmeye neden olduğu için tanecikler arası bağlantının zayıflaması, tanecik sınırlarında birikmeler ve tanecik yapısının değişmesi ve oksijenlenmedeki olası düzensizlikler gibi etkiler akı sabitleme mekanizmasının bozulmasına neden olmuştur. Sonuç olarak Zn katkı oranındaki artış malzemenin kritik akım yoğunluğu değerlerinin de düşmesine neden olmuştur. %5 katkılı numuneden sonra J_c değerleri belirgin şekilde azalmıştır.

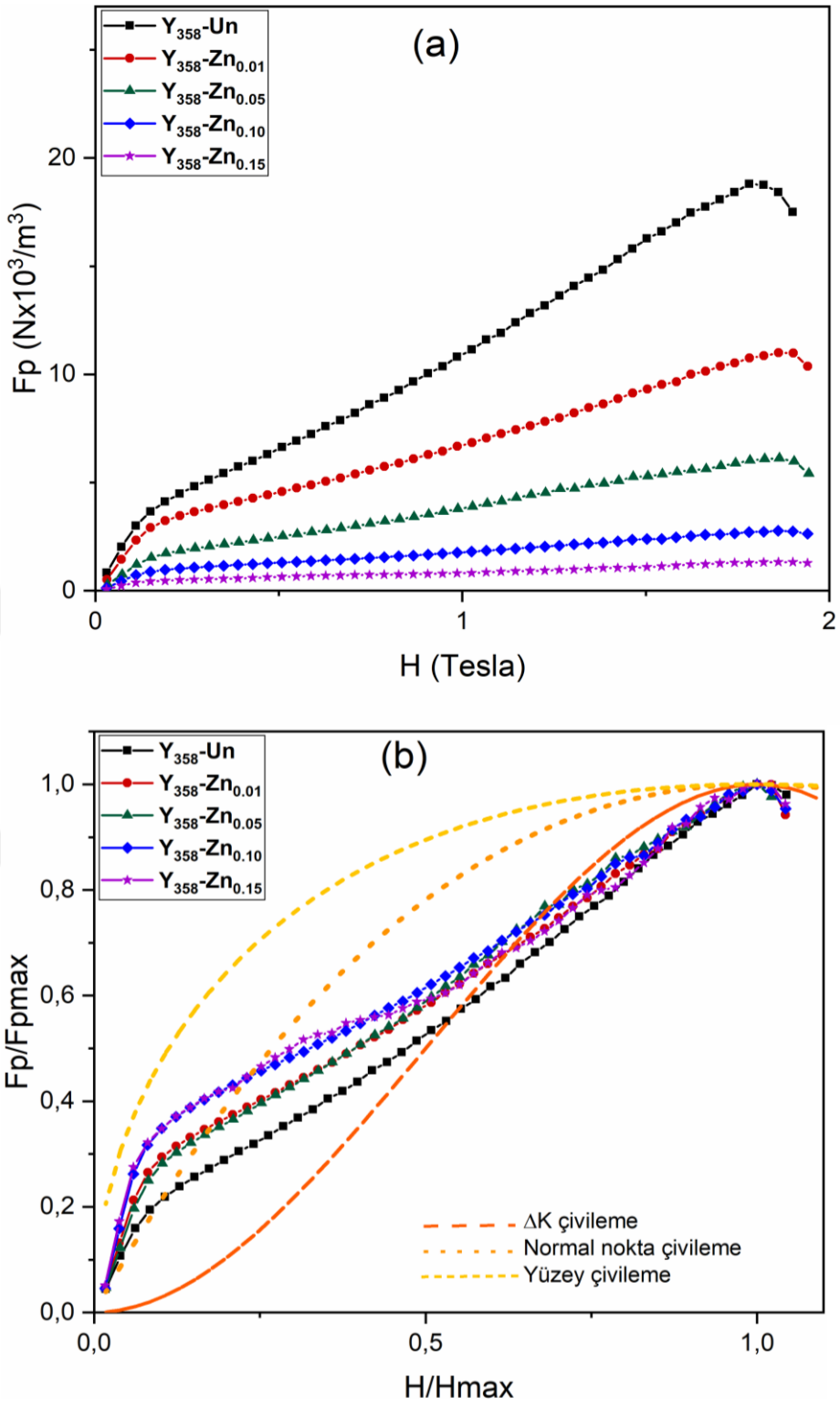
Şekil 6.78 (a)'da Y-358 Zn katkılı malzemenin akı çivileme merkezlerinin yani çivileme kuvveti yoğunluğunun uygulanan alana göre katkı miktarının artması ile azaldığı görülmektedir. Bu durum artan katkıyla birlikte yapıda akı sabitleme kuvvetinin katkısız numuneye göre belirgin şekilde azaldığını, Zn katkısının çivileme merkezi oluşturmada yetersiz kaldığını göstermektedir. Bu sonuç, beklendiği gibi M ve J_c değerlerindeki düşüş eğilimine paraleldir.

Şekil 6.78 (b)'de ise manyetik alan değişimine bağlı normalize edilmiş akı çivileme kuvveti grafiği teorik modelleme grafikleriyle birlikte verilmiştir. Zn katkılı Y-358 numunelerinin 20 K sıcaklıktaki çivileme fonksiyonunun deneysel ve sayısal parametreleri karşılaştırıldığında düşük manyetik alanlarda normal nokta türü çivilemeye uygun, grafik yüksek alanlara kaydığında ise $\Delta\kappa$ türü çivileme mekanizmasına uygun davrandığı görülmüştür.

Nokta çivileme türü teorik model göre çivileme merkezlerinin oluşumunda safsızlık bölgeleri önemli etkendir. Buna göre, Y-358 fazına yapılan Zn katkısının tam homojen olmadığı, numune matrisinde safsızlık oluşumlarının çivileme noktası gibi çalıştıkları şeklinde yorumlanabilir. Yapıdaki $\Delta\kappa$ türü teorik modelin etkili oluşu da benzer şekilde malzemenin üretim aşaması ve katkı ile ilişkilidir.



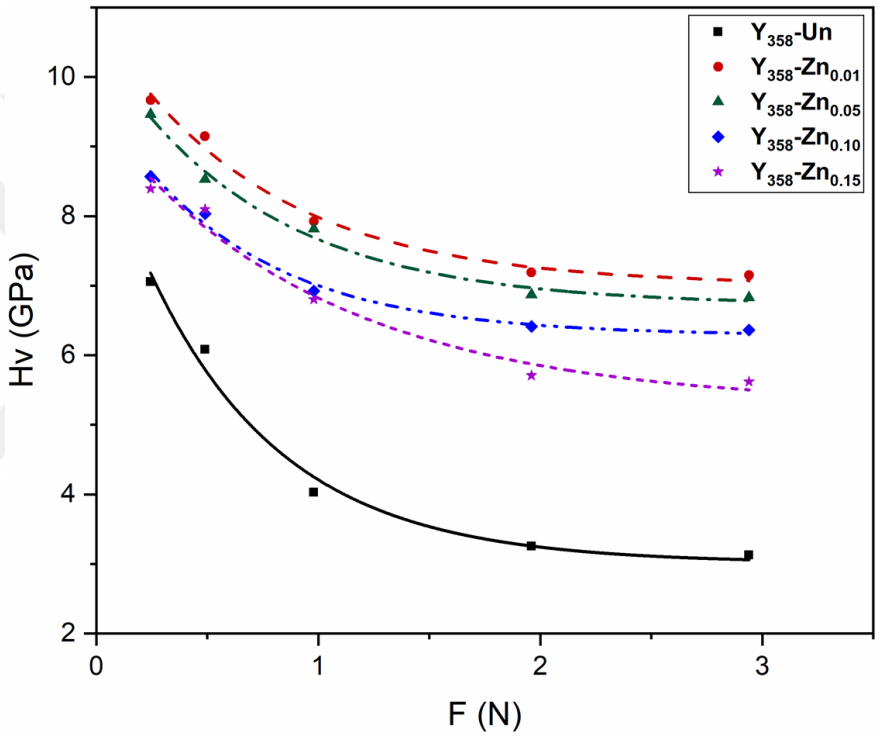
Şekil 6.77 Zn katkılı Y-358 numunelerinin 20 K'de (a) manyetizasyon- manyetik alan grafiği (b) kritik akım yoğunluğu-manyetik alan grafiği



Şekil 6.78 Zn katkılı Y-358 numunelerinin 20 K'de (a) Çivileme kuvvetinin manyetik alana bağlı eğişim grafiği (b) Normalize çivileme kuvvetinin normalize manyetik alana bağlı değişim grafiği

6.4.6 Mekanik Özelliklerin Analizi

Şekil 6.79'da sol-jel yöntemi ile üretilen Zn katkılı Y-358 numunelerine ait yüke bağlı olarak mikrosertliğin değişim grafiği verilmiştir. Zn katkılı Y-358 numunelerinin mikrosertlik davranışında Tb katkılı Y-358 malzemelerine çok benzer şekilde bir değişim görülmüştür. Tüm numuneler ISE davranışına sahiptir katkı oranının artmasıyla birlikte sertlik değerleri azalmıştır. Sertliği en az olan numune katkısız numunedir.



Şekil 6.79 Zn katkılı Y-358 numunelerine ait mikrosertlik grafiği

Tablo 6.49'da verilen değerler incelendiğinde, en düşük mikrosertlik, esneklik modülü ve kırılma dayanımı değeri katkısız Y-358 numunesinde görülmüştür. Katkısız Y-358 numunesine ait mikrosertlikle ilgili değerler katkılı numunelerden oldukça belirgin bir şekilde ayrılmıştır. Yani katkı malzemenin sertlik davranışını önemli ölçüde etkilemiştir. Hem Zn katkı oranının artışı hem de uygulanan yükteki artışla birlikte E, Y, K_{IC} ve B_i değerleri azalmıştır.

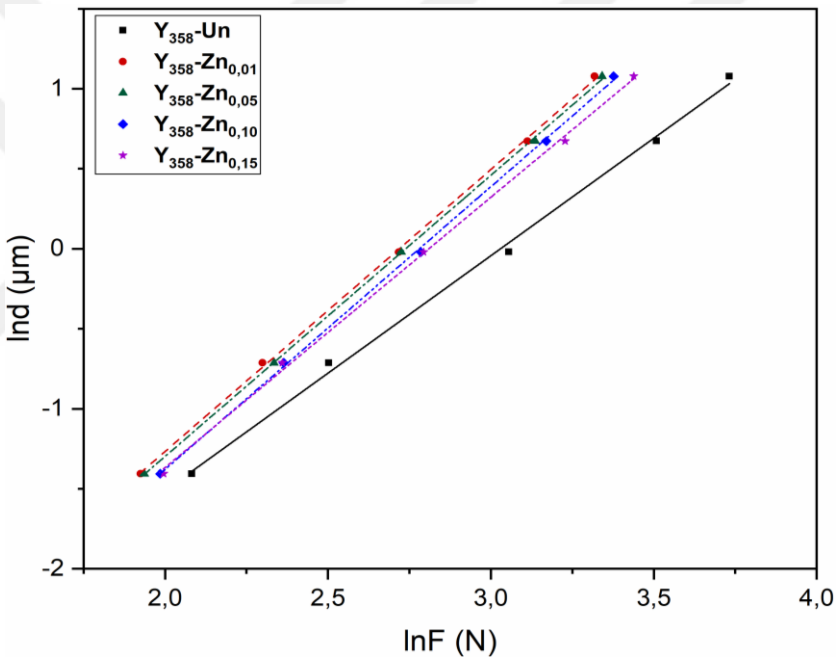
Tablo 6.49 Zn katkılı Y-358 numunelerine ait H_v, E, Y, K_{IC} ve B_i değerleri

Numune	*F (N)*	*d (μm)*	*H_V (GPa)*	*E (GPa)*	*Y (GPa)*	*K_{IC} x10^{-2} ($Pa/m^{1/2}$)*	*B_i x 10^{-2} ($m^{1/2}$)*
Y_{358}-Un	0,245	8,02	7,057	578,339	2,352	522,803	1,350
	0,49	12,22	6,083	498,520	2,028	485,387	1,253
	0,98	21,24	4,029	330,163	1,343	395,013	1,020
	1,96	33,41	3,256	266,801	1,085	355,092	0,917
	2,94	41,76	3,126	256,180	1,042	347,952	0,898
Y_{358}-$Zn_{0,01}$	0,245	6,86	9,666	792,128	3,222	477,467	2,024
	0,49	9,97	9,146	749,539	3,049	464,454	1,969
	0,98	15,14	7,924	649,381	2,641	432,310	1,833
	1,96	22,48	7,190	589,236	2,397	411,804	1,746
	2,94	27,62	7,149	585,906	2,383	410,638	1,741
Y_{358}-$Zn_{0,05}$	0,245	6,93	9,460	775,301	3,153	474,824	1,992
	0,49	10,32	8,528	698,871	2,843	450,812	1,892
	0,98	15,25	7,814	640,409	2,605	431,545	1,811
	1,96	23,01	6,867	562,776	2,289	404,543	1,697
	2,94	28,26	6,828	559,615	2,276	403,405	1,693
Y_{358}-$Zn_{10,10}$	0,245	7,28	8,571	702,384	2,857	425,859	2,013
	0,49	10,64	8,034	658,403	2,678	412,310	1,948
	0,98	16,20	6,921	567,221	2,307	382,696	1,809
	1,96	23,81	6,413	525,606	2,138	368,390	1,741
	2,94	29,27	6,363	521,487	2,121	366,944	1,734
Y_{358}-$Zn_{10,15}$	0,245	7,36	8,393	687,823	2,798	499,542	1,680
	0,49	10,59	8,097	663,541	2,699	490,645	1,650
	0,98	16,35	6,801	557,392	2,267	449,691	1,512
	1,96	25,23	5,709	467,896	1,903	412,011	1,386
	2,94	31,15	5,619	460,471	1,873	408,728	1,375

6.4.6.1 Modellemeler

Bu bölümde, Zn katkılı Y-358 malzemelerinin mikrosertlik özellikleri bazı modellemeler yardımıyla detaylı olarak incelenmiştir.

Meyer Yasası: Şekil 6.80'deki Zn katkılı Y-358 numunelerine ait lnF'nin lnd'ye bağlı değişim grafiğinden Meyer indisi (n) değerleri hesaplanıştır. Tablo 6.50'de verilen n değerleri numunelerin ISE davranışı gösterdiğini desteklemektedir. Katkısız numune hariç tüm katkı oranlarında n değerinin 1,6'dan büyük olduğundan bu malzemeler yumuşak olarak nitelendirilebilirler.



Şekil 6.80 Zn katkılı Y-358 numunelerine ait lnF-lnd grafiği

Tablo 6.50 Zn katkılı Y-358 numunelerine ait n ve A değerleri

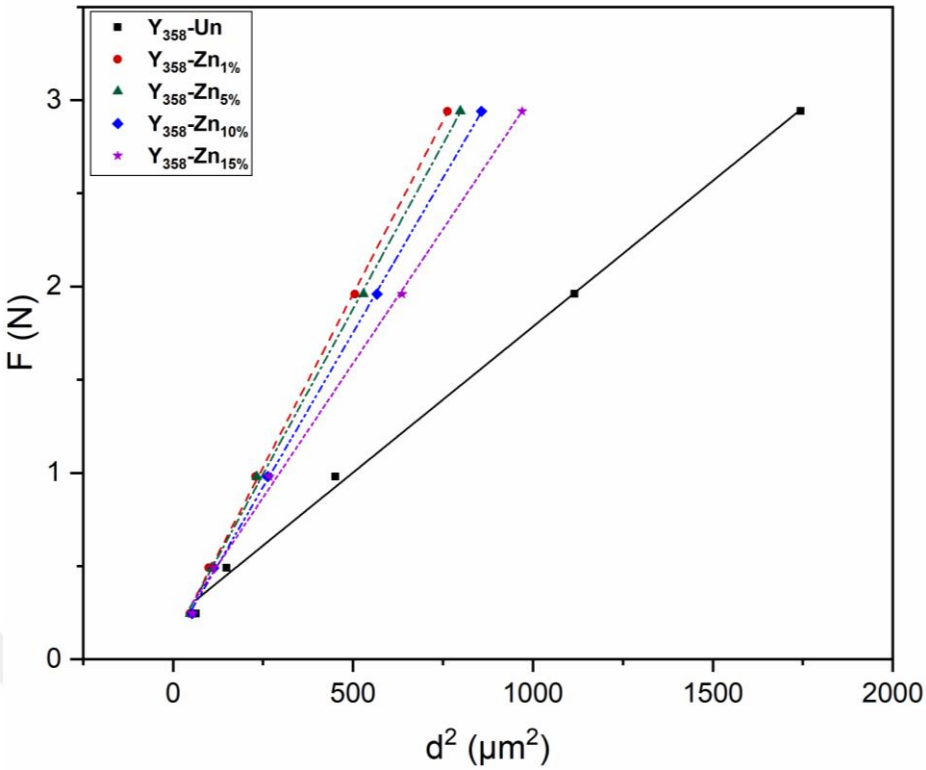
Numune	*Meyer*	
	n	***A (GPa)***
Y_{358}-*Un*	1,468	-4,449
Y_{358}-$Zn_{0,01}$	1,762	-4,791
Y_{358}-$Zn_{0,05}$	1,757	-4,811
Y_{358}-$Zn_{0,10}$	1,768	-4,914
Y_{358}-$Zn_{0,15}$	1,690	-4,747

Hays-Kendall (HK) yaklaşımı: Bu yaklaşıma göre A_{HK}, belirli bir numune için HK yaklaşımı ile hesaplanan yükten bağımsız sertlik sabitidir. Tb katkılı Y-123 numunelerine ait W_{HK} ve A_{HK} değerleri Şekil 6.81'de verilen F'nin d^2'ye bağlı değişim grafiğinden bulunmuştur. Grafiğin eğiminden hesaplanan A_{HK} değerleri, grafiğin y eksenini kestiği noktadan bulunan W_{HK} değerleri ve HK yaklaşımına göre hesaplanan yükten bağımsız mikrosertlik değerleri Tablo 6.11'de verilmiştir.

Tablo 6.51'den görüldüğü gibi, W_{HK} değerlerinin tümü pozitiftir. HK yaklaşımı için hesaplanan yükten bağımsız mikrosertlik değerleri ise doyum bölgesi değerlerinden oldukça uzaktır. Dolayısıyla malzemelerin mikrosertlik karakterini açıklamak için uygun bir model değildir.

Tablo 6.51 Zn katkılı Y-358 numunelerine ait A_{HK} ve W_{HK} değerleri

Numune	***HK Modeli***			
	$A_{HK}x10^{-2}$ ***(GPa)***	$W_{HK}x10^{-2}$ ***(N)***	H_V ***(GPa)***	H_{HK} ***(GPa)***
Y_{358}***-Un***	0,157	21,892	4,029-3,126	2,904
Y_{358}***-***$Zn_{0,01}$	0,372	10,109	7,924-7,149	6,892
Y_{358}***-***$Zn_{0,05}$	0,354	10,739	7,814-6,828	6,573
Y_{358}***-***$Zn_{0,10}$	0,332	9,414	6,921-6,363	6,152
Y_{358}***-***$Zn_{0,15}$	0,288	14,756	6,801-5,619	5,341

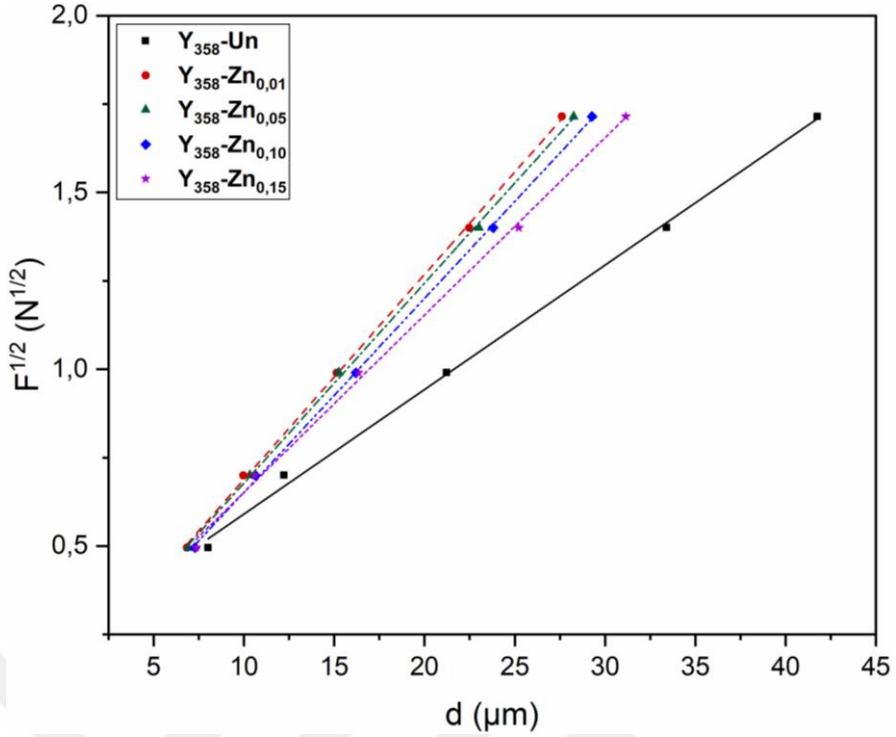


Şekil 6.81 Zn katkılı Y-358 numunelerine ait F-d^2 grafiği

Elastik/plastik deformasyon (EPD) modeli: Bu modelde Zn katkılı Y-358 numuneleri için Şekil 6.82'de verilen $F^{1/2}$'nin d'ye bağlı değişim grafiğinden yararlanarak A_{EPD} ve d_0 değerleri hesaplanmıştır. Tablo 6.52'de d_0, A_{EPD} ve H_{EPD} ve H_V'nin değerleri verilmiştir.

Tablo 6.52 Zn katkılı Y-358 numunelerine ait A_{EPD} ve d_0 değerleri

Numune	***EPD** Modeli*			
	$A_{EPD}x10^{-2}$ ***(GPa)***	d_0x10^{-2} ***(μm)***	H_V ***(GPa)***	H_{EPD} ***(GPa)***
Y_{358}-Un	0,124	23,843	4,029-3,126	2,299
Y_{358}-$Zn_{0,01}$	0,336	10,847	7,924-7,149	6,231
Y_{358}-$Zn_{0,05}$	0,320	11,199	7,814-6,828	5,937
Y_{358}-$Zn_{0,10}$	0,301	10,331	6,921-6,363	5,580
Y_{358}-$Zn_{0,15}$	0,252	15,019	6,801-5,619	4,666

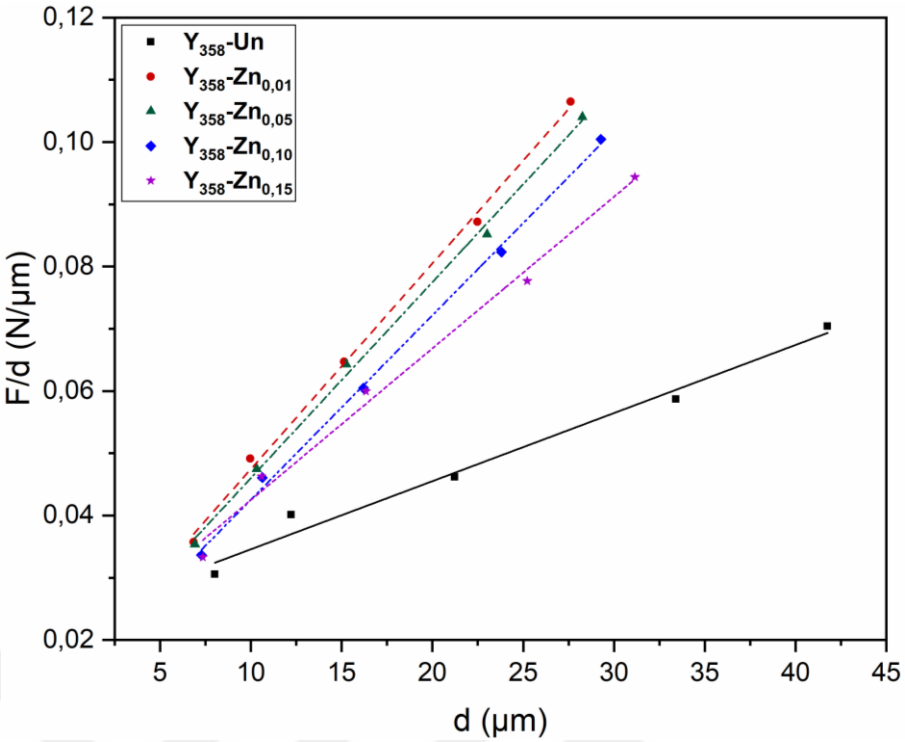


Şekil 6.82 Zn katkılı Y-358 numunelerine ait $F^{1/2}$-d grafiği

Bu tabloya göre d_o değerlerinin pozitif olduğu ve bu durumda malzemelerde elastik deformasyonun da oluştuğu söylenebilir. EPD modelinde hesaplanan yükten bağımsız mikrosertlik değerleri (H_{EPD}), Vickers mikrosertlik değerinin doyum bölgesi aralığında olmadığından, EPD modeli bu çalışma için uygun bir model değildir.

Orantılı numune direnci (PSR) modeli: Zn katkılı Y-358 numunelerinin sertlik davranışını PSR modeline göre değerlendirmek için Şekil 6.83'deki F/d'nin d'ye bağlı değişim grafiğinden α ve β sabitleri bulunmuştur.

Tablo 6.53'de verilen α değerleri pozitif olduğundan numunelerde plastik deformasyonun yanında elastik deformasyonun da olduğu söylenebilir. Tabloda verilen H_{PSR} ve H_V değerleri karşılaştırıldığında PSR modeline göre hesaplanan mikrosertlik değerlerinin doyum bölgesi aralığının dışında olduğu görülmüştür. Bu nedenle PSR modeli bu çalışma için uygun bir model değildir.



Şekil 6.83 Zn katkılı Y-358 numunelerine ait F/d-d grafiği

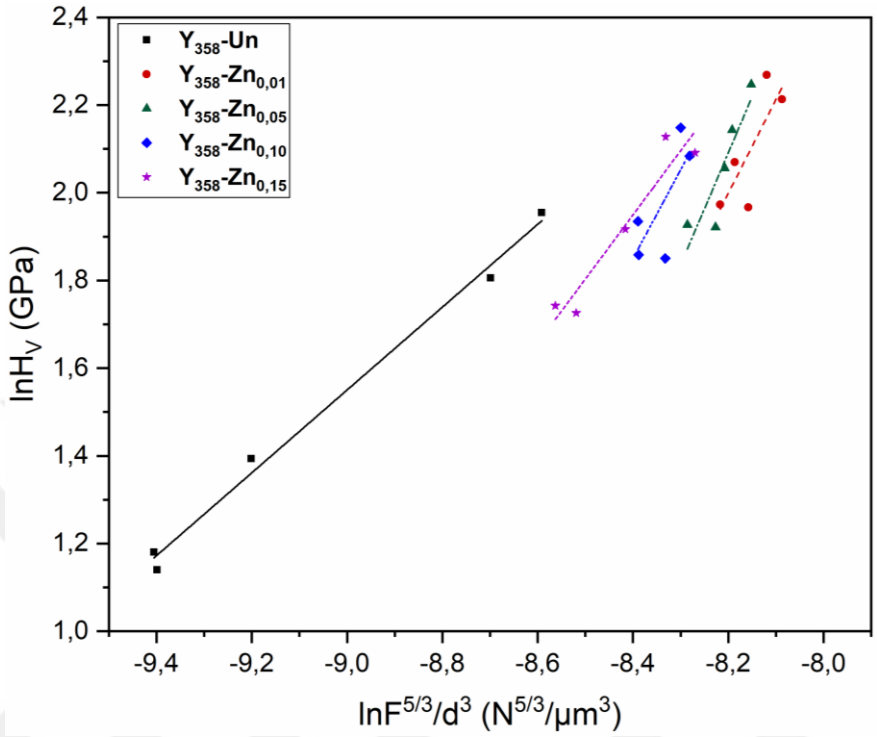
Tablo 6.53 Zn katkılı Y-358 numunelerine ait α ve β değerleri

Numune	***PSR** Modeli*			
	α x10^{-2} ***(N)***	***β x10^{-2}*** ***(N/µm)***	***H_V*** ***(GPa)***	***H_{PSR}*** ***(GPa)***
Y_{358}-Un	2,363	0,109	4,029-3,126	2,030
Y_{358}-$Zn_{0,01}$	1,439	0,331	7,924-7,149	6,130
Y_{358}-$Zn_{0,05}$	1,454	0,315	7,814-6,828	5,837
Y_{358}-$Zn_{0,10}$	1,291	0,296	6,921-6,363	5,495
Y_{358}-$Zn_{0,15}$	1,814	0,244	6,801-5,619	4,517

Çentici kaynaklı kırılma (IIC) modeli: Zn katkılı Y-358 numuneleri için Şekil 6.84'de lnH_V ve ln ($F^{5/3}/d^3$) grafiğinden hesaplanan m değerlerine bakıldığında, tüm numuneler için m>0,6 olduğundan, IIC modeline göre malzemenin sertlik doğasının ISE davranışına karşılık geldiği sonucu teyit edilmiştir.

Tablo 6.54'de ise hesaplanan Vickers mikrosertlik değerlerinin doyum bölgesi ile IIC modelinin sertlik değerleri karşılaştırılmış, tüm numuneler için H_{IIC} değerlerinin

doyum bölgesi içinde kaldığı ve buna göre Zn katkılı Y-358 numunelerinin sertlik değerlerinin analizinde en uygun modelin IIC modeli olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 6.84 Zn katkılı Y-358 numunelerine ait ln H_V-ln $F^{5/3}/d^3$ grafiği

Tablo 6.54 Zn katkılı Y-358 numunelerine ait lnK ve m değerleri

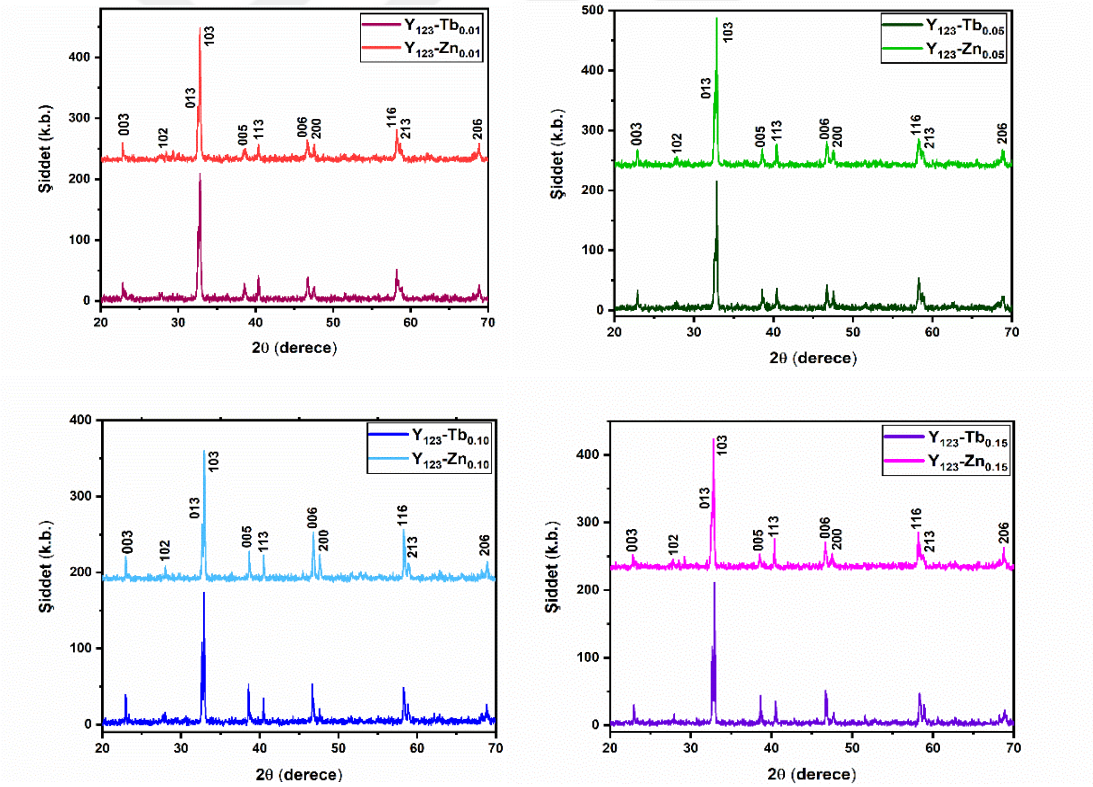
Numune	***IIC** Modeli*			
	lnK $(N^{(3-5m)/3}/\mu m^{(2-3m)})$	***m***	***H_V*** ***(GPa)***	***H_{IIC}*** ***(GPa)***
Y_{358}-Un	0,945	10,052	4,029-3,126	3,449
Y_{358}-$Zn_{0,01}$	2,138	19,531	7,924-7,149	7,598
Y_{358}-$Zn_{0,05}$	2,554	23,034	7,814-6,828	7,336
Y_{358}-$Zn_{0,10}$	2,029	18,892	6,921-6,363	6,768
Y_{358}-$Zn_{0,15}$	1,463	14,241	6,801-5,619	6,102

7. SONUÇLAR

Bu bölümde; iki farklı YBCO fazına (Y-123 ve Y-358), iki ayrı katkı (Tb ve Zn), dört farklı oranda (x=0,01; x=0,05; x=0,10; x=0,15) katkılanarak üretilen ve 6. Bölümde katkı türü ve faza göre 4 ana başlıkta yapısal, elektriksel, manyetik ve mekanik özellikleri incelenen numunelerde tüm katkı oranları için :

- aynı faz, farklı katkı türü
- aynı katkı türü farklı faz olarak dört alt başlıkta karşılaştırmalar yapılıp sonuçlar yorumlanmıştır.

7.1 Tb ve Zn KatkılıY-123 Numunelerinin Karşılaştırılması



Şekil 7.1 Tb ve Zn katkılı Y-123 numunelerine ait XRD sonuçları

Y-123 fazına yapılan Tb ve Zn katkısının her katkı oranı için ayrı ayrı karşılaştırıldığı XRD grafikleri Şekil 7.1'de verilmiştir. Tüm katkı oranlarında her iki katkı türünde de herhangi bir safsızlık piki görülmemiştir. Katkı türünün değişmesi pik şiddetlerinde önemli bir değişikliğe sebep olmamıştır. En büyük pik şiddeti Tb ve Zn için %5 katkı

oranındadır. Katkı oranının artması Tb katkısı için pik açılarının sağa kaymasına neden olmuş, Zn katkısı sonucunda ise pik açılarında önemli bir kayma gözlenmemiştir. Pik açılarındaki kayma kristal örgü parametrelerinde de değişikliğe neden olmuş Tb ve Zn katkısı arttıkça genel olarak ortorombiklik katsayısı da azalmıştır. Bu nedenle, yer değiştirme mekanizmasının kristal yapı kusurlarına, bitişik süperiletken tabakalar arasındaki zayıf etkileşim problemlerine yani kristal sistemde mikroskobik yapısal problemlere neden olduğu açıktır.

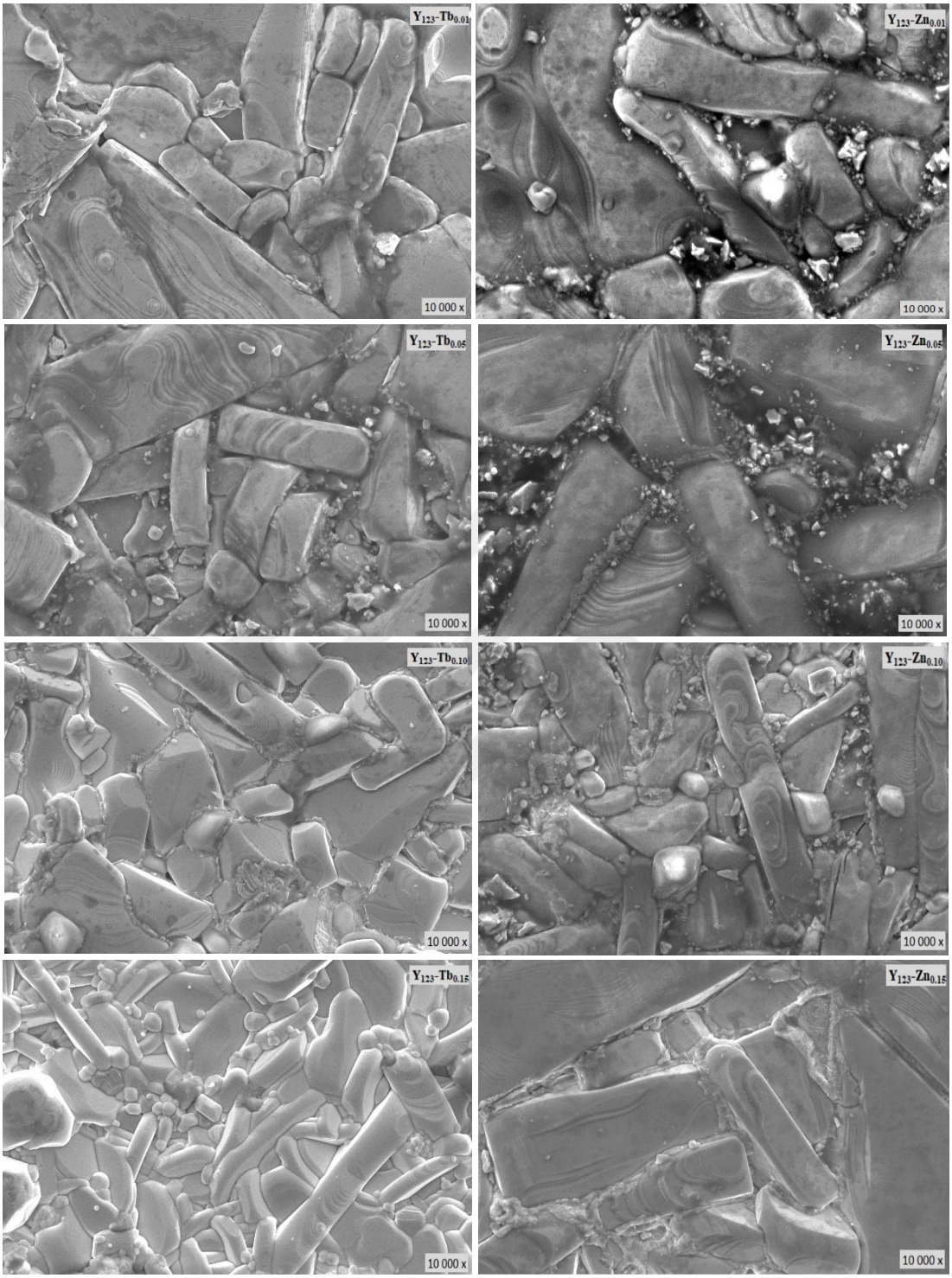
XRD kırınım difraktogramlarında izlenen pik şiddetlerindeki değişikliklerin ve piklerdeki yüksek açılara kaymaların kombinasyonunun, belirlenen ortorombiklik değerleri ile uyumlu olduğu görülmüştür. δ değerlerindeki değişiklik, üretilen tüm numunelerin ortorombik kristal yapıya sahip olduğunu, ancak CuO zincirlerinde farklı oksijen derecelerinde olduğunu göstermektedir. Doğası gereği, bir malzemenin δ değeri ne kadar yüksek ise a ve b örgü sabitleri arasındaki fark o kadar büyük olur. Başka bir deyişle ortorombik kristal yapıdaki bozulma, CuO zincirlerindeki O-1 ve O-5 bölgelerindeki oksijen doluluk oranını sert bir şekilde etkiler. 0,05 Tb katkılı ve 0,05 Zn katkılı Y-123 malzemeler en küçük ortorombiklik katsayısına sahiptir. δ değerindeki azalma eğiliminin temel süperiletken özellikleri olumsuz etkilediği iyi bilinmektedir. Bu nedenle, bahsedilen malzemeler en düşük süperiletken özelliklere sahiptir.

Ayrıca, yer değiştirme iyonlarının birim hücredeki oksijen konsantrasyonları üzerindeki rolü (c ekseni uzunluğundaki değişime bağlı olarak) incelendiğinde, kısmi yer değiştirme mekanizmasının birim hücredeki oksijen konsantrasyon seviyesini az etkilediği görülmektedir. Oksijen konsantrasyonunun değişimi, Cu-O zincirlerindeki elektronik durum yoğunluklarının lokalizasyonu nedeniyle ortorombik kristal fazdan tetragonal kristal faza (O-T geçişi) geçiş ile ilgilidir, dolayısıyla elektronik durum yoğunluklarındaki değişim, temel karakteristik özelliklerin kısmi yer değiştirme mekanizması ile bozulduğunu doğrulamaktadır.

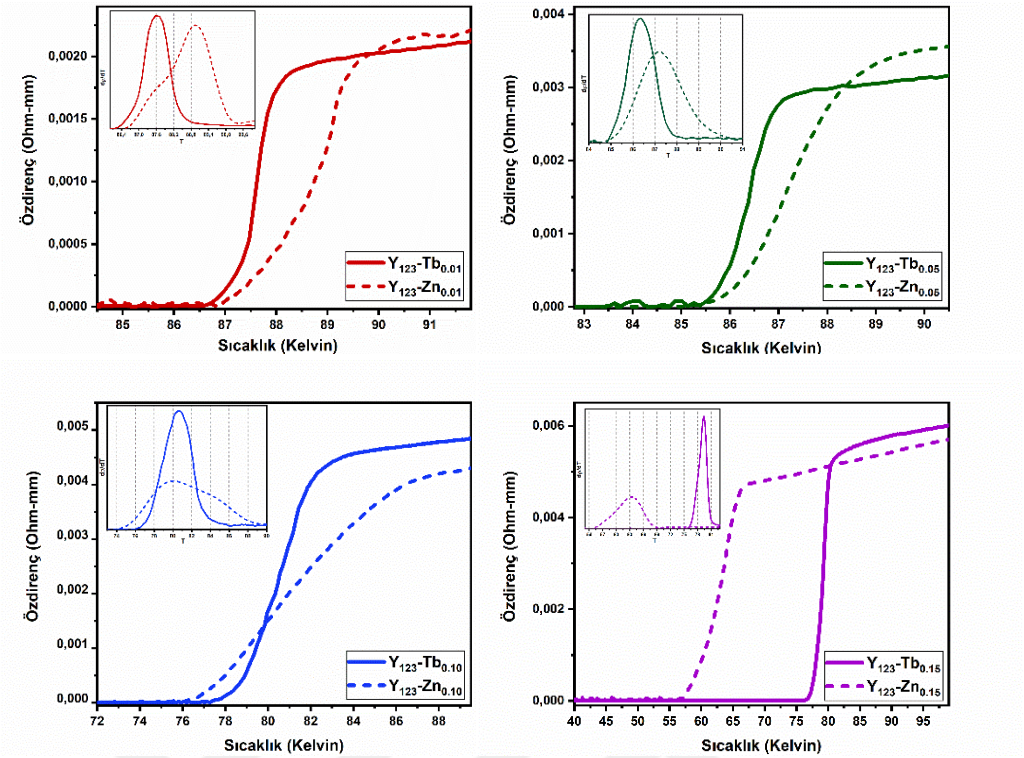
Y-123 fazına yapılan Tb ve Zn katkısının her katkı oranı için ayrı ayrı karşılaştırıldığı 10000 büyütmedeki SEM fotoğrafları Şekil 7.2'de verilmiştir. Her iki katkı için de benzer tanecik yapıları söz konusudur. Her iki katkı türü için, numunelerin tanecik

yapısı, tanecik sınır bağlantıları ve tanecik boyutları gibi bazı yüzey morfolojisi özelliklerinin katkı ile birlikte bir miktar değiştiği gözlenmektedir. Örnekler genel olarak düzensiz tanecikli bir yapıya sahiptir. SEM görüntüleri, Tb katkılı numunelerin Zn katkılı numunelere göre daha düzgün bir yüzey görünümüne, iyi yüzey dokusuna, parçacıklar arası güçlü bağlantıya, daha düşük gözenekliliğe sahip yoğun bir yapısı olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte, 0,1'lik katkı miktarından sonra, Tb ve Zn iyonlarının varlığı, tanecikler arası bağlantının bozulmasına yol açmıştır. Y-123 kristal sistemindeki artan Tb iyonları ile parçacık boyutunun kademeli olarak azaldığı görülmektedir. Katkı miktarı arttıkça, Y-123 kristal yapısına giren Tb iyonları gibi safsızlıklar gözeneklilikte küçük bir artışa neden olmuş ve parçacık sınırlarının değişmesine neden olmuştur.

Zn katkılı numunelere ait SEM görüntüleri incelendiğinde ise, tanecik boyutunun başlangıçta artan katkılama oranı ile önemli ölçüde azaldığı, ancak 0,1 ve 0,15 katkı oranlarında, tanecik boyutundaki değişimin daha küçük olduğu gözlenmiştir. Zn katkılı numunelerde yüksek katkı oranlarında, Zn iyonları tanecik sınırları arasında birikmelere neden olmuştur. Yani, kısmi yer değiştirme seviyesi arttıkça, Y-123 kristal yapısına giren Zn iyonlarının oluşturduğu safsızlıkların gözeneklilikte artışa neden olduğu ve tanecik sınırlarında değişime neden olduğu söylenebilir. Özellikle %10 katkısından sonra yüzey morfolojisi olumsuz etkilenmiştir. Her iki katkı türü için tanecik boyutları katkı ile birlikte azalma eğilimindedir ve tanecik sınırları genişlemiştir ve Zn katkısının Tb'a göre daha düzensiz tanecik yönelimine ve tanecik sınırlarında daha fazla yığılmalara sahip olduğu söylenebilir.



Şekil 7.2 Tb ve Zn katkılı Y-123 numunelerine ait SEM sonuçları

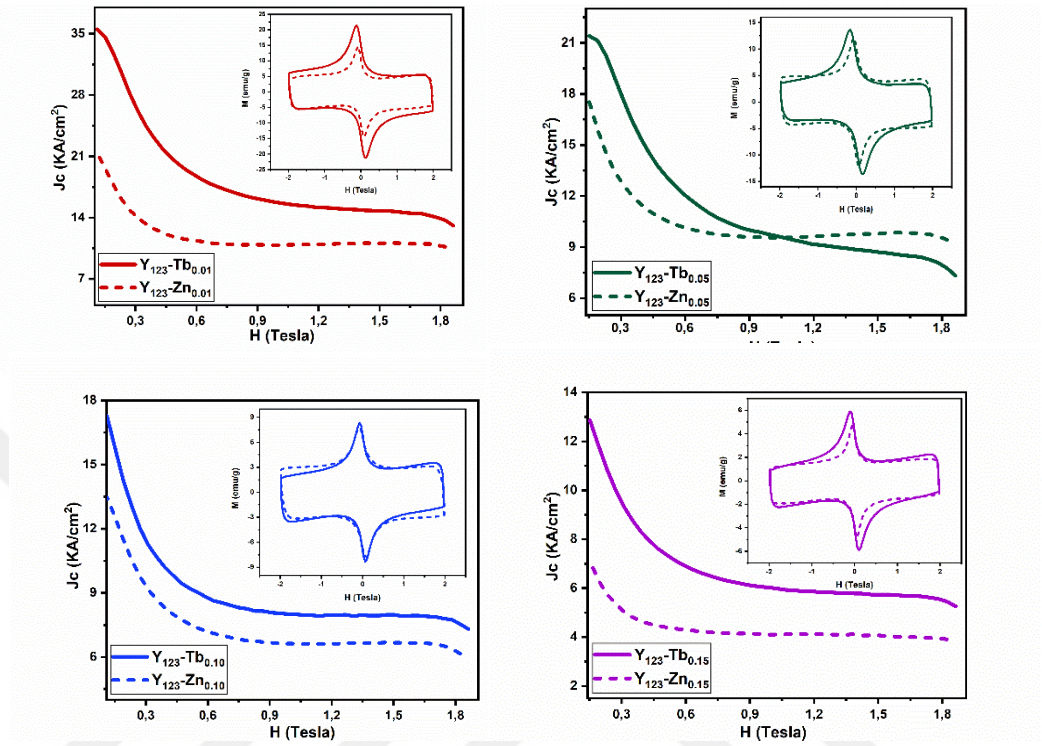


Şekil 7.3 Tb ve Zn katkılı Y-123 numunelerine ait ρ-T sonuçları

Şekil 7.3'de verilen Tb ve Zn katkılı Y-123 numunelerine ait ρ-T grafikleri incelendiğinde kritik sıcaklık değerlerinin (T_c) ve oda sıcaklığı özdirenç değerlerinin (ΔT) birbirine yakın olduğu görülmektedir. Zn ve Tb katkılı numuneler tüm katkılama oranları için karşılaştırıldığında, 0,15'lik katkılama dışında Zn katkılı numunelerin T_c^{onset} değerlerinin daha yüksek olduğu, ΔT geçiş aralığının ise tüm Zn katkılı numuneler için daha geniş olduğu görülmektedir.

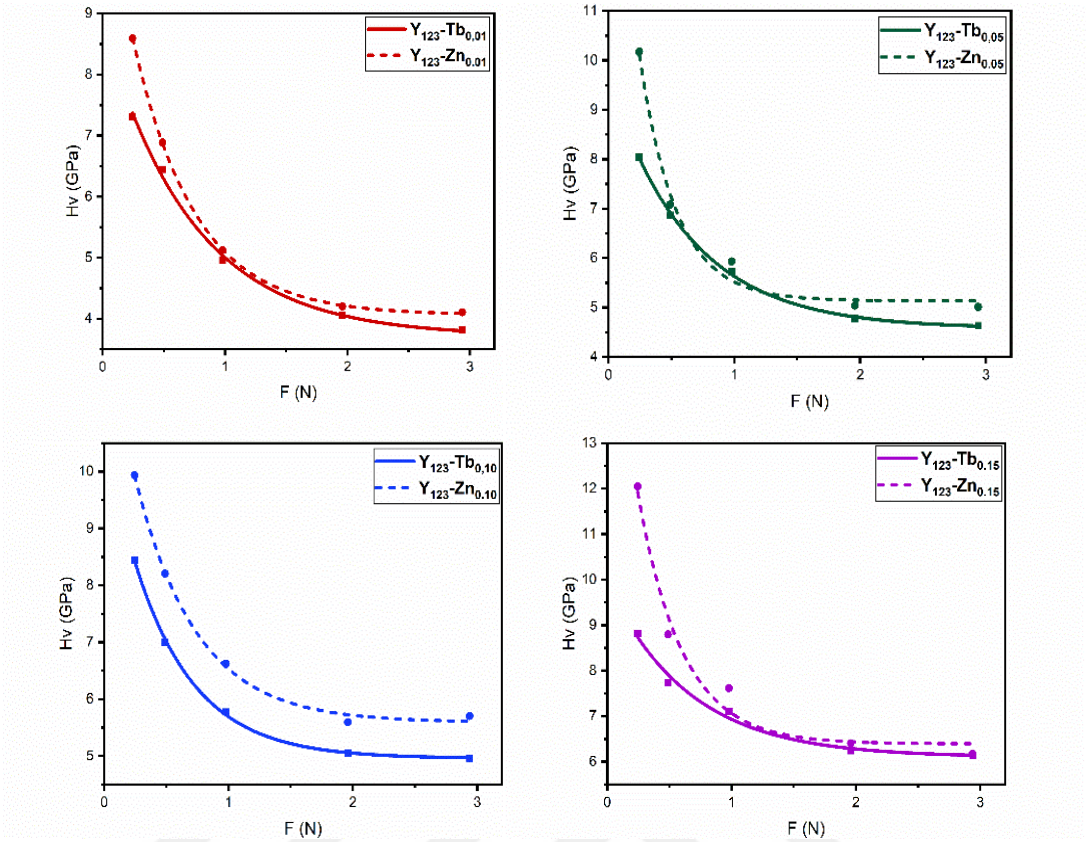
Ayrıca Şekil 7.3'deki iç grafikler (dρ/dT türev grafikleri) incelendiğinde, %1'lik katkılama için Zn katkılı numunenin ortalama kritik sıcaklık değeri Tb katkılı numuneye göre daha yüksekken, katkı oranındaki artışla paralel olarak Zn katkılı numuneler için ortalama T_c değeri Tb katkılı numunelere göre daha belirgin bir şekilde azalmıştır ve sonuç olarak %15 katkı için Zn katkılı numunenin ortalama sıcaklık değeri Tb katkılı numuneninkinden daha düşük hale gelmiştir. Bu durumda Zn katkılı numunelerin süperiletkenlik özelliklerinin Tb katkılı numunelere göre katkı miktarındaki artışla birlikte belirgin şekilde azalmış, %15 Zn katkılı numunenin ortalama T_c değerinde ve T_c^{onset} değerinde dramatik bir düşüş gözlenmiştir. Katkı miktarındaki artışla birlikte yapıya giren Zn katkısının kristal yapıyı daha çok

etkilediği, Cu düzlemlerine yerleşmesi beklenen Zn'nun süperiletkenlik özelliklerini dolayısıyla T_c'yi daha fazla düşürdüğü söylenebilir.



Şekil 7.4 Tb ve Zn katkılı Y-123 numunelerine ait J_c-H ve M-H eğrileri

Şekil 7.4'de verilen kritik akım yoğunluğu değerleri ve iç grafikte verilen manyetizasyon eğrileri incelendiğinde, Y-123 fazına Tb yada Zn katkılanmasının yani katkı türünün histerezis eğrilerinde önemli bir fark oluşturmadığı, her iki katkı için katkı oranındaki artışa paralel olarak histerezis eğrilerinin daraldığı gözlenmiştir. Sadece %1'lık Tb katkısının manyetizasyon değeri Zn'ya göre daha büyüktür. Benzer şekilde J_c değerleri de Tb ve Zn katkılama oranındaki artışla doğru orantılı olarak azalmıştır. Bunun dışında, Tb ve Zn'nun J_c değerleri karşılaştırıldığında tüm katkı oranlarında Tb katkısının J_c değerleri daha yüksek olduğu, aradaki farkın %1'lik Tb katkısı için daha belirgin olduğu görülmektedir. Buna göre, %1'lik Tb katkısının malzemenin manyetik özelliklerine olumlu etki yaptığı ve dolayısıyla akı çizileme merkezleri oluşturmakta daha etkili olduğu söylenebilir. Genel olarak her iki katkı oranındaki artış da Y-123 fazının manyetik alana tepkisini zayıflatmıştır.



Şekil 7.5 Tb ve Zn katkılı Y-123 numunelerine ait sertlik sonuçları

Şekil 7.5'de Tb ve Zn katkılı Y-123 numunelerinin her katkılama oranı için karşılaştırmalı olarak sertlik grafikleri gösterilmiştir. Tüm katkı oranları için sertliğin doyum bölgesi değerleri Zn katkı için Tb'dan daha yüksek olmakla birlikte değerler birbirine yakındır. Grafiklerde, Zn katkılı numuneler için uygulanan yükün artışı ile birlikte sertlik değerlerinde daha keskin bir düşüş gözlenmiş ve doyum bölgesine geçiş daha ani olmuştur. Sonuç olarak Zn katkılı malzemeler Tb katkılı olanlardan daha serttir ve her iki katkı türü için de sertlik davranışı ISE'dir.

Tablo 7.1'de ise Tb ve Zn katkılı Y-123 numunelerine ait yüke bağlı Vickers mikrosertlik değerlerinin doyum bölgesi değerleri ve H_{HK}, H_{EPD}, H_{PSR}, H_{IIC} modellemelerine göre hesaplanan yükten bağımsız mikrosertlik değerleri verilmiştir. Bu tabloda her iki katkı türündeki tüm katkılama oranları için yapılan hesaplamalarda, Tb ve Zn katkılı Y-123 malzemeleri için kullanılan dört modellemeden sadece IIC modelinin sertlik değerleri gerçek sertliğin doyum bölgesi aralığı içerisinde olduğundan, bu numuneler için en uygun modellemenin çentici kaynaklı kırılma

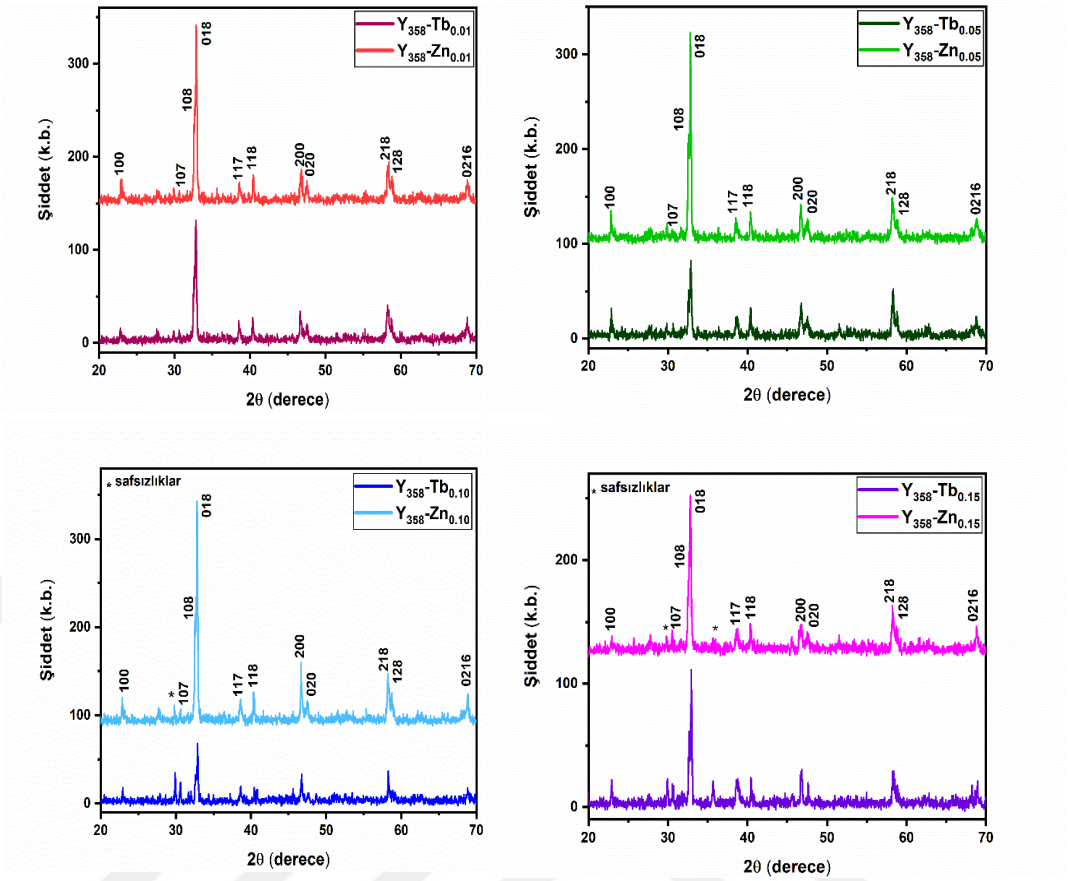
modeli olduğu söylenebilir. Zn katkılı numunelerin tüm katkılama oranları için Tb'dan daha sert olduğu tablodaki değerlerden de görülmektedir.

Tablo 7.1 Katkısız, Tb ve Zn katkılı Y-123 numunelerine ait doyum bölgesi Vickers mikrosertlik değerleri ve H_{HK}, H_{EPD}, H_{PSR}, H_{IIC} modellerinin mikrosertlik değerleri

Numune	***Yükten bağımsız sertlik değerleri (Modellemeler)***				***Yüke bağlı sertlik değeri (Doyum bölgesi)***
	H_{HK} ***(GPa)***	H_{EPD} ***(GPa)***	H_{PSR} ***(GPa)***	H_{IIC} ***(GPa)***	H_V ***(GPa)***
Y_{123}***-Un***	3,442	2,862	2,672	3,915	4,374-3,643
Y_{123}***-Tb***$_{0,01}$	3,596	2,982	2,769	4,257	4,951-3,819
Y_{123}***-Zn***$_{0,01}$	5,362	4,538	4,316	5,981	6,624-5,703
Y_{123}***-Tb***$_{0,05}$	4,386	3,738	3,558	5,032	5,716-4,630
Y_{123}***-Zn***$_{0,05}$	4,724	3,933	3,673	5,376	5,930-5,010
Y_{123}***-Tb***$_{0,10}$	4,715	4,047	3,876	5,255	5,770-4,957
Y_{123}***-Zn***$_{0,10}$	3,835	3,118	2,849	4,456	5,123-4,102
Y_{123}***-Tb***$_{0,15}$	5,908	5,308	5,205	6,604	7,111-6,137
Y_{123}***-Zn***$_{0,15}$	5,851	4,928	4,637	6,781	7,616-6,173

7.2 Tb ve Zn KatkılıY-358 Numunelerinin Karşılaştırılması

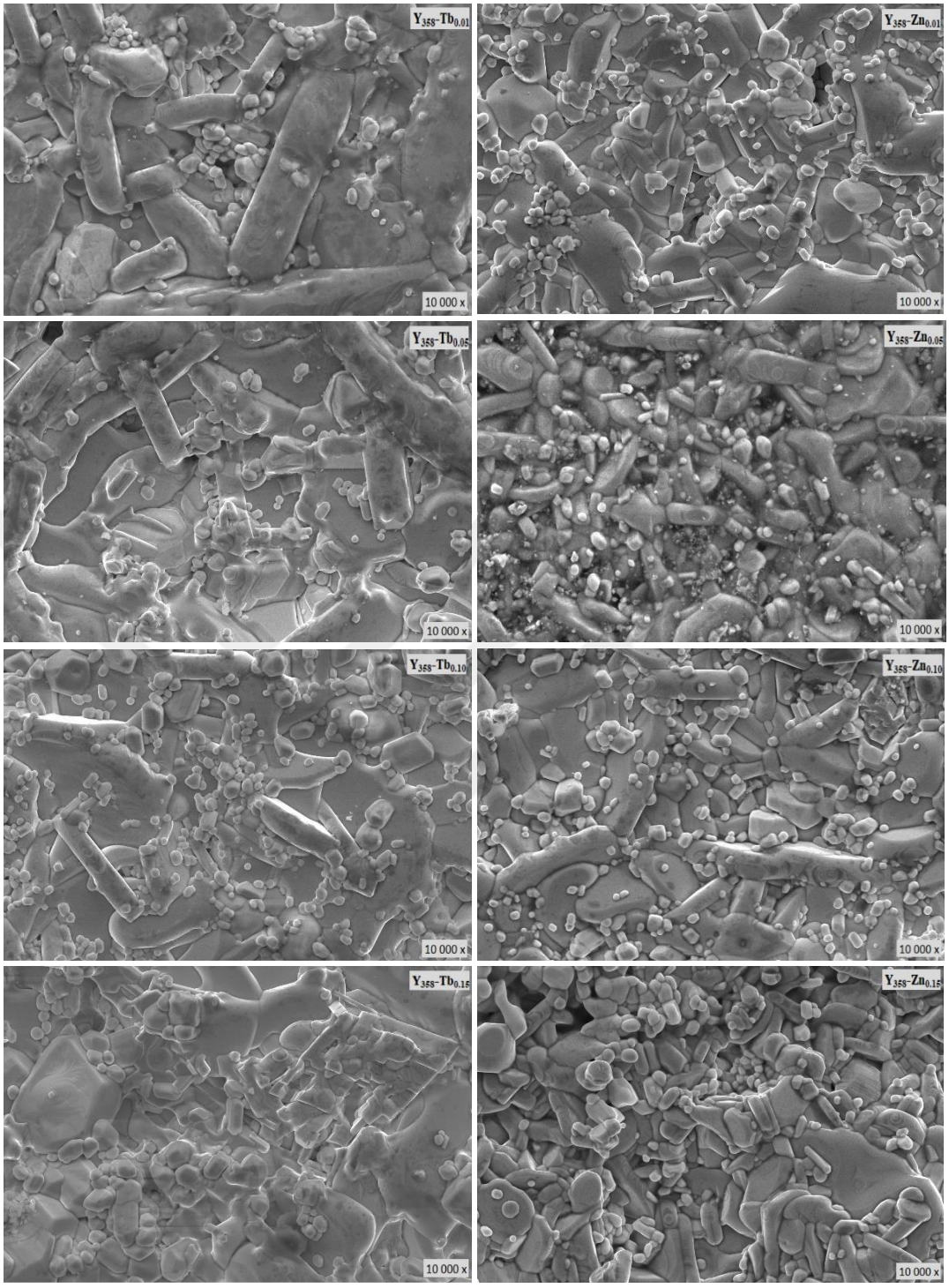
Tb ve Zn katkılı Y-358 fazındaki numuneler için tüm katkı oranları için ayrı ayrı yapılan XRD analizi karşılaştırması Şekil 7.6'da verilmiştir. Buna göre tüm katkı oranlarında Zn katkısının ana piklerinin şiddetinin Tb katkısına göre oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Zn katkı için safsızlık piki olarak kabul edilebilecek küçük şiddetteki önemsiz bir iki pik izlenirken, Tb katkı için özellikle %10 ve %15'lik katkıda bazı safsızlık piklerine rastlanmıştır. Bu safsızlık pikleri, literatürde Y-358 fazına ait olarak tanımlanan (107) pikinin de olduğu 26-30^0 arası bölgede bulunduğundan bu bölgenin Y-358 pikinin ve safsızlık piklerinin bir bileşkesi olduğu düşünülebilir. Ayrıca 36^0 derece civarı da bir safsızlık piki bulunmaktadır. Bu durum katkı oranın artmasıyla birlikte Tb'un kristal yapıya girmesinin güçleştiğini ve artan katkıyla birlikte safsızlıkların oluşmaya başladığını göstermektedir.



Şekil 7.6 Tb ve Zn katkılı Y-358 numunelerine ait XRD sonuçları

Zn katkısı için de artan katkı miktarı kristal yapının kararlığını bozmuş, artan katkıyla birlikte küçük safsızlık pikleri oluşmaya başlamıştır. (özellikle %15 katkı için). Her iki katkı için süperiletken fazda safsızlıklar ve ortorombiklik katsayısında düşüş görülmesine rağmen tüm numuneler ortorombik kristal simetriye sahiptir. Y-358 fazına özgü piklerin yanı sıra malzemenin kristal yapısındaki safsızlıklardan kaynaklanmış olan Y-211, $BaCuO_2$, $BaTbO_3$ ve $BaCO_3$ gibi safsızlık pikleri her iki katkıda da izlenmiştir (Almessiere vd., 2019).

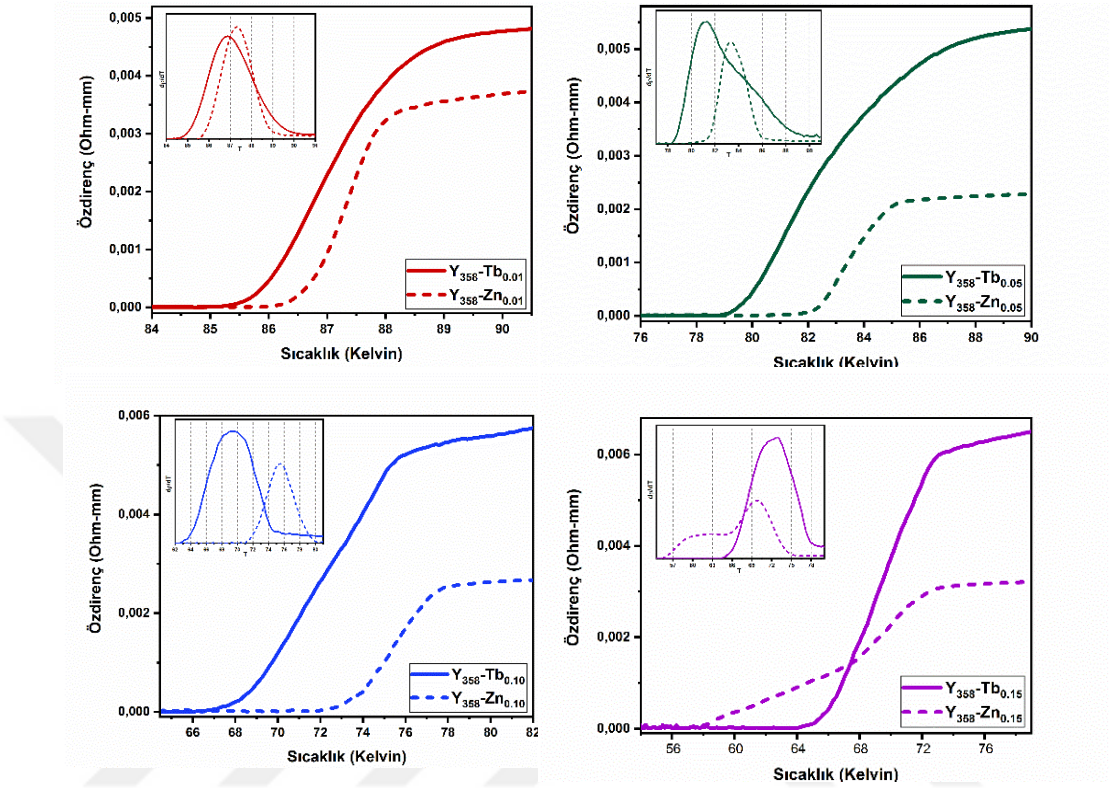
Tb ve Zn katkılı Y-358 fazındaki numunelerin 10000 büyütmede alınan SEM fotoğrafları Şekil 7.7'de verilmiştir. Tb ve Zn katkılı numunelere ait SEM görüntüleri benzer yapıdadır. Her iki katkı için katkı miktarındaki artışla birlikte tanecik boyutu küçülmüş, tanecik sınırları genişlemiş ve tanecik yönelimleri düzensiz hale gelmiştir.



Şekil 7.7 Tb ve Zn katkılı Y-358 numunelerine ait SEM sonuçları

Y-123 numunelerinin SEM görüntülerinde izlenen düzlem tanecik yapısı Y-358 numunelerinde farklılaşmıştır. Y-358 numunelerinde katkı artışı ile birlikte tanecikler arası mesafenin arttığı, tanecik diziliminin bozulduğu ve tanecik sınırlarında üzüm salkımı biçimli birikmenin olduğu görülmektedir. Zn katkısında tanecik yapısı daha

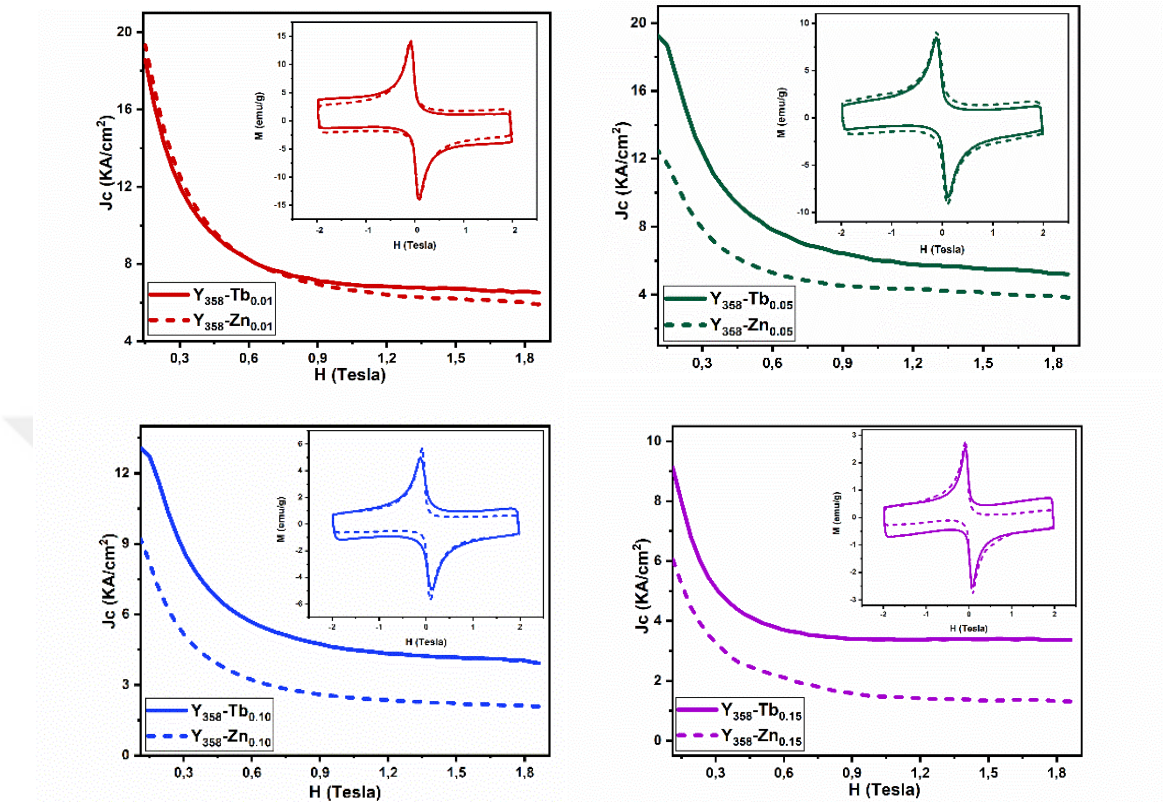
küçük ve tane sınırları daha düzensizdir, Tb katkılı numunelerde ise katkı miktarındaki artışla birlikte gözenekli bir yapı oluşmaya başlamıştır.



Şekil 7.8 Tb ve Zn katkılı Y-358 numunelerine ait ρ-T sonuçları

Tb ve Zn katkılı Y-358 fazının her katkı türü için ayrı ayrı karşılaştırıldığı ρ-T grafikleri Şekil 7.8'de verilmiştir. Grafiklerde %15'lik katkı dışında, Zn katkılı numunelerin Tb katkılı numunelere göre T_c^{offset} değerlerinin daha yüksek olduğu, daha düşük oda sıcaklığı özdirenç değerlerine sahip oldukları ve ΔT geçiş aralıklarının daha dar olduğu gözlenmektedir. Tüm katkı oranları için Zn katkılı numunelerin oda sıcaklığı özdirenç değerlerinin daha düşük olduğu görülmektedir. Şekil 7.3'deki iç grafikler incelendiğinde ise Zn katkılı numunelerin daha yüksek ortalama kritik sıcaklık değerlerine sahip olduğu izlenmektedir. Buna göre, ikincil bir fazın görüldüğü %15 Zn katkılı numune dışında Zn katkısının Tb'a göre daha iyi süperiletkenlik özelliklerine sahip olduğu, Zn atomlarının kristal yapıdaki Cu atomlarıyla yer değiştirdiği söylenebilir. Bunun yanı sıra ikincil bir fazın görüldüğü 0,15 Zn katkılı numune için safsızlıkların T_c'yi ve dolayısıyla ΔT geçiş aralığını olumsuz etkilediği görülmektedir. Tb katkılı numunelerde ise 0,01 katkıdan sonra, Tb katkısının yapıya

tam girmemesi ve safsızlıkların oluşması gibi nedenlerle T_c'de belirgin bir düşüş olmuştur.

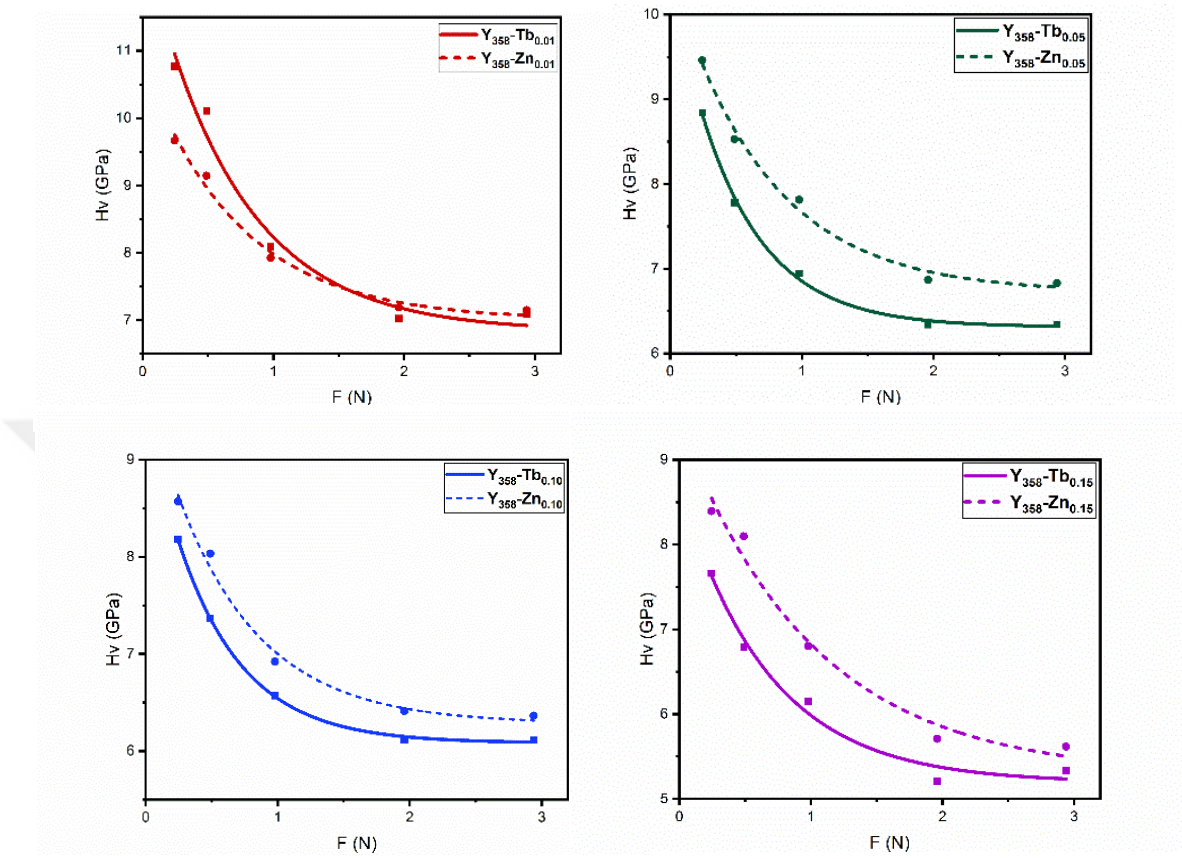


Şekil 7.9 Tb ve Zn katkılı Y-358 numunelerine ait ait J_c-H ve M-H eğrileri

Şekil 7.9'da Tüm Tb ve Zn katkılama oranlarında Y-358 numuneleri için J_c-H ve iç grafikte M-H eğrileri verilmiştir. Verilen dört grafikteki her katkı oranı için Tb ve Zn karşılaştırması ayrı ayrı yapıldığında, Y-358 numunelerinin mıknatıslanma davranışının benzer yapıda ve yaklaşık aynı büyüklükte olduğu söylenebilir (0,15 katkı oranında Zn'nun histerezis eğrisi Tb'a göre daha dardır). Katkı oranındaki artış her iki katkı türü için histerezis eğrilerinde daralmaya neden olmuştur. Fakat kritik akım yoğunluğu değerleri incelendiğinde, %1'lik katkı için J_c değerleri neredeyse çakışık iken, katkı miktarındaki artışın Zn katkısını daha olumsuz etkilediği ve Zn katkısının Jc değerlerinin Tb katklı numunelerden daha küçük olduğu (en belirgin fark %5'lik katkı oranındadır) görülmektedir.

Sonuç olarak, katkı oranındaki artış ile birlikte tanecik boyutlarında küçülme, tanecikler arası bağlantının zayıflaması, tanecik sınırlarında birikmeler sonucu numune matrisinin değişmesi ve oksijenlenmedeki olası düzensizlikler gibi etkiler

numunelerin mıknatıslanma tepkilerini olumsuz etkilemiştir, dolayısıyla akı sabitleme mekanizması bozulmuştur.



Şekil 7.10 Tb ve Zn katkılı Y-358 numunelerine ait sertlik sonuçları

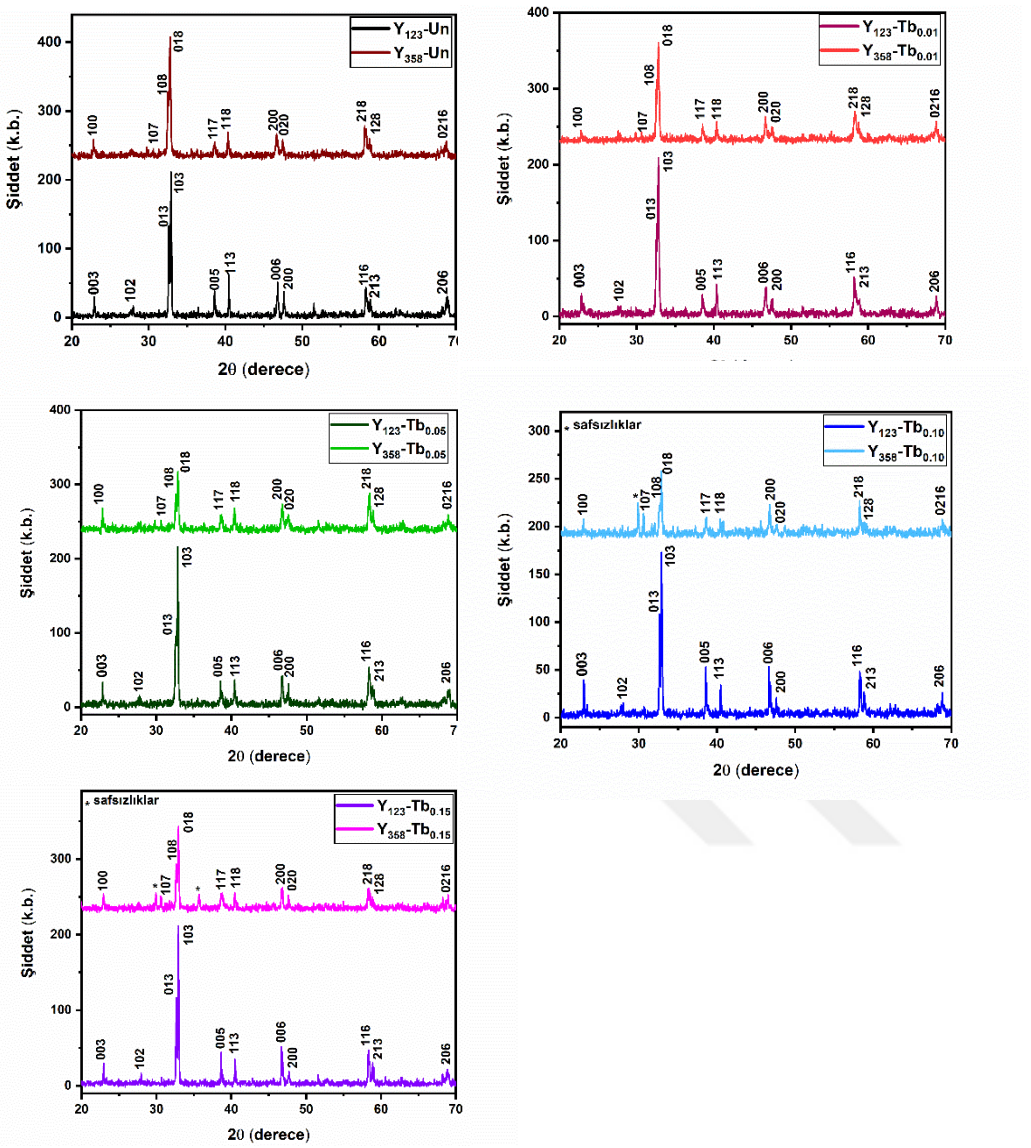
Şekil 7.10'da Tb ve Zn katkılı Y-358 numunelerinin sertlik grafikleri gösterilmiştir. Tüm katkı oranları için yükten bağımsız sertlik değerleri Zn katkı için Tb'dan daha yüksektir. Yani Zn katkılı malzemeler daha serttir. Grafiklerde, katkı miktarı arttıkça Tb ve Zn katkı arasındaki sertlik değerleri arasındaki fark belirgin hale gelmiştir. Bu durum Y-358 fazına ait numunelerin sertlik değeri katkı türü yanında katkı miktarındaki artıştan da etkilendiğini göstermektedir. Y-358 numuneleri her iki katkı türü için de ISE sertlik davranışı göstermektedir.

Tablo 7.2 Katkısız, Tb ve Zn katkılı Y-358 numunelerine ait doyum bölgesi Vickers mikrosertlik değerleri ve H_{HK}, H_{EPD}, H_{PSR}, H_{IIC} modellerinin mikrosertlik değerleri

Numune	***Yükten bağımsız sertlik değerleri (Modellemeler)***				***Yüke bağlı sertlik değeri (Doyum bölgesi)***
	H_{HK} ***(GPa)***	H_{EPD} ***(GPa)***	H_{PSR} ***(GPa)***	H_{IIC} ***(GPa)***	H_V ***(GPa)***
Y_{358}***-Un***	2,904	2,299	2,030	3,449	4,029-3,126
Y_{358}***-Tb***$_{0,01}$	6,723	5,837	5,643	7,426	8,089-7,090
Y_{358}***-Zn***$_{0,01}$	6,892	6,231	6,130	7,598	7,924-7,149
Y_{358}***-Tb***$_{0,05}$	6,117	5,528	5,438	6,720	6,944-6,339
Y_{358}***-Zn***$_{0,05}$	6,573	5,937	5,837	7,336	7,814-6,828
Y_{358}***-Tb***$_{0,10}$	5,923	5,411	5,342	6,602	6,569-6,112
Y_{358}***-Zn***$_{0,10}$	6,152	5,580	5,495	6,768	6,921-6,363
Y_{358}***-Tb***$_{0,15}$	5,077	4,513	4,414	5,690	6,149-5,333
Y_{358}***-Zn***$_{0,15}$	5,341	4,666	4,517	6,102	6,801-5,619

Tablo 7.2'de Tb ve Zn katkılı Y-358 numunelerine ait Vickers mikrosertlik değerlerinin doyum bölgesi aralığı ve H_{HK}, H_{EPD}, H_{PSR}, H_{IIC} modellemelerine göre hesaplanan yükten bağımsız mikrosertlik değerleri karşılaştırılmıştır. Buna göre, Tb ve Zn katkılı Y-358 numuneleri için dört modellemeye göre ele edilen sertlikten sadece IIC modeline ait değerler Vickers mikrosertlik değerinin doyum bölgesi içinde kalmaktadır. Buna göre hem Tb hem de Zn katkılı numuneler için uygun modelin IIC modeli olduğu görülmüştür. Y-358 fazına yapılan Zn katkısı Tb'a göre sertliği daha çok artırmıştır.

7.3 Tb KatkılıY-123 ve Y-358 Numunelerinin Karşılaştırılması



Şekil 7.11 Tb katkılı Y-123 ve Y-358 numunelerine ait XRD sonuçları

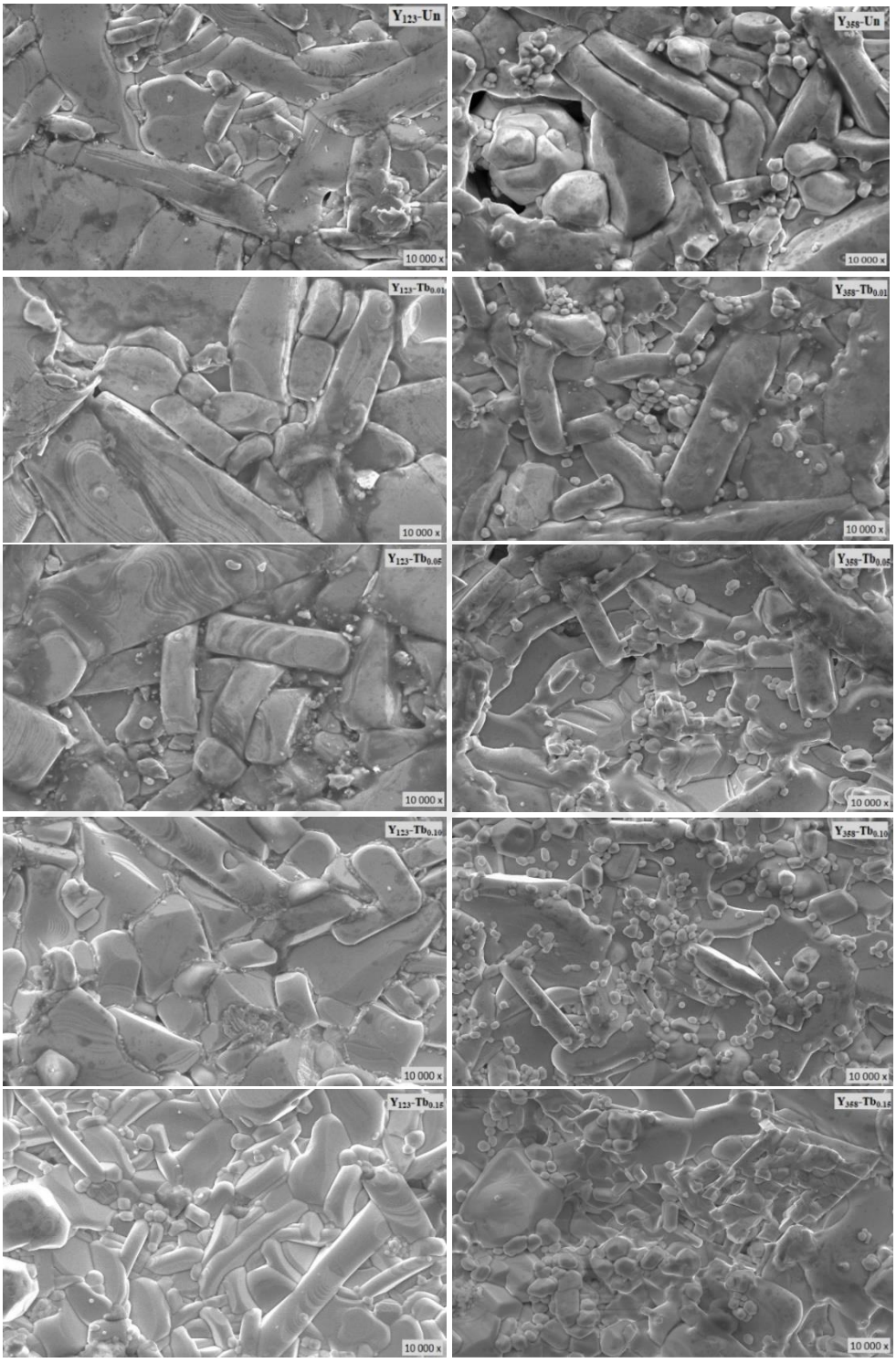
Şekil 7.11'de Tb katkılı Y-123 ve Y-358 numunelerinin XRD grafikleri karşılaştırılmıştır. %5'lik katkıdan sonra Y-358 fazının pik şiddetlerinin Y-123 fazına göre oldukça düşük olduğu aynı zamanda da Y-358 fazında safsızlık pikleri oluşmaya başladığı görülmektedir. Her iki faza ait ana piklerin oluştuğu görülmekle birlikte Y-358 fazı daha gürültülü bir fazdır.

Sonuç olarak, Tb katkılı Y-123 ve Y-358 numunelerinin XRD pikleri karşılaştırıldığında Tb katkılı Y-358 numunelerinin XRD deseninin çok temiz olmaması, elde edilen ana piklerin Y-123 fazıyla hemen hemen örtüşmesi ve saf

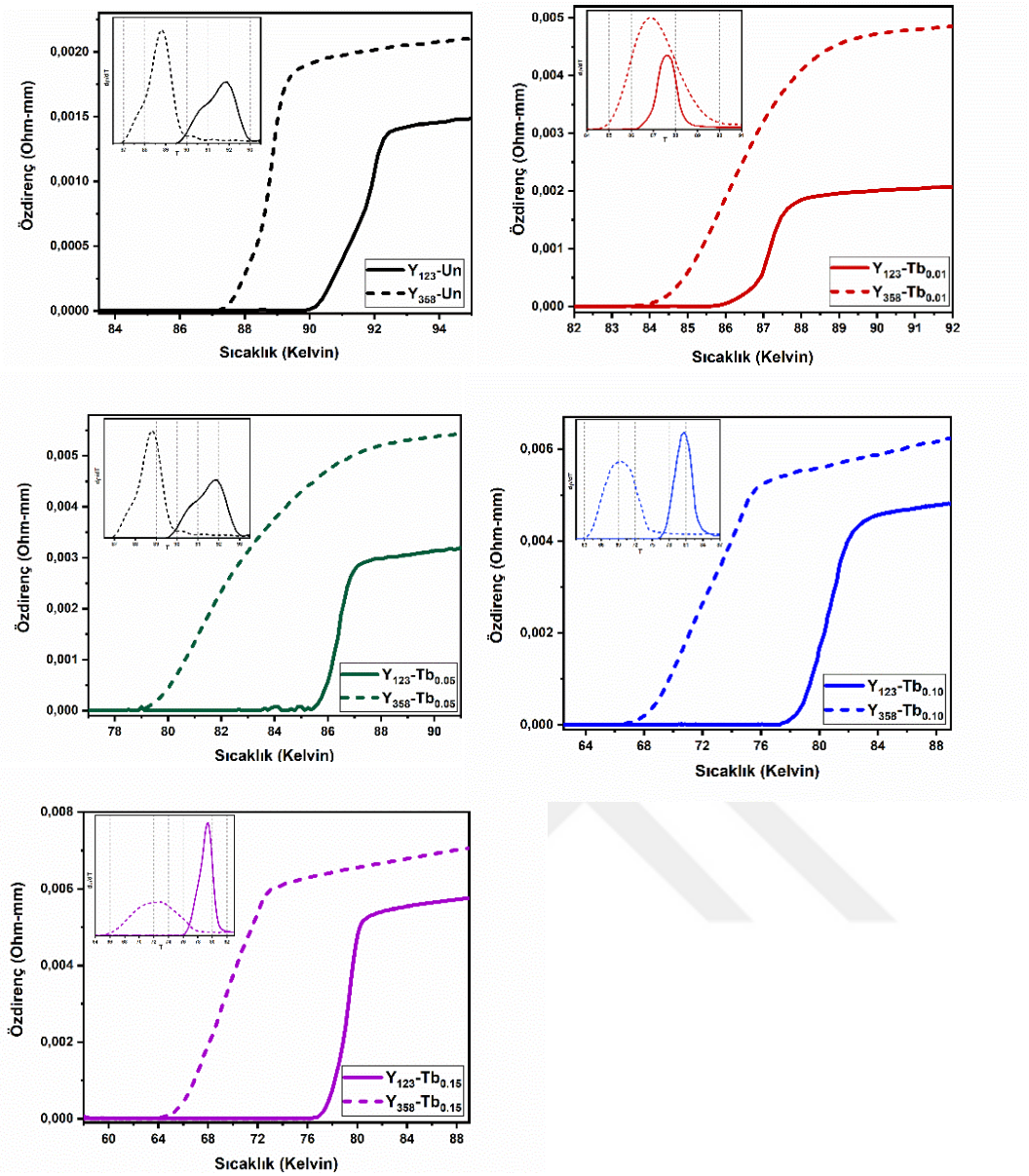
ortorombik Y-358 süperiletken fazın elde edilmesinin güçlüğü bu fazın safsızlıklar içeren bir Y-123 fazı olabileceğini düşündürmektedir. Yani Y-358 fazının Y-123 fazından farklı yeni bir faz olmadığı kanaati oluşmuştur.

Şekil 7.12'de Tb katkılı Y-123 ve Y-358 numunelerinin 10000 büyütmedeki SEM görüntüleri karşılaştırılmıştır. Numunelerde, tanecik dizilimi, tanecik sınır bağlantıları ve tanecik boyutları gibi bazı yüzey morfolojisi özelliklerin her iki faz için farklı olduğu görülmektedir. SEM fotoğraflarına göre faz farkı katkı miktarından daha belirleyici olmuştur. Tb katkılı Y-123 numuneleri oldukça düzgün bir yüzey görünümüne sahip, tanecikler arası bağlantının iyi olduğu, düşük gözeneklilikte ve düzgün tanecik yönelimli bir yapıya sahipken, Tb katkılı Y-358 numunelerinde tanecik boyutu küçülmüş, tanecik sınırları genişlemiş, tanecik sınırlarında üzüm salkımı biçimli yığılmalar oluşmuş ve tanecik yönelimleri daha düzensiz hale gelmiş bir yapı izlenmiştir.

Ayrıca, her iki faz için kendi içinde katkının artışıyla tanecik boyutu azalmış, matrise giren Tb iyonları gözeneklilikte artışa neden olmuş parçacık sınırlarının genişlemesinde ve değişmesinde rol oynamıştır.



Şekil 7.12 Tb katkılı Y-123 ve Y-358 numunelerine ait SEM sonuçları

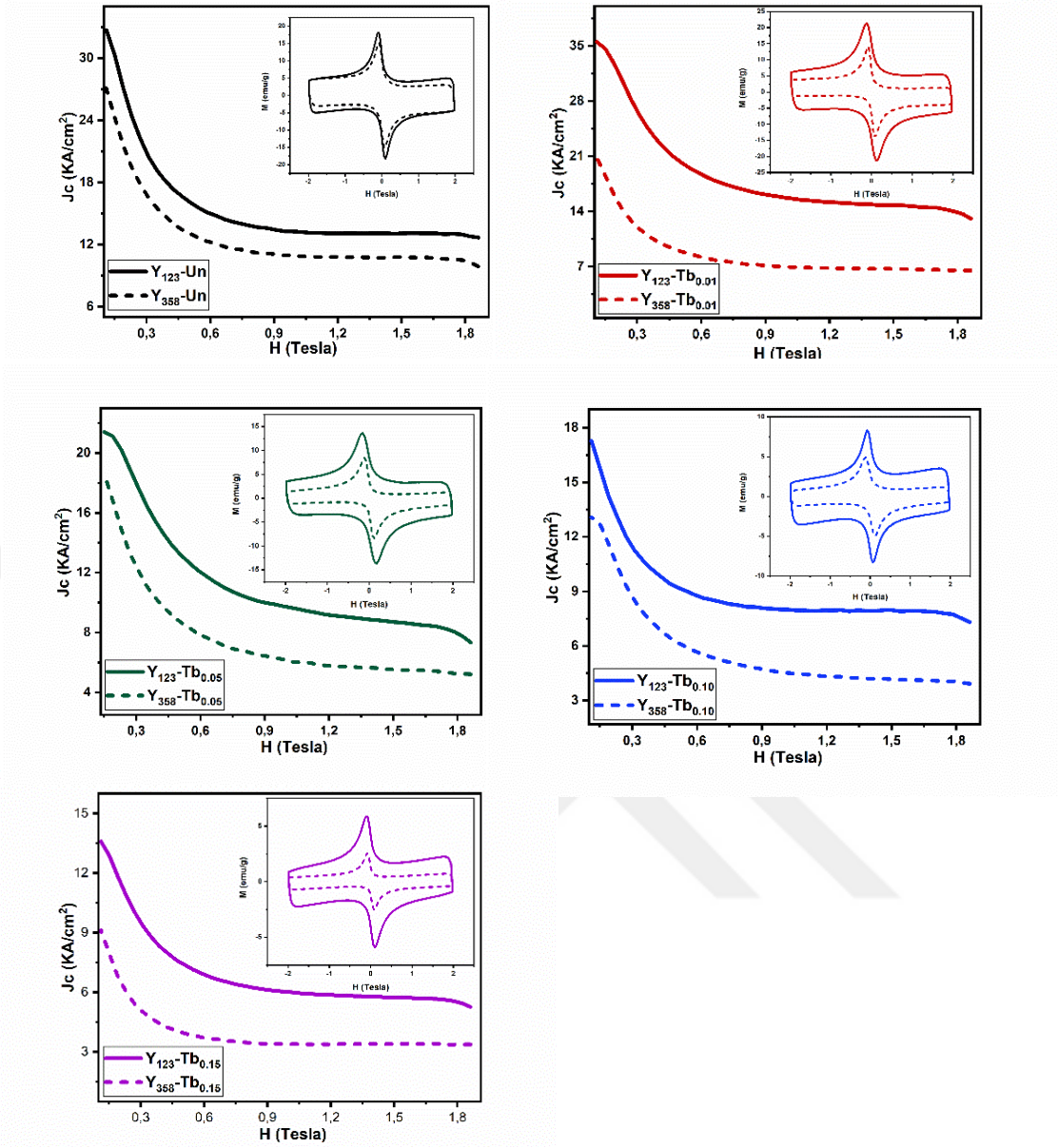


Şekil 7.13 Tb katkılı Y-123 ve Y-358 numunelerine ait ρ-T sonuçları

Şekil 7.13'de verilen Tb katkılı Y-123 ve Y-358 numunelerinin elektriksel özdirenç ölçümlerinin karşılaştırıldığı grafiklerde tüm katkı oranlarında Y-123 fazına ait T_c^{offset} değerleri Y-358 fazına göre (5-15 K'lik fark) daha yüksek, oda sıcaklığı özdirenç değerleri de daha düşüktür. Tb katkı oranındaki artış %1'lik katkının üstüne çıktığında her iki fazda da T_c^{offset} değerlerinde daha belirgin bir düşüşe neden olmuştur. Şekil 7.13'deki iç grafiklerde Y-123 numunelerinin ortalama kritik sıcaklık değerlerinin de Y-358 numunelerinden daha yüksek olduğu görülmektedir. Y-123 numunelerinin yüksek ortalama kritik sıcaklık değerlerine sahip olmalarının yanı sıra ΔT geçiş aralığı değerleri de daha düşüktür. Bunun yanında katkısız numuneler için

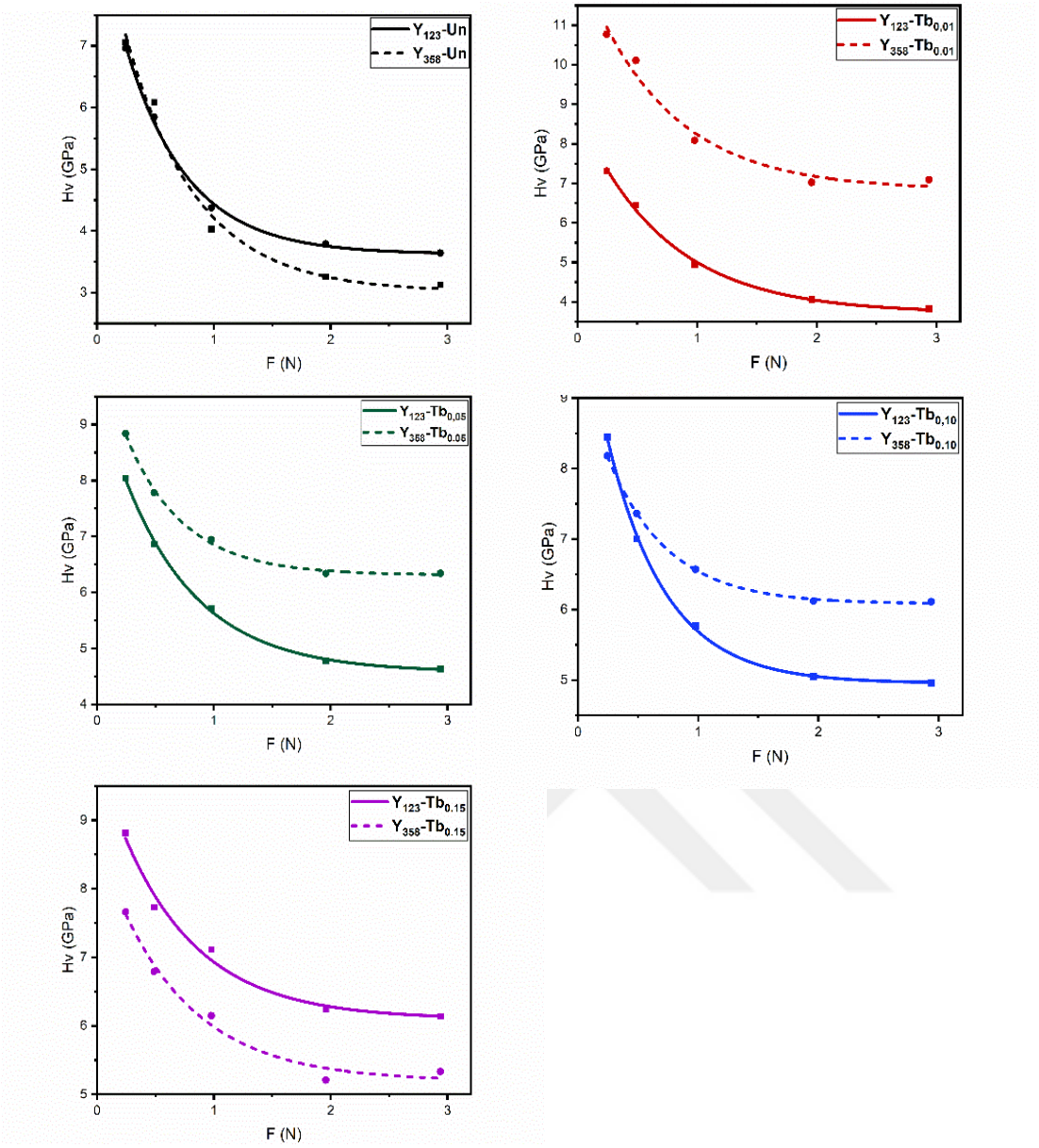
yapılan karşılaştırmada da Y-123 fazına ait ortalama T_c değeri daha yüksektir. Dolayısıyla T_c'deki düşüşün katkı oranının yanı sıra faz farkıyla kuvvetli bir ilişkisi olduğu söylenebilir. Y-358 fazının ortorombik kristal yapısındaki safsızlıkların ve kusurların da bunda etkili olduğu değerlendirmesi yapılabilir. Literatürde Y-358 fazı 100 K üzerinde kritik sıcaklığa sahip YBCO'nun yeni bir fazı olarak tanımlanmasına rağmen yapılan çalışmaların birkaçı dışında, bizim çalışmamızda olduğu gibi Tc değeri 100 K'in altında ve Y-123 fazına oldukça yakın bulunmuştur (Udomsamuthurin vd., 2010; Sujinnapram 2011; Akyol vd., 2015; Metin ve Tepe, 2017; Slimani vd., 2018). Bu durum Y-358 fazının safsızlıklar ve kusurlar içeren Y-123 fazı olduğu düşüncesini destekler niteliktedir.

Şekil 7.14'de Tb katkılı Y-123 ve Y-358 numuneleri için iç grafiklerde verilen M-H eğrilerine göre, katkısız numunelerin mıknatıslanma davranışı benzer yapıda ve yaklaşık aynı büyüklüktedir. Her iki fazın katkısız numunelerinin kritik akım yoğunluğu değerleri de birbirine yakın olmakla birlikte Y-358 fazı için J_c değerleri daha düşüktür. Katkı oranındaki artış her iki faz için histerezis eğrilerinde daralmaya neden olmuştur fakat Y-358 fazının manyetizasyon değerleri daha fazla küçülmüştür. Histerezis eğrilerindeki daralmaya paralel olarak J_c değerleri de azalmıştır. Tüm katklı numunelerde Y-123 fazının manyetizasyon ve J_c değerleri Y-358 fazına ait değerlerden daha büyüktür. En belirgin fark daha önce de değinildiği gibi %1 Tb katkılı numune için elde edilmiştir. Sonuç olarak, katkı miktarındaki artışın her iki faz için tanecik boyutunda küçülmeye ve tanecikler arası bağlantının zayıflamasına neden olmasının yanı sıra, özellikle Y-358 fazındaki safsızlıklar, kusurlar ve tanecik sınırlarındaki yığılmalar gibi faz dalgalanmaları numunelerin manyetizasyon ve J_c değerlerinde daha belirgin bir düşüşe neden olmuştur.



Şekil 7.14 Tb katkılı Y-123 ve Y-358 numunelerine ait ait J_c-H ve M-H eğrileri

Şekil 7.15'deki grafiklerde Tb katkısının iki farklı YBCO fazının sertlik değerlerine etkisi gösterilmiştir. Katkısız Y-123 ve Y-358 numunelerinin sertlik değerleri birbirine yakındır ve yükten bağımsız sertlik bölgesinde Y-358 numunesinin sertlik değerleri daha düşüktür. Fakat her iki faza yapılan Tb katkısı (%15'lik katkı dışında) Y-358 numunelerinin sertlik değerlerini Y-123 fazına göre daha çok etkilemiş ve Y-358 fazının sertlik değerlerinin daha çok artmasına neden olmuştur. Buna ek olarak katkı miktarı sertlik davranışını değiştirmemiştir yani katkısız ve Tb katkılı tüm numunelerde sertlik davranışı ISE'dir.



Şekil 7.15 Tb katkılı Y-123 ve Y-358 numunelerine ait sertlik sonuçları

Tablo 7.3'de Tb katkılı Y-123 ve Y-358 numunelerine ait Vickers mikrosertlik değerlerinin doyum bölgesi değerleri, HHK, HEPD, HPSR, HIIC modellemelerine göre hesaplanan yükten bağımsız mikrosertlik değerleri ile karşılaştırılmıştır. Sonuç olarak, bu dört modellemeden sadece IIC modelinin sertlik değerleri gerçek sertliğin doyum bölgesi aralığı içerisinde bulunduğundan, her iki faza yapılan Tb katkılaması için en uygun model IIC modelidir.

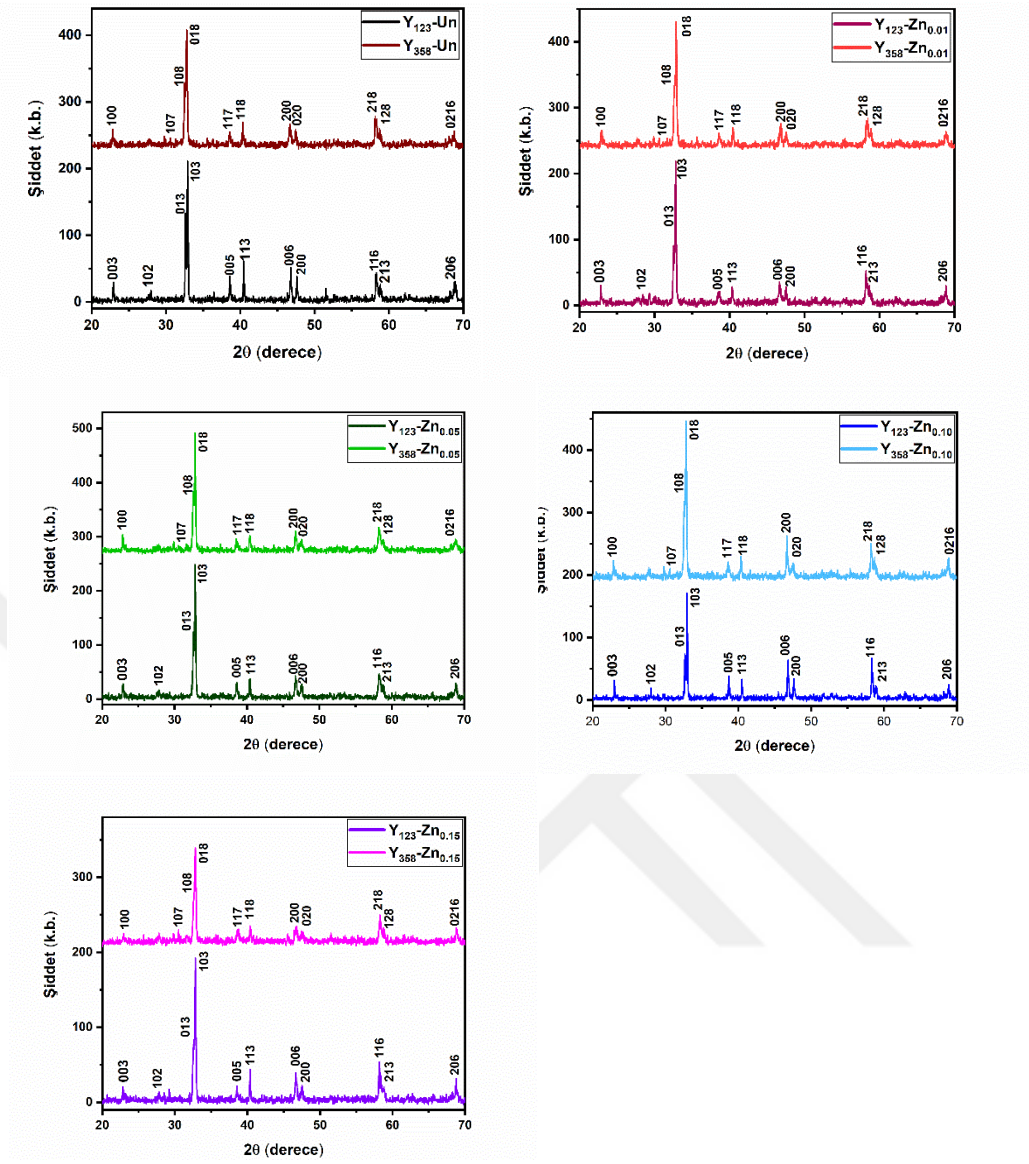
Tablo 7.3 Katkısız, Tb katkılı Y-123 ve Y-358 numunelerine ait doyum bölgesi Vickers mikrosertlik değerleri ve H_{HK}, H_{EPD}, H_{PSR}, H_{IIC} modellerinin mikrosertlik değerleri

Numune	*Yükten bağımsız sertlik değerleri (Modellemeler)*				*Yüke bağlı sertlik değeri (Doyum bölgesi)*
	H_{HK} (Gpa)	H_{EPD} (Gpa)	H_{PSR} (Gpa)	H_{IIC} (Gpa)	H_V (Gpa)
Y_{123}-Un	3,442	2,862	2,672	3,915	4,374-3,643
Y_{358}-Un	2,904	2,299	2,030	3,449	4,029-3,126
Y_{123}-$Tb_{0,01}$	3,596	2,982	2,769	4,257	4,951-3,819
Y_{358}-$Tb_{0,01}$	6,723	5,837	5,643	7,426	8,089-7,090
Y_{123}-$Tb_{0,05}$	4,386	3,738	3,558	5,032	5,716-4,630
Y_{358}-$Tb_{0,05}$	6,117	5,528	5,438	6,720	6,944-6,339
Y_{123}-$Tb_{0,10}$	4,715	4,047	3,876	5,255	5,770-4,957
Y_{358}-$Tb_{0,10}$	5,923	5,411	5,342	6,602	6,569-6,112
Y_{123}-$Tb_{0,15}$	5,908	5,308	5,205	6,604	7,111-6,137
Y_{358}-$Tb_{0,15}$	5,077	4,513	4,414	5,690	6,149-5,333

7.4 Zn KatkılıY-123 ve Y-358 Numunelerinin Karşılaştırılması

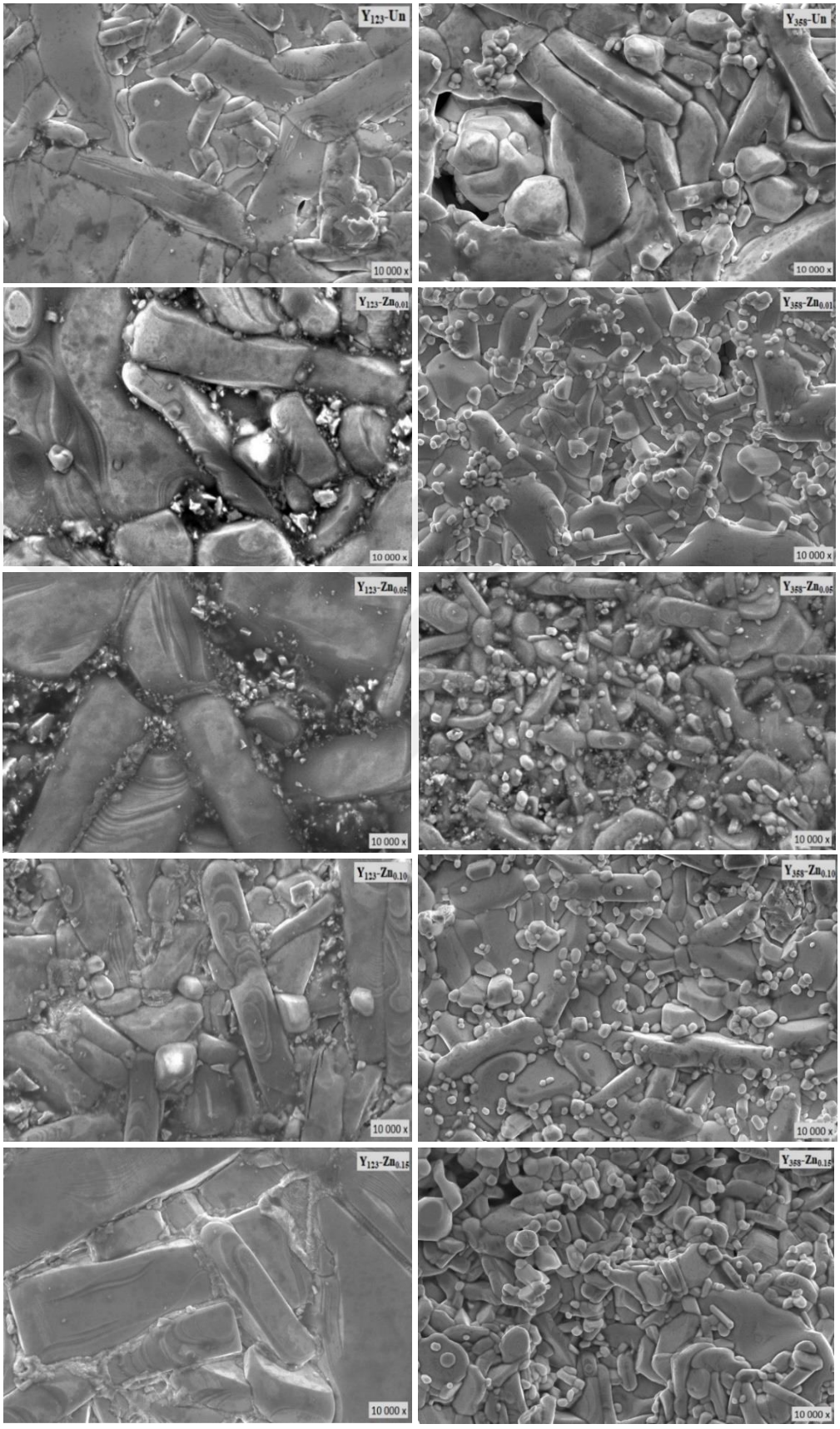
Zn katkılı Y-123 ve Y-358 numunelerinin XRD grafikleri Şekil 7.16'da verilmiştir. Y-Y-123 ve Y-358 fazlarının pik şiddetleri 0,01 ve 0,05'lik katkı oranlarında, katkısız numunelerde olduğu gibi birbirine oldukça yakındır ve her iki fazdaki Zn katkısı için 0,05 katkı oranına kadar herhangi bir safsızlık pikine rastlanmamıştır.

%10 Zn katkı oranında, Y-358 fazının pik şiddeti Y-123 fazından belirgin şekilde yüksek iken, %15 Zn katkısı için tersi söz konusudur. Buna göre 0,05 katkı oranının üstünde her iki faz içinde kristal yapıda düzensizlikler ve küçük safsızlık pikleri oluşmaya başlamıştır. Bu durum artan katkı oranlarında Zn'nun malzemenin kristal yapısındaki kararlılığın bozulduğu ve matriste homojensizlikler oluşturmaya başladığı şeklinde yorumlanabilir.

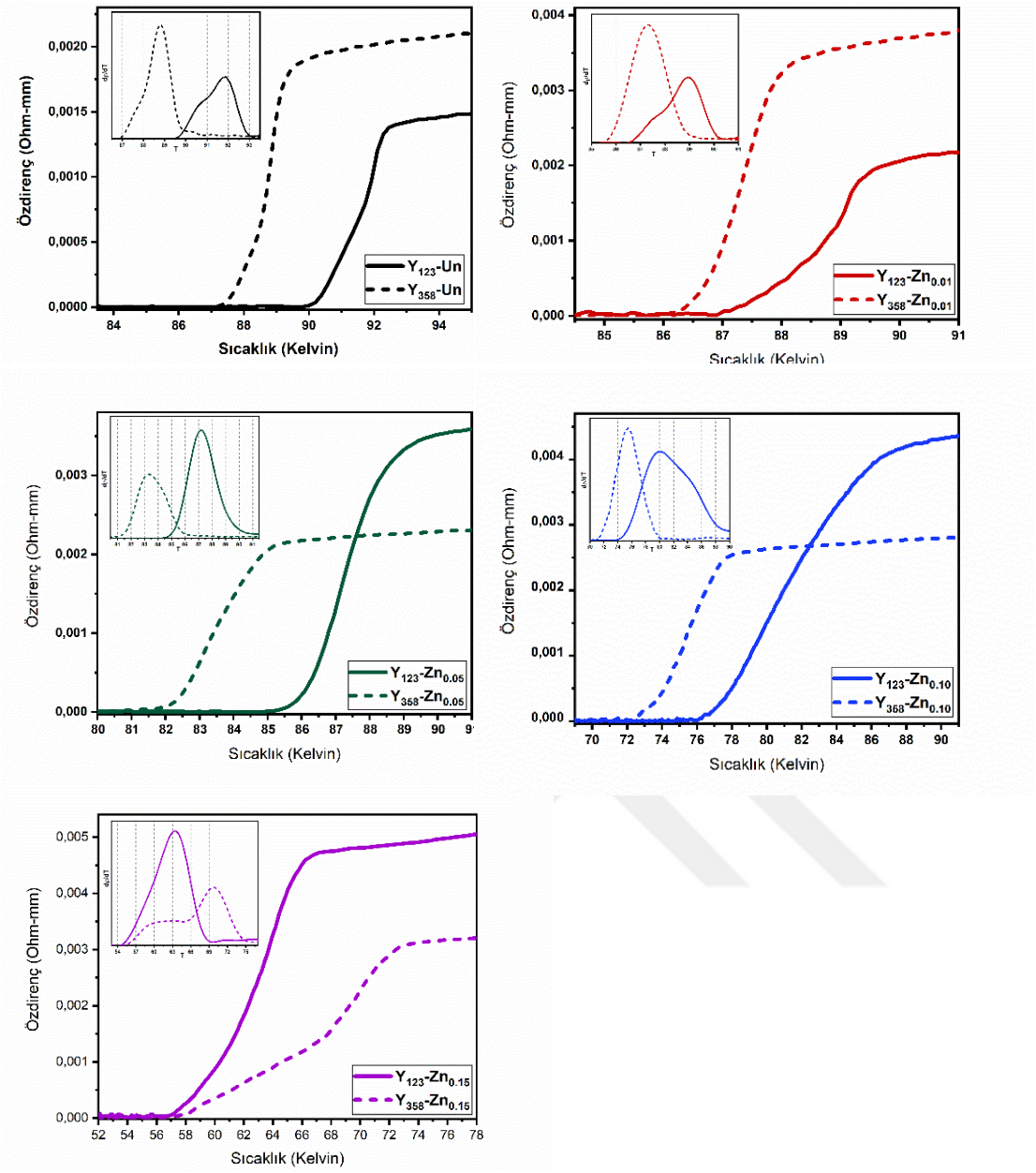


Şekil 7.16 Zn katkılı Y-123 ve Y-358 numunelerine ait XRD sonuçları

Şekil 7.17'de Zn katkılı Y-123 ve Y-358 numunelerinin 10000 büyütmedeki SEM görüntüleri verilmiştir. Zn katkısı her iki faz için artan katkıyla beraber numune yüzeyinde benzer değişiklikler izlenmiştir. Katkı oranı arttıkça numunelerin tanecik boyutu küçülmüş, tanecik sınırları genişlemiş, tanecik sınırlarında birikmeler oluşmuş ve tanecik yönelimleri daha düzensiz hale gelmiştir. Bununla birlikte Y-358 fazına katkılanan Zn miktarındaki artış, matriste daha belirgin tanecik küçülmesine, tanecik sınırlarında yoğun birikmelere, daha düzensiz ve gözenekli yapıya neden olmuştur.



Şekil 7.17 Zn katkılı Y-123 ve Y-358 numunelerine ait SEM sonuçları

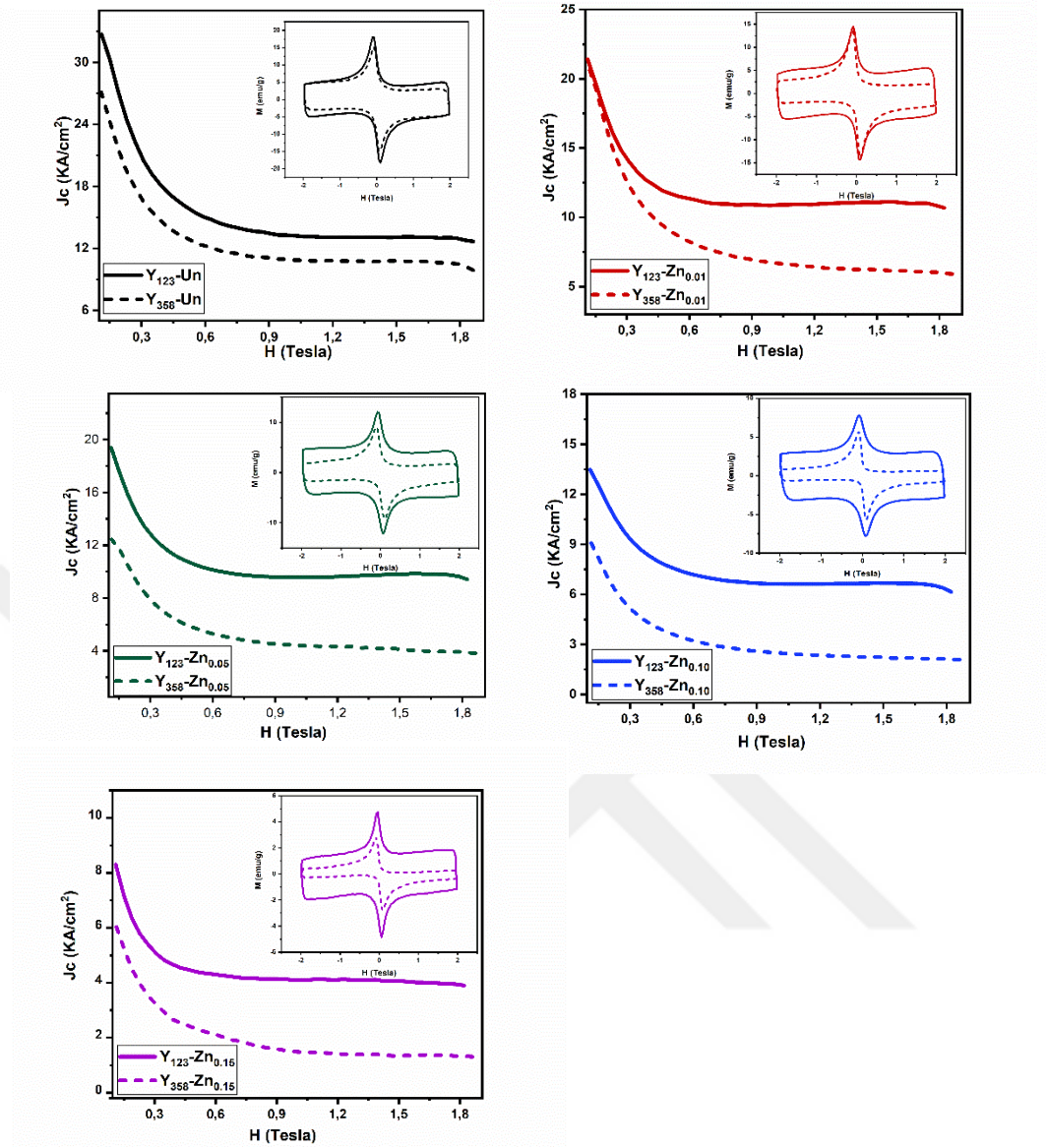


Şekil 7.18 Zn katkılı Y-123 ve Y-358 numunelerine ait ρ-T sonuçları

Zn katkılı Y-123 ve Y-358 numunelerinin elektriksel özdirenç ölçümleri Şekil 7.18'de verilmiştir. Dört farklı katkılama oranı için iki farklı YBCO fazının karşılaştırıldığı grafiklerde, tüm katkı oranlarında Y-123 fazına T_c^{offset} değerlerinin Y-358 fazından daha yüksek olduğu görülmektedir. Ayrıca dρ/dT'nin T'ye bağlı değişim grafiğinden (Şekil 7.18-iç grafik) bulunan ortalama kritik sıcaklık değerleri de Y-123 fazı için daha yüksektir. Aynı zamanda ΔT geçiş aralığı değerleri Y-123 numuneleri için daha dar olmakla birlikte Y-358 fazına yakın değerlerdedir. Bunun yanı sıra 0,01 katkıya kadar Y-123 fazının oda sıcaklığı değerleri büyükken bu katkının üzerinde Y-358 fazının

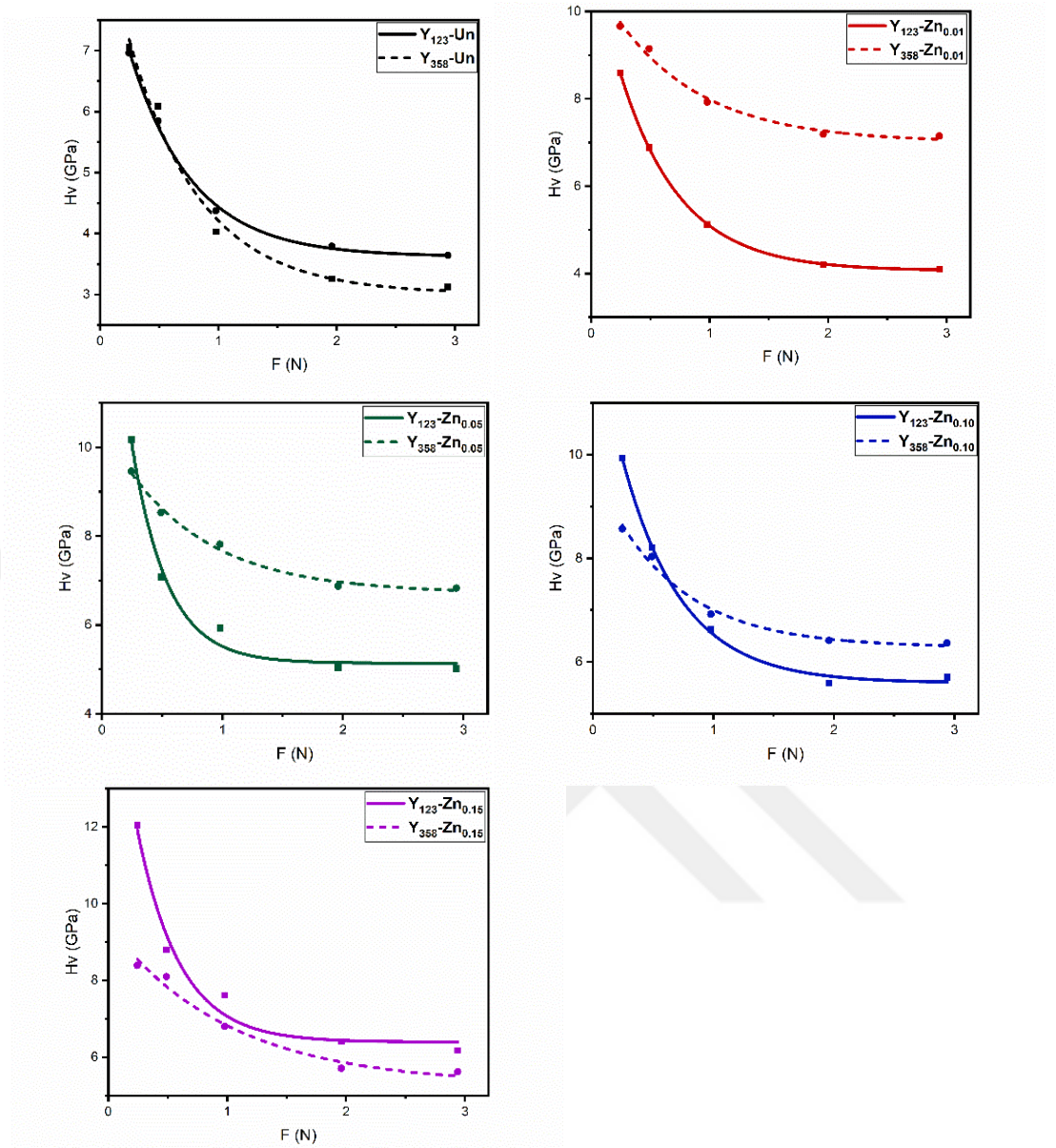
oda sıcaklığı değerlerinin daha büyük olduğu görülmektedir. Sonuç olarak, 0,01 Zn katkı oranına kadar, Y-123 fazı Y-358 fazına göre daha iyi süperiletkenlik özelliklerine sahipken, katkı oranındaki artış her iki fazın kristal yapısında düzensizliklere, safsızlıklara ve kusurların oluşmaya başlamasına neden olmuştur. Tb katkılı Y-358 fazına ait numunelerin ρ-T grafiklerindeki T_c^{offset} ve ortalama kritik sıcaklık değerlerinin Y-123 numunelerindeki değerlerden yüksek olması gerekirken çok yakın hatta daha küçük olması Zn katkılı Y-358 numuneleri için de geçerlidir. Dolayısıyla bu durum Y-358 fazının safsızlıklar ve kusurlar içeren Y-123 fazı olduğu düşüncesini destekler niteliktedir.

Şekil 7.19'da Zn katkılı Y-123 ve Y-358 numuneleri için iç grafiklerde verilen M-H eğrileri incelendiğinde Y-358 numunelerinin mıknatıslanma davranışı, katkısız numuneler için benzer yapıda ve aynı büyüklükte iken, katkı oranındaki artış her iki fazın histerezis eğrilerinde daralmaya neden olmuştur. Y-358 fazının manyetizasyon değerleri tüm katkılı numuneler için Y-123 fazından daha küçüktür. %5'lik katkıdan sonra Y-358 fazının histerezis eğrilerindeki daralma çok belirgin hale gelmiş ve eğriler paramanyetik bölgeye doğru kaymaya başlamıştır. Kritik akım yoğunluğundaki fark her iki fazın katkısız numuneleri için küçük iken, Zn katkı miktarının artışına paralel olarak Y-358 fazının J_c değerlerindeki düşüş daha belirgin hale gelmiştir. Ayrıca yüksek manyetik alan değerlerinde Y-358 fazının manyetik alan tepkisi ve J_c değerleri daha keskin bir şekilde azalmıştır. Buna göre, özellikle Y-358 fazındaki Zn katkı oranındaki artışın tane boyutundaki küçülmelere, tanecikler arası bağlantının zayıflamasına, kristal yapıda homojensizliğe ve tane sınırlarında yığılmalar ve safsızlık fazlarının oluşmasına neden olduğu ve bu nedenle kristal yapının süperiletkenlik özelliklerinin ve kararlılığının bozulduğu söylenebilir.



Şekil 7.19 Zn katkılı Y-123 ve Y-358 numunelerine ait J_c-H ve M-H eğrileri

Şekil 7.20'de verilen grafiklerde Zn katkısının iki farklı YBCO fazının sertlik davranışı gösterilmiştir. Katkısız Y-123 ve Y-358 numunelerinin sertlik değerleri birbirine oldukça yakınken, %1 ve %5 Zn katkılı numuneleri incelendiğinde Y-358 numunelerinin Y-123'e göre daha sert olduğu gözlenmektedir. %10 katkı için sertlik değerleri arasındaki fark kapanmaya başlamıştır. 0,15 katkılı numuneler için Y-123 numunelerinin sertliği Y-358'den daha fazla olduğu görülmektedir. Bu durum katkı oranındaki artışla birlikte Y-358 fazındaki tanecik boyutunun belirgin şekilde küçülmesi ve oluşan gözenekli yapı nedeniyle sertliğin Y-123 fazına göre daha belirgin azalması olarak yorumlanabilir. Buna ek olarak, Zn katkısı her iki faza ait katkısız numunelerde izlenen sertlik doğasını yani ISE davranışını değiştirmemiştir.



Şekil 7.20 Zn katkılı Y-123 ve Y-358 numunelerine ait sertlik sonuçları

Tablo 7.4'de ise Zn katkılı Y-123 ve Y-358 numunelerine ait Vickers mikrosertlik değerlerinin doyum bölgesi aralığı ve HHK, HEPD, HPSR, HIIC modellemelerine göre hesaplanan yükten bağımsız mikrosertlik değerleri verilmiştir. Bu tabloya göre her iki faz için tüm katkı oranlarında yapılan hesaplamalar kullanılan dört modellemeden sadece IIC modelinin sertlik değerlerinin Vickers mikrosertliğinin doyum bölgesi sınırları içerisinde olduğunu göstermektedir. Buna göre, bu numuneler için en uygun modellemenin IIC modeli olduğu söylenebilir.

Tablo 7.4 Katkısız, Zn katkılı Y-123 ve Y-358 numunelerine ait doyum bölgesi Vickers mikrosertlik değerleri ve H_{HK}, H_{EPD}, H_{PSR}, H_{IIC} modellerinin mikrosertlik değerleri

Numune	***Yükten bağımsız sertlik değerleri (Modellemeler)***				***Yüke bağlı sertlik değeri (Doyum bölgesi)***
	H_{HK} ***(GPa)***	H_{EPD} ***(GPa)***	H_{PSR} ***(GPa)***	H_{IIC} ***(GPa)***	H_V ***(GPa)***
Y_{123}***-Un***	3,442	2,862	2,672	3,915	4,374-3,643
Y_{358}***-Un***	3,442	2,862	2,672	3,915	4,029-3,126
Y_{123}***-***$Zn_{0,01}$	5,362	4,538	4,316	5,981	6,624-5,703
Y_{358}***-***$Zn_{0,01}$	6,892	6,231	6,130	7,598	7,924-7,149
Y_{123}***-***$Zn_{0,05}$	4,724	3,933	3,673	5,376	5,930-5,010
Y_{358}***-***$Zn_{0,05}$	6,573	5,937	5,837	7,336	7,814-6,828
Y_{123}***-***$Zn_{0,10}$	3,835	3,118	2,849	4,456	5,123-4,102
Y_{358}***-***$Zn_{0,10}$	6,152	5,580	5,495	6,768	6,921-6,363
Y_{123}***-***$Zn_{0,15}$	5,851	4,928	4,637	6,781	7,616-6,173
Y_{358}***-***$Zn_{0,15}$	5,341	4,666	4,517	6,102	6,801-5,619

7.5 Genel Değerlendirme

Bu tez çalışması kapsamında sol-jel üretim yöntemini kullanarak bakır tabanlı Y-123 ve Y-353 fazlarına ait 2 adet katkısız numune, 4 adet Tb katkılı Y-123 numunesi, 4 adet Zn katkılı Y-123 numunesi, 4 adet Tb katkılı Y-358 numunesi ve 4 adet Zn katkılı Y-358 numunesi üretilmiştir. Tb ve Zn nanoparçacıkları x=0,01; 0,05; 0,10 ve 0,15 katkı oranlarında kısmi yer değiştirme işlemine tabi tutulmuştur. Tb^{+3} iyonlarının Y^{+3} iyonlarıyla, Zn^{+2} iyonlarının ise Cu^{+2} iyonlarıyla yer değiştirmesi hedeflenmiştir. Üretimi yapılan 18 numunenin yapısal, elektriksel, manyetik ve mekanik özellikleri X-ışınları kırınım analizi (XRD), sıcaklığa karşı elektriksel özdirenç analizi (ρ-T), taramalı elektron mikroskopisi (SEM), enerji dağılım spektrometresi (EDS), titreşen örnek manyetometresi (VSM) ve Vickers mikrosertlik ölçümleri ile kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır. Deneysel sonuçlar üzerine yapılan analizler yardımıyla ulaşılan sonuçlar aşağıda karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Analizlerin Yorumlanması

- Tüm numunelerin XRD analizleri incelendiğinde, numunelerin tamamının ortorombik kristal yapıya sahip olduğu fakat Y-123 numunelerine yapılan her iki katkı için de (Tb ve Zn), pik şiddetlerinin Y-358'e göre daha yüksek olduğu ve safsızlık piklerinin bulunmadığı daha temiz bir fazın oluştuğu görülmüştür.

- Ayrıca tüm numuneler ortorombiklik kristal yapıda olmakla birlikte, literatürdeki çalışmalarla karşılaştırıldığında Y-123 fazının ortorombiklik değerlerinin Y-358 fazına göre daha yüksek olduğu saptanmıştır. Y-358 piklerinde gürültünün fazla olduğu ve özellikle %10 ve %15 Tb katkılı numunelerde bazı küçük safsızlık piklerinin bulunduğu görülmüştür ve bu piklerin Y-211, $BaCO_3$, $BaTbO_3$ ve $BaCuO_2$ gibi safsızlık pikleri olabileceği değerlendirilmiştir. Y-358 süperiletken fazın oluşumunda tavlama sıcaklığı ve oksijen ortamı gibi etkenlerin önemi düşünüldüğünde tavlama sıcaklığı kademeli olarak yükseltilerek ve oksijenlenme yetersizlikleri giderilerek sürdürülecek çalışmalarla daha temiz bir faz elde edilebileceği öngörülmektedir. Bunun yanı sıra malzeme üretiminde sol-jel yönteminin kullanılması oldukça homojen numuneler elde edilmesinde önemli bir faktördür.

- Tb katkılı Y-123 numunelerinde katkı oranının artışıyla doğru orantılı olarak piklerin saf numuneye göre sağa kaydığı ve birim hücredeki a, b ve c parametrelerinin otorombikliği düşürecek şekilde çok az değiştiği belirlenmiştir. Zn katkılı Y-123 numunelerinin XRD grafiğinde pik açılarında önemli bir kaymaya rastlanmamıştır. Tb katkılı Y-358 numunelerinin XRD piklerinin ise katkı oranındaki artışla birlikte sıralı bir şekilde yüksek açılara doğru kaydığı ve Tb katkısının numunelerin kristal yapısındaki yer değiştirme mekanizmalarını önemli ölçüde etkilediği sonucuna varılmıştır. Zn katkılı Y-358 numunelerinin XRD piklerinde katkı artışıyla birlikte ana piklerde yüksek açılara doğru küçük bir kayma söz konusudur.

- Tb'un iyon yarıçapının Y'a göre daha büyük fakat yakın değerlerde olmasından dolayı Tb/Y kısmi yer değiştirme işleminin her iki YBCO fazında üretilen

numuneler için gerçekleştiği ve Tb katkısının ortorombik kristal yapıya yerleştiği söylenebilir.

- Zn^{+2} iyonunun yarıçapının yer değiştirdiği Cu^{+2} iyonun iyonik yarıçapına çok yakın olması, katkılama işleminin sonucunda Zn^{+2} atomlarının yapıya girmesinde önemli rol oynamıştır. Yapıya giren Zn^{+2} atomları pik şiddetlerinde bazı değişikliklere yol açmış olsa da her iki YBCO fazında üretilen numuneler için ortorombik kristal yapıyı bozmamıştır.

- Tüm Y-123 numunelerindeki (103) ana pikinin (013) pikinden büyük olması, bu piklerin birbirinden ayrı olması ve ikiz piklerin, (006) ve (200) belirgin bir şekilde oluşması da ortorombikliği destekler niteliktedir.

- Y-358 fazında (108)-(018) piklerinin ve (200)-(020) piklerinin belirgin olmamakla birlikte birbirinden ayrı olması ve (108) pikinin (018) pikinden, (200) pikinin de (020) pikinden büyük olması ortorombik süperiletken faz oluşumunu destekler niteliktedir.

- XRD grafiklerinden yararlanarak hesaplanan temel kristal yapı parametrelerinin kısmi yer değiştirme mekanizması değiştiği saptanmıştır. Katkı oranındaki artışla birlikte *c* örgü parametresindeki ve CuO_2 bağ uzunluğundaki azalma, düzlem içi CuO_2 katmanlarının düzleşmesinden kaynaklanmaktadır. Hesaplanan tanecik büyüklüğü değerleri incelendiğinde Y-358 fazının Y-123 fazına göre daha küçük tanecik yapısına sahip olduğu görülmüştür. Y-123 fazına yapılan Tb katkısı tanecik büyüklüğü değerinin katkısız numuneye göre artmasına neden olmuştur. (%15 katkı dışında). Y-123 fazına yapılan Zn katkısı genel olarak tanecik büyüklüğü değerlerinde önemli bir değişikliğe neden olmamıştır. %10'luk Zn katkısı ise tanecik büyüklüğünde belirgin bir düşüşe neden olmuştur. Y-358 fazına yapılan Tb katkısı ile %1'lik katkıda tanecik yapısı katkısız numuneye göre büyük iken, diğer katkılarda katkı oranındaki artış tanecik yapısını belirgin şekilde düşürmüştür. Y-358 fazına tapılan Zn katkısında %15'lik katkı dışında tanecik yapısı biraz küçülmekle birlikte önemli bir değişiklik gözlenmemiştir. Tüm numuneler için

genel olarak tanecik yapısı ve birim hücre hacmi arasında pozitif bir korelasyon vardır.

- Tb ve Zn katkılı Y-123 ve Y-358 numunelerinin XRD pikleri karşılaştırıldığında Y-358 numunelerinin XRD deseninin çok temiz olmaması, elde edilen ana piklerin Y-123 fazıyla hemen hemen örtüşmesi ve saf ortorombik Y-358 süperiletken fazın elde edilmesinin güçlüğü gibi etkenler bu fazın safsızlıklar içeren bir Y-123 fazı olabileceğini düşündürmektedir. Sonuçta Y-358 fazının Y-123 fazından farklı yeni bir faz olmadığı kanaati oluşmuştur.

- SEM analizinden elde edilen sonuçlar XRD analiziyle birlikte yorumlandığında sonuçların birbirini destekler nitelikte olduğu görülmüştür. Hem Y-123 hem de Y-358 fazına ait Sem fotoğraflarından Tb ve Zn katkı için tane boyutunun katkı miktarındaki artışa paralel olarak küçüldüğü, kristal yönelimlerinin düzensiz hale geldiği ve tane sınırlarında safsızlıkların biriktiği görülmektedir. Genel olarak katkı miktarındaki artışın (%5 katkıdan sonra) Y-358 fazının tanecik yapısındaki gözenekliliği ve tanecik yapısındaki düzensizliği Y-123 fazına göre daha çok etkilediği söylenebilir. Ayrıca Tb katkılı numunelerin Zn katkılı numunelere göre biraz daha iyi yüzey dokusuna , tanecikler arası daha iyi bağlantı kalitesine, daha düşük gözenekliliğe, daha pürüzsüz ve daha yoğun bir yapıya yani daha düzgün bir yüzey morfolojisine sahip olduğu izlenmiştir.

- EDS ölçümleri, Zn/Cu ve Tb/Y kısmi yer değiştirmesi yapan tüm seramik numunelerinin, yapısındaki elementler için beklenen yüzde dağılımlarını genel olarak sergilediklerini göstermektedir.

- Her iki YBCO fazına ait ρ-T grafikleri incelendiğinde, kritik sıcaklık (T_c) değerleri Tb katkısının artmasıyla birlikte kademeli bir düşüş gösterirken, Zn katkısının artmasıyla birlikte daha keskin bir şekilde düşmüştür. Zn katkısındaki artışla birlikte Zn'nun CuO_2 düzlemleri yerine CuO zincirlerine yerleşmesi ya da tanecik sınırlarında birikmesi kritik sıcaklıktaki keskin düşüşün nedeni olabilir.

- T_c'deki düşüş yük taşıyıcı yoğunluğunun azalması ile de doğru orantılıdır. Oda sıcaklığı direnci değerleri de genel olarak her iki katkı için katkının artmasıyla birlikte yükselmiştir. T_c'deki düşüş her iki katkının da kristal yapıya girdiği ve Tb/Y ve Zn/Cu kısmi olarak yer değiştirme mekanizmalarının gerçekleştiği şeklinde yorumlanabilir.

- Y-123 ve Y-358 fazına ait ρ-T grafiklerinin ΔT aralığı değerleri de genel olarak her iki katkılama için katkı miktarındaki artışa bağlı olarak artmıştır. Bu durum katkı miktarının artışıyla birlikte yapıdaki safsızlıkların ve yapı kusurlarının arttığını ve tanecikler arası bağların zayıfladığını göstermektedir. Özellikle Y-358 fazında %15 Zn katkısında görülen kırık fazın tane içi ve taneler arası bağların zayıf olmasından ve kristal yapıdaki safsızlıklardan kaynaklanmış olabilir.

- Kısmi yer değiştirme miktarının artması ile (özellikle çinko iyonlarının katkılanmasıyla) hol taşıyıcı konsantrasyonda görülen azalma eğilimi, bakırın 'd' ve oksijenin 'p' orbitalleri arasındaki orbital hibridizasyon mekanizmasının bastırılmasına, kristal yapının kararlılığının azalmasına, birim hücredeki oksijen konsantrasyon seviyesinde düşüşe ve Cu-O zincirlerinin yeniden dizilimine neden olmuş olabilir. Dolayısıyla süperiletken faz geçişi, tanecikler arası ve tanecik içi bölgelerdeki katkı iyonlarının varlığından olumsuz etkilenmiştir.

- Ayrıca, bitişik süperiletken tabakalar arasındaki zayıf etkileşim problemlerinin artması ve mikroskobik yapısal kırıkların oluşması ve süperiletken taneciklerin katkı yüzünden bağlantılarının zayıflaması da kısmi yer değiştirme mekanizmasının olumsuz etkisi olarak gözlenmektedir.

- Manyetik ölçümler değerlendirildiğinde, Y_{123}-$Tb_{0,01}$ numunesinde Tb katkısı ile histerezis eğrisinin alanının ve kritik akım yoğunluğu (J_c) değerinin katkısız numuneye göre arttığı ve bunun dışındaki tüm Tb ve Zn katkılı Y-123 ve Y-358 fazına yapılan katkılamanın artmasıyla birlikte J_c değerlerinin azaldığı ve numunelerin mıknatıslanma davranışlarının kötüleştiği tespit edilmiştir. En yüksek J_c değeri, 20 K'de 0,5 T'da 21 kA/cm^2 ile 0,01 Tb katkılı Y-123 numunesine aittir görülmüştür. Bu durum %1 Tb katkısı için çivileme merkezlerinin oluşmaya

başladığını ve girdap akımlarının hareketinin kısıtlandığını göstermektedir. Katkı miktarındaki artış ve uygulanan yüksek manyetik alan çivileme merkezlerinin hareket etmesine ve aktivasyon enerjisinin düşerek manyetik akıyı çivileme merkezinde tutmak için gereken potansiyel enerji bariyerinin azalmasına yol açmış olabilir. Özellikle Y-358 fazının kristal yapısındaki homojensizlikler ve safsızlıklar, manyetizasyon ve Jc değerlerinin Y-123 fazına göre daha düşük olmasına neden olmuştur.

- Numunelerin mikrosertlik analizleri Vickers mikrosertlik testi yöntemi ile yapılmıştır. H_v sonuçlarına göre, mikrosertliğin uygulanan yüke bağlı olduğu ve tüm numunelerin Çentik Boyutu Etkisi (ISE) davranışı gösterdiği belirlenmiştir.

- Tb ve Zn katkılama ile birlikte Y-123 ve Y-358 fazında üretilen katkısız numunelerin sertlik davranışı (ISE) değişmemiştir fakat her iki katkılamanın da malzemelerin mikrosertlik değerlerini artırdığı saptanmıştır.

- Sertlik değerleri katkı miktarına göre incelendiğinde ise Y-358 fazında üretilen numuneler için Tb ve Zn katkı oranındaki artış, sertlik değerlerinin düşmesine neden olmuştur. Y-123 fazına yapılan Tb katkısında ise mikrosertlik değerleri katkı miktarının artması ile birlikte artarken, Zn katkılı numunelerde katkı oranının artması ile birlikte mikrosertlik değerleri azalmıştır (%15 katkı dışında).

- Meyer yasası, PSR modeli, EPD modeli, HK yaklaşımı ve IIC modeli kullanılarak hesaplanan yükten bağımsız mikrosertlik değerlerine göre, IIC modelinin deneysel verilerin doyum bölgesi değerleriyle iyi bir şekilde örtüştüğü ve bu nedenle numunelerin mekanik özelliklerini tanımlamak için en uygun model olduğu tespit edilmiştir.

KAYNAKLAR

Almessiere, M. A., Slimani, Y., Hannachi, E., Algarni, R., Ben Azzouz, F. (2019). Impact of Dy_2O_3 nanoparticles additions on the properties of porous YBCO ceramics. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, doi:10.1007/s10854-019-02106-1.

Abou Aly, A.I., Mohammed, N.H., Awad, R., Motaweh, H.A., El-Said Bakeer, D. (2012). Determination of superconducting parameters of $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ added with nanosized ferrite $CoFe_2O_4$ from excess conductivity analysis. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 25(7) 2281–2290.

Abrikosov, A. A. (1957). On the magnetic properties of superconductors of the second group. *Zh Eksperim.i Teor Fiz*, 32, 1442 [Soviet Physics. JETP, 1957, 5, 1174].

Adachi, S., Kasai, C., Tajima, S., Tanabe, K., Fujihara, S., Kimura, T. (2001). Physica C 351, 323.

Akyol, M., Ayaş, A. O., Akça, G., Çetin, S., Ekicibil, A. (2015). Effect of Ca doping on thermally activated flux flow in the $Y_3Ba_5Cu_8O_{18}$superconductor. *Bulletin of Materials Science, 38(5), 1231–1237.* doi:10.1007/s12034-015-1004-y.

Aliabadi, A., Akhavan Farshchi, Y., Akhavan, M. (2009). A new Y-based HTSC with Tc above 100K. *Physica C*, 469, 2012-2014.

Al-Mohsin, R.A., Al-Otaibi, A.L., Almessiere, M.A., Al-badairy H., Slimani,Y., Ben Azzouz, F. (2018). Comparison of the Microstructure and Flux Pinning Properties of Polycrystalline $YBa_2Cu_3O_{7-d}$ Containing $Zn_{0.95}Mn_{0.05}O$ or Al_2O_3 Nanoparticles. *Journal of Low Temperature Physics*, 192(1-2), 100–16, https://doi.org/10.1007/s10909-018-1895-2.

Aşıkuzun, E. (2016). Characterization of ZnO based diluted magnetic semiconductor thin films and nano particles produced by sol-gel method, Doktora tezi, Abant İzzet Baysal Ün. Fen Bilimleri Ens., Fizik Anabilim dalı, Bolu.

Ata-Allah, S.S., Yunhui Xu, Y., Heiden C. (1994). Effect of Zn doping on the superconductivity of $RBa_2Cu_{3-x}Zn_xO_{7-y}$ (R = Yb, Er, Y, Dy, Gd, Eu, Sm and Nd). 221(1-2), 39–45. doi:10.1016/0921-4534(94)90663-7

Ayaş, A.O., Ekicibil, A., Çetin, S.K., Coşkun, A., Er, A.O., Ufuktepe, Y., Fırat, T., Kıymaç, K. (2011). The structural, superconducting and transport properties of the compounds $Y_3Ba_5Cu_8O_{18}$ and $Y_3Ba_5Ca_2Cu_8O_{18}$. *J. Supercond. Nov. Magn.* 24(7), 2179.

Barakat, M., Abou-aly, A., Awad, A., Aly, N., Ibrahim, S. (2015). Mechanical properties of $Y_{3-x}Nd_xBa_{5-x}Ca_xCu_8O_{18-\delta}$ samples. *J. Alloys Compd.*, 652,158. doi:10.1016/j.jallcom.2015.08.192.

Bardeen, J., Cooper, L.N., Schrieffer, J.R. (1957). Theory of Superconductivity, *Physical Review B,* 108,5,1175-1204.

Barnes, P. N.; Kell, J. W.; Harrison, B. C.; Haugan, T. J.; Varanasi, C. V.; Rane, M.; Ramos, F. (2006). Minute doping with deleterious rare earths in $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ films for flux pinning enhancements. *Applied Physics Letters, 89(1), 012503–*. doi:10.1063/1.2219391

Bean, C. P. (1962). Magnetization of hard superconductors. *Physical Review Letters,* 8, 250-253.

Bean, C. P. (1964). Magnetization of high-field superconductors. Reviews of Modern Physics, 36, 31-39.

Bednorz, J. G., & Mueller, K. A. (1986). Possible high Tc superconductivity in the Ba-La-Cu-O system. Zeitschrift f€ur Physik B, 64, 189-193.

Beech, F., Miraglia, S., Santoro, A., Roth, R. S. (1987). Neutron study of the crystal structure and vacancy distribution in the superconductor. *Physical Review B,* 35(16), 8778–8781. doi:10.1103/PhysRevB.35.8778.

Bibekananda S., Krutika L.R., Bandana P., Samal D., Dhrubananda B., (2019). Excess conductivity and magnetization of $CoFe_2O_4$ combined with $YBa_2Cu_3O_{7-d}$ as a superconductor. *J. Phys. Chem. Solids*, 132, 187, https://doi.org/10. 1016/j.jpcs.2019.04.035.

Blatter, G., Feigelman, M. V., Geshkenbein, V. B., Larkin, A. I., & Vinokur, V. M. (1994). Vortex matter. Reviews of Modern Physics, 66, 1125e1388.

Ben Salem, M.K., Hamrita, A.,Hannachi,E., Slimani, Y.,Ben Salem, MBen Azzouz, F. (2014). The study on SiO_2 nanoparticles and nanowires added YBCuO: Microstructure and normal state electrical properties. Physica C: Superconductivity, 498,38-44.

Bouchoucha, I., Ben Azzouz, F., Annabi, M., Zouaoui, M. Ben Salem, M. (2010). The study on the ZnO and $Zn_{0.95}Mn_{0.05}O$ added YBCO system: Investigation of microstructure and transport properties, 470(4) 262–268.

Bull S J, Page TF, Yoffe E.H. (1989). An explanation of the indentation size effect in ceramics. *Philosophical Magazine Letters*, 59(6):281-288

Campbell, A. M., & Evetts, J. E. (1972). Flux vortices and transport currents in type II superconductors. Advances in Physics, 21, 199e428.

Chaillout, C., Bordet, P., Chenavas, J., Hodeau, J.L., Marezio, M., Karpinski, J., Kaldis, E., Rusiecki, S. (1989). Electron microscopy study of the new high Tc phase $Y_2Ba_4Cu_7O_{14+x}$., *70(3), 275-278.* doi:10.1016/0038-1098(89)90326-8

Cyrot M., Pavuna D. (1992). Introduction to Superconductivity and High-Tc Materials. *World Scientific,*

Çakır, B., Aydıner, A., Karaoğlu, K., Duman, Ş., & Yanmaz, E. (2014). Flux Pinning in YBCO Single Crystal Grown on Y_2O_3 Layer. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism,* 27(5), 1123-1129.

Çelik, Ş. (2006). $Y_{1-x}Yb_{x/2}Gd_{x/2}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ ve $Yb_{1-x}Gd_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ süperiletkenlerinin yapısal ve fiziksel özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Ana Bilim dalı, Trabzon.

Esmaeili, A., Sedghi, H., Golzan, M. M., & Amniat-Talab, M. (2011). The Normal State Properties of $Y_3Ba_5Cu_{8-x}Zn_xO_{18-\delta}$ Superconductor in Bipolaron Model. *Journal of superconductivity and novel magnetism*, *24*, 2237-2242.

Fulde, P., & Ferrell, R. A. (1964). Superconductivity in a strong spin-exchange field. Physical Review, 135, A550.

Fincher C. R., Blanchet Jr., Blanchet G.B. (1991). Ce and Tb substitution for Y in YBaCuO thin films, *Phys. Rev. Lett*., vol. 67, no. 20, pp. 2902–2905, Nov.

Freibert, F., Cao, G., McCall, S., Shepard, M., Crow, J. E., (1996). Effects of Pr, Tb, and Zn doping into YBa2Cu3O7 on magnetoresistivity and magnetic phase boundaries. *Journal of Applied Physics, 79(8), 5876–*. doi:10.1063/1.362158.

Gholipour, S., Daadmehr, V., Rezakhani, A. T., Khosroabadi, H., Shahbaz Tehrani, F., Hosseini Akbarnejad, R. (2012). Structural Phase of Y358 Superconductor Comparison with Y123. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, 25(7), 2253–2258.* doi:10.1007/s10948-012-1611-4.

Ginzburg, V. L., & Landau, L. D. (1950). On the theory of superconductivity. *Zh Eksperim Teor Fiz*, 20, 1064.

Hamrita, A., Ben Azzouz, F., Madani; A., Ben Salem, M. (2012). Magnetoresistivity and microstructure of $YBa_2Cu_3O_y$ prepared using planetary ball milling. *472(1), 34–38.* doi:10.1016/j.physc.2011.10.003

Hamrita, A., Slimani, Y., Ben Salem, M.K., Hannachi, E., Bessais, L., Ben Azzouz, F., Ben Salem, M. (2014). Superconducting properties of polycrystalline $YBa_2Cu_3O_{7-d}$ prepared by sintering of ball-milled precursor powder. *Ceramics International*, 40, 1461–1470.

Hays C, Kendall E.G. (1973) An analysis of Knoop microhardness. *Metallography*, 6(4):275-282.

Higuchi, T., Yoo,S.I., and Murakami M. (1999). Comparative study of critical current densities and flux pinning among a flux-grown $NdBa_2Cu_3Oy$ single crystal, melt-textured Nd-Ba-Cu-O, and Y-Ba-Cu-O bulks. *Phys. Rev*. B **59**, 1514

Howe, B.A. (2014). Crystal Structure and Superconductivity of YBa2Cu3O7−x, A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Master of Science in Physics, Minnesota State University, Mankato, Minnesota.

Josephson, B.D. (1962). Possible new effects in superconductive tunnelling. *Physics Letters*, 1(7), 251-253.

Kakihana, M., Börjesson, L., Eriksson, S., Svedlindh, P. (1991). Fabrication and Characterization of Highly Pure and Homogeneous $YBa_2Cu_3O_7$ Superconductors from Sol-Gel Derived Powders. *Journal of Applied Physics* 69(2) (1991) 867–873, doi:10.1063/1.347325.

Kell, J. W., Haugan, T.J., Barnes, P.N., Varanasi, C.V., Brunke, L.B., Locke, M.F., Campbell T. A. (2004). Processing and characterization of (YTb)BaCuO superconducting thin films prepared by pulsed laser deposition *in Ceramic Transactions, P. Paranthaman and P. Barnes, Eds. Westerville, OH: American Ceramic Society,*

Kell, J.W.; Haugan, T.J.; Locke, M.F.; Barnes, P.N. (2005). Tb and Ce Doped Y-123 Films Processed by Pulsed Laser Deposition. *IEEE Transactions on Appiled Superconductivity,* 15(2), 3726-3729. doi:10.1109/tasc.2005.849415

Kikuchi, M., Syono,Y., Tokiwa,A., Oh-ishi, K., Arai, H., Hiraga, K., Kobayashi, N., Sasaoka, T., Muto, Y. (1987). Japanese Journal of Applied Physics 26 1066–1069.

Kim, G., C., Kim, B., J., Cheon, M. and Y., Kim, Y. (2003). Variation of Pinning Mechanism in BiPbSrCaCuO Single Crystal. *Physica C*, 391, 305-308.

Koblischka, M.,R., Murlidhar, and M., Murakami, M. (2000). Temperature Dependent Scaling of Pinning Force data in Bi-based High Tc Superconductors. *Physica C*, 337, 31-38.

Koblischka, M. R., & Koblischka-Veneva, A. (2022). Calculation of Tc of Superconducting Elements with the Roeser-Huber Formalism. *Metals*, *12*(2), 337. https://doi.org/10.3390/met12020337

Koralay, H., Arslan, A., Cavdar, S., Ozturk, O., Asikuzun, E., Gunen A., Tasci, A.T., (2013). Structural and Mechanical Characterizations of $Bi_{1.75}Pb_{0.25}Sr_2Ca_2Cu_{3-x}Sn_xO_{10+\delta}$. Superconductor Ceramics Using Vickers Microhardness Test, *J. Mat. Sci. Mater. in Elect*., 24, pp. 4270-4278, 2013.

Krabbes, G. Fuchs, P. Schatzle, S. Gruss, J.W. Park, F. Hardinghaus, G. Stover, R. Hayn, S., Drechsler, T., and T. Fahr,T. (2000). Zn doping of $YBa_2Cu_3O_7$ in melt textured materials: peak effect and high trapped fields, *Physica C*, Vol. 330, , pp. 181-190.

Larkin, A. I. & Ovchinnikov, Yu. N. (1964). Nonuniform state of superconductors. Zh. Eksp. Teor. Fiz, 47, 1136.

Li, H., Han, Y.H., Bradt, R.C. (1994). Knoop microhardness of single crystal sulphur. *Journal of Materials Science*., 29(21), 5641–5645.

London, F., & London, H. (1935). The electromagnetic equations of the superconductor. *Proceedings of the Royal Society of London,* A149, 71.

Maeda, H., Tanaka, Y., Fukutomi, M., & Asano, T. (1988). A new high-Tc oxide superconductor without a rare earth element. *Japanese Journal of Applied Physics*, 27, L 209.

Malozemoff, A. P. (2012). Second-generation high-temperature superconductor wires for the electric power grid. *Annual Review of Materials Research*, 42, 373e397. Fundamentals of superconductivity 71

Manju, P., Rajak, Neeraj K., Alex, Andrews P., Kamble, Vinayak B., Jaiswal-Nagar, D. (2020). Orthorhombic crystal structure and oxygen deficient cluster distribution model for $YBa_2Cu_{3-x}AlxO_{6+\delta}$ ′ superconductor. *Scientific Reports, 10(1), 7814–*. doi:10.1038/s41598-020-64535-x

Matsushita, T. (2007). Flux Pinning in Superconductors, Springer, Lizuka,

Meissner, W., Ochensenfield, R. (1933). Ein neuer Effeckt bei Eintritt der Supraleitfaehigkeit. Naturwissenschaften, 21, 787.

Metin, T., Tepe, M. (2017). The Effect of Ag Doping on the Superconducting Properties of $Y_3Ba_5Cu_{8-x}Ag_xO_{18-\delta}$. Ceramics. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, 30(4), 1083–1087.* doi:10.1007/s10948-016-3768-8

Mozaffari S., Akhavan M. (2008). Raman Study of Tb-doped YBCO and Ce-doped GdBCO. 468 (13) 985–990. doi:10.1016/j.physc.2008.04.012

Murakami, M., Oyama, T., Fujimoto, H., Gotoh, S., Yamaguchi, K., Shiohara., Y., Koshizuaka, N., ve Tanaka, S. (1993). 9. Melt Processsing of Bulk High Tc Superconductors and Their Application, IEEE Trans. Mag., 27, 1479-1486.

Mustafa L. (2016). Magnetic and Transport Properties of YBa2Cu3O7–La0.7Ca0.3MnO3 heterostructures, Doktors der Naturwissenschaften genehmigte Abhandlung, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart Universität.

Onnes, H. K. (1911). Commun Phys Lab. Leiden, No:119b.

Öztürk, A., Düzgün, İ., Başoğlu, M., Çelebi, S. (2019). Comparative Investigation on Magnetic Behavior of Partial Rare Earth Element (Re: Lu, Yb, and Dy) Substituted $Y_{0.5}Re_{0.5}BCO$ (123) Superconductors. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism,* doi:10.1007/s10948-019-05233-2.

Ozturk, O., Asikuzun, E., Yildirim, G. (2013). The role of Lu doping on microstructural and superconducting properties of $Bi_2Sr_2CaLu_xCu_2O_y$ superconducting system. *J. Mat. Sci. Mater. in Elect.*, 24, pp. 1274-1281, 2013.

Ozturk, O., Arebat, R. A. M., Nefrow, A. R. A., Bulut, F., Guducu G., Asikuzun, E., Celik, S. (2019). Investigation of structural, superconducting and mechanical properties of Co/Cu substituted YBCO-358 ceramic composites. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics,* doi:10.1007/s10854-019-01053-1

Pippard, A. B. (1953). An experimental and theoretical study of the relation between magnetic field and current in a superconductor. *Proceedings of the Royal Society of London*, 216, 1127.

Plain, J., Puig, T., Sandiumenge, F., Obradors, X., Rabier, J. (2002). Reannealed at high oxygen pressure. *Physical Review B,* 65(10), 104526. doi:10.1103/PhysRevB.65.104526

Quinn, J.B., Quinn, G. (1997). Indentation brittleness of ceramics: a fresh approach, *Journal of Materials Science*, 32(16):4331-4346.

Rey, C.M., Malozemoff, A.P., (2015). Fundamentals of superconductivity. *Superconductors in the Power Grid, 29-73.*

Rose-Innes, A.C. ve Rhoderick, E.H., (1980). Introduction to Superconductivity, Second ed. *Pergamon Press Ltd*., England.

Safran, S., Bulut, F., Nefrow, A. R. A., Ada, H., Ozturk, O. (2020). Characterization of the $CoFe_2O_4$/Cu displacement effect in the Y123 superconductor matrix on critical properties. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31 (22), 20578-20588, doi:10.1007/s10854-020-04578-y

Sangwal, K. (2000). On the reverse indentation size effect and microhardness measurement of solids. *Materials Chemistry and Physics*, 63(2):145-152.

Schilling, A., Cantoni, M., Guo, J. D., & Ott, H. R. (1993). Superconductivity above 130 K in the Hg-Ba-Ca-Cu-O system. *Nature*, 363, 56-58.

Sheng, Z. Z., & Hermann, A. M. (1988). Bulk superconductivity at 120 K in the Tl-Ca/Ba-Cu-O system. *Nature*, 332, 138.

Shiohara, Y., Yoshizumi, M., Takagi, Y., Izumi, T. (2013). Future prospects of high Tc superconductors-coated conductors and their applications. Physica C: Superconductivity, 484, 1-5. doi:10.1016/j.physc.2012.03.058

Silsbee, F. B. (1916). A note on electrical conduction in metals at low temperatures. *Journal of the Washington Academy of Sciences*, 6, 597.

Slimani,Y., Hannachi, E., Hamrita, A., Ben Salem, M.K., Ben Azzouz,F., Manikandan, A. Ben Salem, M. (2018). Comparative investigation of the ball milling role against hand grinding on microstructure, transport and pinning properties of $Y_3Ba_5Cu_8O_{18\pm\delta}$ and $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, *Ceramics International* 44 19950-19957.

Slimani, Y., Hannachi, E., Ben Azzouz, F., Ben Salem, M. (2018). Impact of planetary ball milling parameters on the microstructure and pinning properties of polycrystalline superconductor $Y_3Ba_5Cu_8Oy$. *Cryogenics, 92, 5-12,* doi:10.1016/j.cryogenics.2018.03.010.

Sujinnapram, S., Udomsamuthirun, P., Kruaehong, T., Nilkamjon, T. (2011). XRD spectra of new YBaCuO superconductors, *Bulletin of Materials Science* 34, 1053-1057

Staub U., Antonio M.R., Soderholm L. (1994). Tb oxidation state and hybridization in YTbBaCuO (delta = 0:02,0.84): A magnetic-susceptibility and x-ray-absorption study. *Phys. Rev. B*, vol. 50, no. 10, pp. 7085-709.

Sun, B.Z.; Yang, X.; Chen, H.C.; Tan, J.; Qi, Y. (2018). Structural study of lanthanum-doped Bi-2212 compounds: Site occupancy and lattice distortion. *Journal of Alloys and Compounds*, 749, 961–966. doi:10.1016/j.jallcom.2018.03.340

Tarkanian M L, Neumann J P, Raymond L. (1973). The Science of Hardness Testing and Its Research Applications, ASME, Metal Park, OH.

Tavana, A., Akhavan, M. (2010). How T_c can go above 100 K in the YBCO family. *Eur. Phys. J. B* **73**, 79–83 https://doi.org/10.1140/epjb/e2009-00396-7.

Tallon, J. L., Buckley, R. G., Gilberd, P. W., Presland, M. R., Brown, I.W.M. (1988). High Tc superconducting phases in the series $Bi_{2.1}(Ca, Sr)_{n+l}Cu_nO_{2n+4+\delta}$. Nature, 333, 153-156.

Tinkham, M. (1996). Introduction to superconductivity (2nd ed.). New York: McGraw-Hill, Inc., 336-337.

Topal, U., Akdogan, M., Ozkan, H. (2011). Electrical and structural properties of $RE_3Ba_5Cu_8O_{18}$ (RE = Y, Sm and Nd) superconductors. *Journal of superconductivity and novel magnetism*, *24*(7), 2099-2102.

Udomsamuthirun P, Kruaehong T, Nikamjon T. and Ratreng S. (2010). The new superconductors of YBaCuO materials J. Supercond. Nov. Magn. 23 1377-1380, doi:10.1007/s10948-010-0786-9

Upit GP, Varchenya S.A. (1966). Microhardness of alkali halide crystals. *Physica Status Solidi (b)*, 17(2):831-835

Varanasi, C., V., Bornes, P., N. and Burke, J. (2007). Enhanced Flux Pinning Force and Uniquely Shaped Flux Pinning Force Plots Observed in YBCO Films with $BaSnO_3$ nanoparticles, Supercond. Sci.Technol.,20, 1071-1075

Veerender C, Dumke VR, Nagabhooshanam M. (1994). Hardness and elastic moduli of $Bi_{2-x}Pb_xCa_2Sr_2Cu_3O_7$ superconductors. *Physica status solidi (a)*, 144(2):299-309.

Vinokur, V., Khaykovich, B., Zeldov, and E., Doyle, R., A. (1998). Lindeman Criterion and Vortex Matter phase transitions in High Temperature Superconductors. *Physica C*, 255, 209-217

Wu, M. K., Ashburn, J. R., Torng, C. J., Hor, P. H., Meng, R. L., Gao, L., et al. (1987). Superconductivity at 93 K in a new mixed phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure. Physical Review Letters, 58(9), 908-910.

Xiao Y. and Y. Su Y. (2012). Superconductivity. Lecture notes. Jülich Centre for Neutron Science Forschungszentrum Jülich GmbH.

Xu, Y., Izumi, M., Zhang, Y.F., Kimura, Y. (2009). Enhancement of critical current density in Gd123 bulk superconductor doped with magnetic powder. , 469(15-20), 1215–1217. doi:10.1016/j.physc.2009.05.020

Yamauchi H., Karppinen M. (2000). Application of High-Pressure Techniques: Stabilization and Oxidation-State Control of Novel Superconductive and Related Multi-Layered Copper Oxides, Supercond. Sci. Techn. 13, 33–52.

Zagoulaev, S., Monod, P., Jégoudez, J. (1995). Magnetic and transport properties of Zn-doped $YBa_2Cu_3O_7$ in the normal state. *Physical Review B, 52(14), 10474–10487.* doi:10.1103/PhysRevB.52.10474

Zhang X., Yip, K.W., Ong, C.K. (1994). Structural changes in $YBa_2Cu_3O_7$ and $YBa_2Cu_4O_8$ by Zn doping.234(1-2), 99–107. doi:10.1016/0921-4534(94)90060-4

Zhao, Y., Cheng, C.H., Wang, J.S. (2005). Flux pinning by NiO-induced nano-pinning centres in melt-textured YBCO superconductor, *Superconductor Science and Technology, Volume 18, Number 2 , S 43,* doi:10.1088/0953-2048/18/2/010

Zheng, D.N., A. M. Campbell, A.M., Johnson, J.D., Cooper, J.R., Blunt, F.J., Porch, A., Freeman, P.A. (1994). Magnetic susceptibilities, critical fields, and critical currents of Co- and Zn-doped YBa2Cu3O7 Physical review B 49 (2), 1417