



T.C.
RECEP TAYYİP ERDOĞAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**Zr (ZİRKONYUM) DİFÜZYONUNUN $YBa_2Cu_3O_{7-x}$
SÜPERİLETKENİNİN ELEKTRİK, MANYETİK VE
YAPISAL ÖZELLİKLERİNE ETKİLERİ**

Sait Barış GÜNER

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI**

RİZE 2012

T.C.
RECEP TAYYIP ERDOĞAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**Zr (ZİRKONYUM) DİFÜZYONUNUN $YBa_2Cu_3O_{7-x}$
SÜPERİLETKENİNİN ELEKTRİK, MANYETİK VE
YAPISAL ÖZELLİKLERİNE ETKİLERİ**

Sait Barış GÜNER

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Şükrü ÇELİK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

RİZE 2012

T.C.

RECEP TAYYIP ERDOĞAN ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANABİLİM DALI

Zr (ZİRKONYUM) DİFÜZYONUNUN $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ SÜPERİLETKENİNİN
ELEKTRİK, MANYETİK VE YAPISAL ÖZELLİKLERİNE ETKİLERİ

Sait Barış GÜNER

Yüksek Lisans

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 05/06/2012

Tezin Sözlü Savunma Tarihi : 21/06/2012

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Şükrü ÇELİK

Jüri Üyesi : Doç. Dr. Vagif NEVRUZOĞLU

Jüri Üyesi : Doç. Dr. Kemal ÖZTÜRK

Enstitü Müdürü: Doç. Dr. Fatih YILMAZ



RİZE 2012

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında “Zr (Zirkonyum) difüzyonunun $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ süperiletkenlerinin yapısal ve elektriksel özelliklerine etkileri” başlıklı yüksek lisans tezi olarak hazırlanmıştır. Yapılan deneysel çalışmaların çoğu Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Katihal Fiziği Araştırma Laboratuvarında yapılmıştır.

Bu tez çalışmasında danışmanlığımı üstlenen, hocam Doç. Dr. Şükrü ÇELİK ve Doç. Dr. Osman GÖRÜR başta olmak üzere tüm hocalarımın teşekkür ederim ve aynı zamanda Abant İzzet Baysal Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünden Hakkari Üniversitesi Rektörü Sayın Prof. Dr. İbrahim BELENLİ, Prof. Dr. Ahmet VARILCI, Doç. Dr. Cabir TERZİOĞLU, Yrd. Doç. Dr. Mustafa AKDOĞAN ve Arş. Gör. Gürcan YILDIRIM’a teşekkür ederim.

Ayrıca bu zamana kadar maddi ve manevi her türlü desteğini esirgemeyen her zaman yanımda olan ANNEME ve BABAMA sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Sait Barış GÜNER

Rize 2012

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET	V
SUMMARY	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VII
TABLolar DİZİNİ.....	IX
SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ	X
1. GENEL BİLGİLER	1
1.1. Giriş	1
1.2. Sıfır Direnç ve Geçiş Sıcaklığı	6
1.3. Kritik Akım Yoğunluğu.....	7
1.4. Kritik Manyetik Alan.....	8
1.5. Meissner Etkisi	9
1.6. Yüksek Sıcaklık Süperiletkenleri	10
1.6.1. Yüksek sıcaklık oksit süperiletkenlerinin yapısal özellikleri	10
1.6.1.1. Perovskit Yapı	11
1.6.2. YBCO'nun Kristal Yapısı.....	12
1.6.3. Yitrium Bulunduran Süperiletken Bileşikler	14
1.7. Difüzyon	14
1.7.1. Giriş	14
1.7.2. Termodinamik Açından Difüzyon.....	15
1.7.3. Sabit Bir Kaynaktan Difüzyon.....	16
1.7.4. Difüzyon Parametrelerinin Belirlenmesi	17
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	18
2.1. $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ Örneklerin Üretilmesi	18
2.1.1. Toz Bileşenlerin Hazırlanması	18
2.1.2. Kalsinasyon İşlemi.....	19
2.1.3. Tabletlerin Sinterlenmesi.....	20
2.2. $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ Bileşiğinin Zirkonyum Kaplanması	22
2.2.1. Kaplanan Numunelerin Difüzyonu	23

2.3.	XRD Ölçümleri.....	24
2.4.	Özdirenç Ölçümleri	25
2.5.	Kritik Akım Yoğunluğu Ölçümleri	27
2.6.	Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscope) Ölçümleri	28
2.7.	Enerji Dağılımlı Spektrometre ile (Energy Dispersive Spectrometry) Ölçümler...	29
3.	BULGULAR.....	31
3.1.	XRD Ölçümleri.....	31
3.2.	Numunelerin Difüzyon Kat Sayısı Hesapları	34
3.3.	Direnç-Sıcaklık Ölçümleri.....	36
3.4.	Kritik Akım Yoğunluğu Ölçümleri	36
3.5.	SEM ile İnceleme	36
3.6.	EDS Ölçümleri.....	40
4.	TARTIŞMA ve SONUÇLAR.....	44
5.	ÖNERİLER.....	47
6.	KAYNAKLAR	48
	ÖZGEÇMİŞ	51

ÖZET

Bu çalışmada, katı-hal-tepkime yöntemiyle hazırlanan YBCO örneklerinin bir yüzeyine Zr buharlaştırıldı ve farklı sıcaklıklarda difüzyon işlemi uygulandı. Üretilen süperiletken örneklerde difüzyona sıcaklığın etkileri, difüzyonun süperiletkenin elektriksel ve yapısal özellikleri üzerine etkileri incelendi. Bu incelemeler sonunda, difüzyonun YBCO süperiletken örneğin normal haldeki direncini iyileştirdiği, kritik akım yoğunluğunu ve kritik geçiş sıcaklığını artırdığı ve geçiş sıcaklık aralığını da azalttığı yani süperiletkenlik özelliğini artırdığı gözlemlendi. Bunun yanı sıra, Zr difüzyonu kristal örgü parametresi c 'yi artırdı ve bu değerin değişiminden difüzyon sabiti hesaplandı. Difüzyon sabitinin sıcaklıkla arttığı gözlemlendi. Bu değişimden de aktivasyon enerjisi hesaplandı.

Anahtar Kelimeler: $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ süperiletken, Zr Difüzyonu, Difüzyon Kat Sayısı, Kritik Geçiş Sıcaklığı, XRD.

SUMMARY

The Effects of Zr (Zirconium) Diffusion on The Electric, Magnetic and The Structural Properties of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ superconductors

In this study, Zr was evaporated to the one face of YBCO samples which were fabricated by the solid-state-reaction method and then the diffusion process was applied to the samples at the different temperatures. The effects of the temperature on the diffusion, the effects of the diffusion on the electrical and structural properties were examined. At the end of the investigations, the diffusion enhanced the normal state resistivity of YBCO, and increased the critical current density and the critical transition temperature, and decreased the transition temperature range, that is, it was observed that the diffusion improved the superconductivity properties of the samples. On the other hand, as a structural property, Zr diffusion increased the crystal lattice parameter of c and the diffusion parameter was calculated from this increase. It was observed that the temperature increased the diffusion coefficient. Finally, activation energy was calculated from the variation of the diffusion coefficient.

Key Words: $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ superconductor, Zr Diffusion, Diffusion Coefficient, Critical Transition Temperature, XRD.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1. Cıva' da kritik sıcaklık ile öz direncin değişimi (Onnes,1911).....	1
Şekil 2. Bilinen süperiletken elementler (Kartal, 2009).....	3
Şekil 3. Süperiletkenlerin keşif tarihleri ve kritik geçiş sıcaklıkları, düz çizgiler I. Tip süperiletkenleri, kesikli çizgiler ise II. tip süperiletkenleri temsil etmektedir (Kışçam, 2005).....	4
Şekil 4. Saf YBCO süperiletkenine ait direnç-sıcaklık eğrisi ve ΔT_c aralığı (Doğan, 2005).....	7
Şekil 5. Sıcaklık ile kritik manyetik alanın (a) I. tip süperiletkenlerde ve (b) II. tip süperiletkenlerdeki değişimi.....	8
Şekil 6. Meissner etkisinin şematik österimi (Rose-Innes vd.)	9
Şekil 7. Perovskit birim hücresinin kristal yapısı.....	11
Şekil 8. YBCO'nun kristal yapısı. (a) Tetragonal, (b) Ortorombik faz (Kartal, 2009).....	12
Şekil 9. Agad havanı.....	19
Şekil 10. Protherm Marka Fırın.....	20
Şekil 11. Kalsinasyon için ısı işlem işlemi.....	20
Şekil 12. Perkin-Elmer marka presleme aygıtı.....	21
Şekil 13. Manuel hidrolik press.....	21
Şekil 14. Sinterleme işlemi için ısı işlem grafiği.....	22
Şekil 15. EDWARDS, AUTO 306 vacuum coater.....	23
Şekil 16. Difüzyon için ısı işlem grafiği (T= 600, 700, 800, 900 ve 945°C).....	24
Şekil 17. Rigaku Multiflex model toz kristal difraktometresi.....	25
Şekil 18. a) Tabletlerin kesilmesi b) Dört nokta yöntemi ile kontak yapılmasının şematik gösterimi.....	26
Şekil 19. Metkon Micracut 150 model mikro kesici	26
Şekil 20. Kapalı devre 3.2-325K Kryostat sistemi ve çevre birimleri.....	27
Şekil 21. Kritik akım yoğunluğu ölçüm sisteminin şematik gösterimi	28
Şekil 22. JEOL JSM-6390L model taramalı elektron mikroskobu	29

Şekil 23. EDS2006 Model 550i IXRF System isimli EDS cihazı.....	30
Şekil 24. P945 ve S945 örneklerinin $2\theta=3-60^\circ$ arası x-ışını spektrumları	31
Şekil 25. P945 ve S945 örneklerinin $2\theta=46-48^\circ$ aralığında x-ışını spektrumları	32
Şekil 26. a) S600 b) S700 c) S800 d) S900 örneklerinin farklı kalınlıklarda $2\theta=46-48^\circ$ aralığında x-ışını spektrumları.....	33
Şekil 27. S900 numunesinin $\Delta c/c_0$ örgü parametreleri ile kalınlık değişimi grafiği.....	34
Şekil 28. Sıcaklığa göre difüzyon katsayısının değişimi.....	35
Şekil 29. Zr difüzyonu yapılmış YBCO örneklerin difüzyon sıcaklık grafiği	35
Şekil 30. P945 ve S945 örnekleri için direncin sıcaklıkla değişimi	36
Şekil 31. a) S945 b) P945 örneklerinin 3000 kez büyütülmüş SEM görüntüleri.....	37
Şekil 32. a) S945 b) P945 örneklerinin 1000 kez büyütülmüş SEM görüntüleri.....	38
Şekil 33. a) S945 b) P945 örneklerinin 300 kez büyütülmüş SEM görüntüleri.....	39
Şekil 34. P945 örneğine ait EDS analizi.....	40
Şekil 35. S945 örneğine ait EDS analizi.....	41
Şekil 36. a) S945 ve b) P945 örneklerine ait elementlere göre EDS analizleri.....	41
Şekil 37. S945 örneğinin çizgi 1 boyut ve alan 2 boyut EDS analizleri	42
Şekil 38. S945 örneğinin yüzdelere (%) göre element analizi	43
Şekil 39. Sıcaklığa göre Zr difüzyonu yaklaşımı	44

TABLolar DİZİNİ

Sayfa No

Tablo 1. Oksijen miktarı ve kritik sıcaklıklar arasındaki ilişki	13
Tablo 2. Yitrium bulunduran bazı süperiletken bileşikler (Kartal, 2009)	14
Tablo 3. Kullanılan oksit tozların saflıkları ve miktarları	18
Tablo 4. S945 örneğinin yüzdelere (%) göre element analizi sayısal değerleri	43

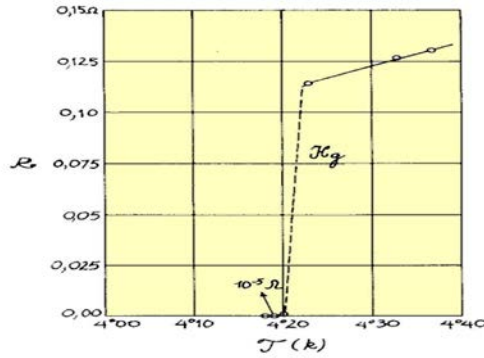
SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ

A	Yüzey alanı
a, b, c	Birim hücre örgü parametreleri
BSCCO	BiSrCaCuO
C	Konsantrasyon
C_0	Yüzey Konsantrasyonu
d	Düzlemler arası uzaklık
D	Difüzyon Katsayısı
e	Elektronun yükü
E	Elektrik alan
E_C	Voltaj kriteri
EDS	Energy Dispersive Spectrometry
h	Planck sabiti
h, k, l	Miller indisleri
H_c	Kritik manyetik alan
I	Akım
I_C	Kritik akım
J_c	Kritik akım yoğunluğu
k	Boltzman sabiti
SEM	Scanning Electron Microscope
t	Zaman
T	Sıcaklık
TBCCO	$Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$
V	Gerilim
YBCO	$YBa_2Cu_3O_{7-x}$
W	Aktivasyon Enerjisi
ZFC	Zero Field Cooling

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Düşük sıcaklıklar fiziği 1908 yılında Leiden Üniversitesinde helyumu sıvılaştırmayı başaran H. Kamerlingh Onnes ile başlamıştır. Onnes, sıvılaştırdığı helyumu kullanarak metallerin değişen sıcaklıklardaki özdirençlerini incelemiştir. 1911 yılında gerçekleştirdiği bir deneyde sıcaklık 4.15 K'in altına indiğinde, Şekil 1'de görüldüğü gibi cıvanın özdirencinin sıfıra düştüğünü gözlemiştir (Onnes, 1911). Onnes, maddenin gözlenen bu yeni haline süperiletkenlik adını vermiştir. Bu yüzden 1911 yılı, süperiletkenliğin başlangıcı olarak kabul edilir. Onnes, bundan sonra süperiletkenliği farklı açılardan inceledi ve süperiletkenlerin davranışlarının, elektrik akımlarından, manyetik alanlardan ve en önemlisi sıcaklıktan etkilenebileceğini buldu. 1913 yılında da, bu alandaki çalışmalarından dolayı Nobel ödülüne lâyık görüldü (Serway, 1996).



Şekil 1. Cıva' da kritik sıcaklık ile özdirencin değişimi (Onnes,1911).

Süperiletkenlerin manyetik özelliklerinin anlaşılması, elektriksel özelliklerinin anlaşılması kadar güç ve ilgi çekicidir. W. Hans Meissner ve Robert Ochsenfeld 1933 yılında süperiletkenlerin manyetik özelliklerini incelediler ve manyetik alanda soğutulan bir süperiletkenin kritik sıcaklık altına inildiğinde, manyetik alanı dışladığını buldular (Meissner ve Ochsenfeld, 1933).

1935 yılında C. Gorter ve H.B.G. Casimir İki-Sıvı Model'ini ortaya atmışlar ve süperiletkenlerde normal ve süperiletken olmak üzere iki tür elektronun olduğunu ve bunların sıvılar gibi karışık olduğunu, maddenin süperiletkenlik özelliklerinin de bu ikisinin oranına bağlı olduğunu öne sürmüşlerdir (Doğan, 2005). 1935 yılında Heintz ve Fritz London kardeşler "dışarıdan uygulanan manyetik akı bir süperiletkene sızabilir" şeklindeki açıklamalarıyla sızma derinliğini ortaya çıkarmışlardır (London F ve London H, 1935).

Süperiletkenliği açıklamak için yapılan teorik çalışmalardan bir diğeri de 1950 yılında Ginzburg ve Landau (GL teorisi) tarafından ortaya konulmuştur. GL teorisi süperiletkenliği, karesi süperiletim elektronlarının yoğunluğu ile orantılı olan düzen parametresi ile açıklar. London Modeli ile türetilen sızma derinliği (λ) GL teorisi ile yeniden türetilmiş ve üstüniletkenlik için ikinci karakteristik uzunluk parametresi olan uyuşum uzunluğu (ξ) tanımlanmıştır (Şentürk, 2006).

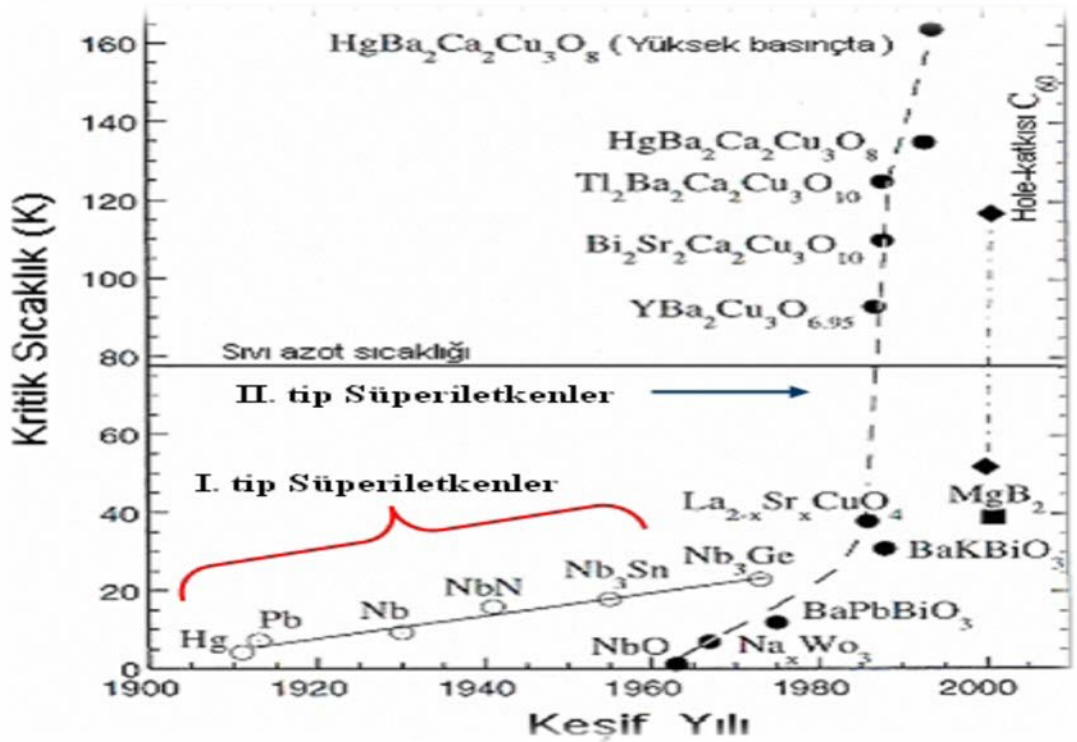
Süperiletkenliği açıklamaya yönelik oluşturulan teorilerden en kapsamlı olan teori 1957'de Amerikalı fizikçiler John Bardeen, Leon Cooper ve John Schrieffer tarafından geliştirildi. Daha sonraları BCS Teorisi olarak bilinmeye başladı. BCS teorisi, elementler ve basit alaşımlar için mutlak sıfıra yakın sıcaklıklarda süperiletkenliği açıklayabiliyordu. Ancak, daha sonraları farklı süperiletken sistemlerde yüksek sıcaklıklarda süperiletkenliğin nasıl oluştuğunu tam olarak açıklamakta yetersiz kaldı. Cooper, Fermi yüzeyinin hemen üzerinde, Fermi yüzeyi kenarından saçılan iki elektron arasında çekici bir etkileşme olabileceğini gösterdi. Bu elektron çiftine Cooper çifti denilmektedir. Cooper çiftleri süperiletkenliği açıklamakta önemli bir adım olmuştur (Müller ve Ustinov, 1997; Vanderah, 1992; Zhou, 1999; Barden vd., 1957).

Brian D. Josephson 1962 yılında, 2 mm kalınlığında yalıtkan bir engel ile ayrılmış iki süperiletken arasında Cooper çiftleri tarafından taşınan tünelleme akımının oluşacağını öngörmüştür (Josephson, 1962). Josephson'un öngörüsü kısa bir süre sonra ispatlanmıştır. Bugün pek çok cihazın fiziksel olarak anlaşılması Josephson olayına dayanmaktadır. Josephson'un bu fikri daha sonraları en zayıf manyetik alanları bile algılayabilen bir alet olan SQUID gibi elektronik aletlere uygulanabilmiştir.

Bilinen elementlerin pek çoğu süperiletkenlik özellikleri açısından incelenmiş ve Şekil 2'de görüldüğü gibi bunların yarısı civarında süperiletkenlik gözlenmiştir. Bunlardan C, Nb, Tc ve V hariç hepsi I. tip süperiletkenlik özelliği göstermektedir.

Bu buluş ile birlikte dünyanın birçok yerinde bilim adamları seramik malzemeler üzerine çalışmaya başlamışlar ve yapılan çalışmalar sonucunda sırası ile $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+x}$ (BSCCO) ile 110 K, $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ (TBCCO) ile 125 K, $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+x}$ ile 138 K kritik geçiş sıcaklıklarını elde etmişlerdir.

Son olarak, 2001 yılının ocak ayında; Jin Akimitsu ve ekibi tarafından basit intermetalik MgB_2 'in 40 K civarında süperiletkenliğinin ortaya çıkarılması hem teorik hem de deneysel olarak yoğun çalışmaları başlatmıştır. Basit kristal yapısı, büyük koherans uzunluğu, yüksek kritik akım yoğunluğu (J_c) ve kritik alanı (H_c) ve grain sınırlarının akıma karşı geçirgenlikleri ile MgB_2 ; hem büyük ölçüdeki uygulamaları hem de elektronik alet uygulamaları için iyi malzeme olacağını sözünü verir. İkili bir bileşik olan MgB_2 , hegzagonal AlB_2 yapısında kristalleşir. Ayrıca öz ısı, raman saçılması ve NMR incelemeleri MgB_2 'in, s-dalga simetrlili elementel BCS süperiletken olduğunu göstermiştir (Bilgeç, 2004). Şekil 3'te tarihsel gelişim sürecinde bazı element ve bileşiklerin kritik geçiş sıcaklıkları gösterilmiştir.



Şekil 3. Süperiletkenlerin keşif tarihleri ve kritik geçiş sıcaklıkları, düz çizgiler I. Tip süperiletkenleri, kesikli çizgiler ise II. tip süperiletkenleri temsil etmektedir (Kışçam, 2005)

Günümüze kadar süperiletkenlikle ilgili yapılan çalışmalarda kritik geçiş sıcaklığı 150K'in üzerine çıkılamamıştır. Sıvı azot sıcaklığının üzerinde kritik geçiş sıcaklığı olan

seramik süperiletkenlerin teknolojiye uygulanabilirliğinin artması için manyetik alanın varlığında akım taşıma kapasitelerinin artması gerekmektedir. Bu nedenle çalışmaların çoğu kritik akım yoğunluğunun (J_c) artırılmasına yöneliktir. Kritik akım yoğunluğunun artırılması için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bunlardan bazıları, örnek başlangıç tozlarına YBCO yapısında Y, Ba, Cu atomlarıyla yerdeğiştirme işlemleri, üretim aşamalarından ısıl işlem teknikleri gibi. Ayrıca seramik oldukları için tel haline getirme üzerine de hayli çalışmalar mevcuttur.

Literatürde Ding ve arkadaşları tarafından 2012 yılında yapılan bir çalışmada YBCO ince filmini saf ve Zr katkılı olarak ürettiler. Zr katkılanmış örneğin kritik geçiş sıcaklık aralığının (ΔT_c) azaldığı, normal haldeki direncinin azaldığı ve ayrıca kritik akım yoğunluğunda (J_c) da artış olduğu görüldü (Ding vd., 2012). Ayrıca başka bir çalışmada ise YBCO ince filme yapılan Zr katkılama, katkılanmış örneğin SEM ölçümlerinden yüzeyin daha yoğun ve daha düz hale geldiği görüldü (Liu vd., 2009). Her iki çalışmada da katkılamanın akı çivileme merkezinin aktivasyon enerjisini artırdığı görüldü.

(Gd,Y)BCO'ya Zr katkılamanın sonucunda kritik akım yoğunluğu (J_c) artmıştır (Lee vd., 2011).

Daha önceki çalışmada ise iterbiyumun YBCO'ya difüzyonu kritik sıcaklığı (T_c) arttırmıştır (Öztürk vd., 2008). Farklı bir çalışmada ise gümüş difüzyonunun YBCO'nun kritik sıcaklığını (T_c) ve kritik akım yoğunluğunu (J_c) artırdığı, gümüşün YBCO'ya difüzyon katsayısı da c örgü parametresini % 0.12 civarında arttırmıştır (Görür vd., 2005).

Zr atomunun YBCO ince film üzerine difüzyonun kritik akım yoğunluğunda iyileştirmeye, geçiş sıcaklık aralığında daralmaya ve normal halde direncini azaltmaya yönelik etkisi mevcuttur. Dolayısıyla, bu çalışmanın amacı, külçe YBCO süperiletken üretmek ve örneğin üzerine Zr difüzyonu yapmaktır. Böylece Zr difüzyonunun YBCO külçe süperiletken yapısı üzerine elektriksel ve yapısal etkilerini araştırmaktır. Bu amaç doğrultusunda ilk olarak klasik katı-hal-tepkime yöntemi ile $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (123) bulk süperiletken örnekler üretilecektir. Üretilecek örnekler Zr (Zirkonyum) difüzyonu yapılacak ve farklı sıcaklıklarda tavlacaktır. Daha sonra örneklerin x-ışını kırınım desenleri, SEM, EDS analizleri, öz direnç ve kritik akım yoğunluğu ölçümleri yapılarak, Zr difüzyonunun ve difüzyon sıcaklığının örneklerin yapısal ve elektriksel özellikleri üzerine etkileri incelenecektir. Ayrıca bunlara ek olarak $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ bulk numunesinde Zr'nin difüzyon kat sayısı ve aktivasyon enerjisi de hesaplanacaktır. Tüm sonuçlar saf YBCO örnek sonuçlarıyla ve literatürle karşılaştırılacaktır.

Bu kapsamda tez, birinci bölüm konuyla ilgili genel literatür bilgileri, ikinci bölüm yapılan çalışmaları, üçüncü bölüm bulguları, dördüncü bölüm ise sonuçlar ve tartışmayı ve son olarak da çalışmanın devamıyla ilgili öneriler kısmını içermektedir.

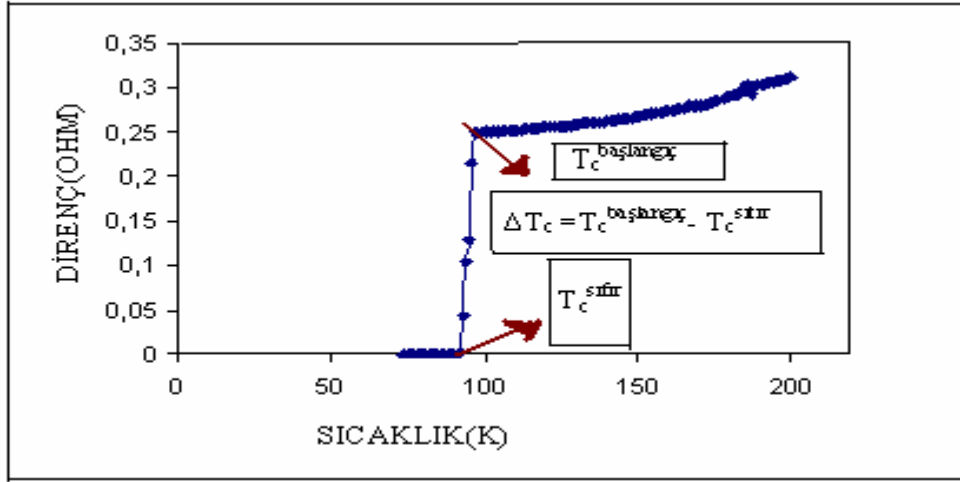
1.2. Sıfır Direnç ve Geçiş Sıcaklığı

Metaller ve alaşımlar soğutulduklarında elektriksel dirençleri düşer. Bir iletkende akım, metal içerisinde serbestçe hareket eden “iletim elektronları” tarafından taşınır. Elektronlar dalga doğasına sahiptir ve metal içinde ilerleyen bir elektron, aynı doğrultuda ilerleyen bir düzlem dalga tarafından temsil edilebilir. Böylece elektronlar, düzgün tekrarlanan örgülü kristal yapıya sahip bir metal içerisinde, toplam momentumları sıfır olacak şekilde serbestçe ilerleyebilirler. Kristal örgüde safsızlık atomları ve diğer kusurların rasgele yayılması kusursuz periyodikliği bozar. Isısal titreşimler ve bu nedenlerden dolayı iletkenlik elektronları bu ortamlarda ilerlerken elektriksel dirençleri artar. Sıcaklık düşürüldüğünde atomların ısısal titreşimleri azalır ve iletkenlik elektronları daha az sıklıkla saçılır. Ortalama serbest yolları artar (Yakıncı, 1992).

Süperiletkenlikte kritik sıcaklık (T_c), materyalin metalik özelliklerinin değişmeye başladığı en yüksek sıcaklığın başlangıcı olarak açıklanır. Kritik geçiş sıcaklığından sonra materyalin direnci sıfıra düşer. Şekil 4’te görüldüğü gibi eğrinin son noktası ve başlangıç noktası arasındaki fark

$$\Delta T_c = T_c^{başlangıç} - T_c^{sıfır} \quad (1)$$

olarak hesaplanır. Bu aralığın geniş olması örneğin saf bir süperiletken olmadığı (II. tip süperiletken) aralığın dar olması ise örneğin saf, kaliteli, homojen ya da tek kristal yapıda olduğunu gösterir. Geçiş aralığı saf metallerde 10^{-3} - 10^{-5} K iken geçiş metalleri ve alaşımlarda ise $\sim 0,1$ K, seramik süperiletken oksitlerde ise 1-2 K’ lik bir genişliğe sahiptir (Doğan, 2005).



Şekil 4. Saf YBCO süperiletkenine ait direnç-sıcaklık eğrisi ve ΔT_c aralığı (Doğan, 2005)

1.3. Kritik Akım Yoğunluğu

Yüksek sıcaklık ve düşük sıcaklık süperiletkenlerinin karakterizasyonu için basit olması nedeniyle kuvvet serisi voltaj akım bağıntısı kullanılmaktadır. Kuvvet serisi modelinde elektrik alan E ,

$$E = E_c \left(\frac{I}{I_c} \right)^n \quad (2)$$

eşitliği ile verilir. Buradaki E_c voltaj kriterini, I_c kritik akımı ve n değeri de I - V eğrisinin eğimini göstermektedir.

Kritik akım yoğunluğu J_c ,

$$J_c = \frac{I_c}{A} \quad (3)$$

eşitliği ile hesaplanır. Buradaki A , süperiletkenin kesit alanını göstermektedir.

Kritik akım yoğunluğu (J_c), süperiletkenin direnç göstermeksizin taşıyabildiği maksimum akım yoğunluğu olarak tanımlanır. Bir süperiletkende kritik akım yoğunluğunu belirleyen öğelerden biri, Cooper çiftlerinin bozulmasıdır. Bu durumda, bozulan çiftlerin yoğunluklarına bağlı olarak, numunede kısmen normal iletken davranış gözlenir. II. tip süperiletkenlerde bu çiftlerin bozulmasının yanında, girdapların hareketi de kritik akım yoğunluğuna etki eder. Süperiletken numune, yapısal olarak taneler ile taneler arası zayıf bağlar veya taneler arası yalıtkan fazdan oluşabilir. Bu durumda taneler arasında meydana gelebilecek girdapların sınırlı hareketleri de akım yoğunluğunu kısıtlar (Düz, 2008).

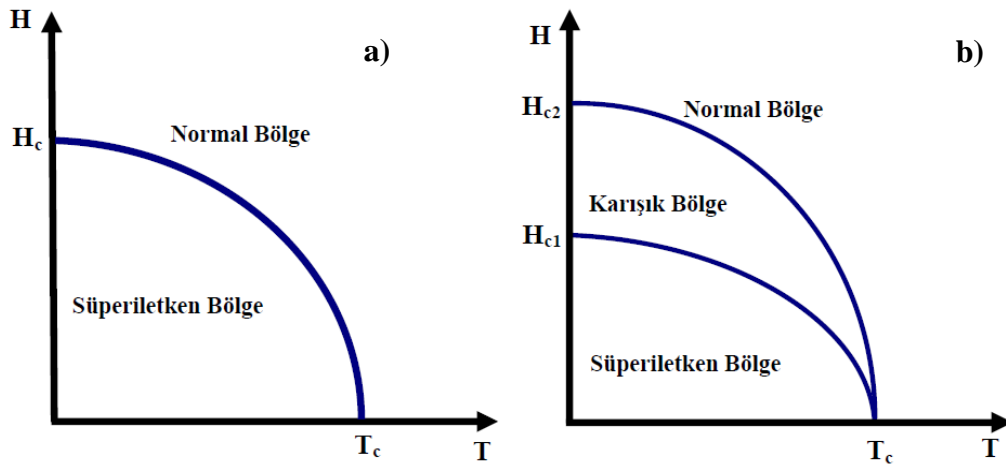
YBa₂Cu₃O₇ süperiletkenlerin monokristallerinde büyük bir akım yoğunluğu ve yüksek kritik manyetik alan değeri gözlenmiştir. Sıcaklığın 4 K olduğu anda tane içi kritik akım yoğunluğu 106 A/cm² olarak ölçülmüştür. Polikristal numunelerde ise kritik akım yoğunluğunun, sıcaklığın 77 K olduğu anda 200 ile 300 A/cm² arasında değiştiği gözlenmiştir (Çelik, 2006).

1.4. Kritik Manyetik Alan

Süperiletkenliğin en önemli özelliklerinden biri de kritik manyetik alandır. Süperiletken bir madde, dış manyetik alana konulduğunda, uygulanan bu manyetik alana karşı koyar. Ancak bu alan, belli bir değerden daha yüksek olursa maddenin süperiletkenlik özelliği kaybolur. Bu kritik değere, “kritik manyetik alan” denir ve H_c ile gösterilir. II. tip süperiletkenlerde ise H_{c1} ve H_{c2} değerleri vardır. Kritik manyetik alan; sıcaklığa ampirik olarak;

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

şeklinde bağlıdır ve Şekil 5’te gösterildiği gibi değişir.

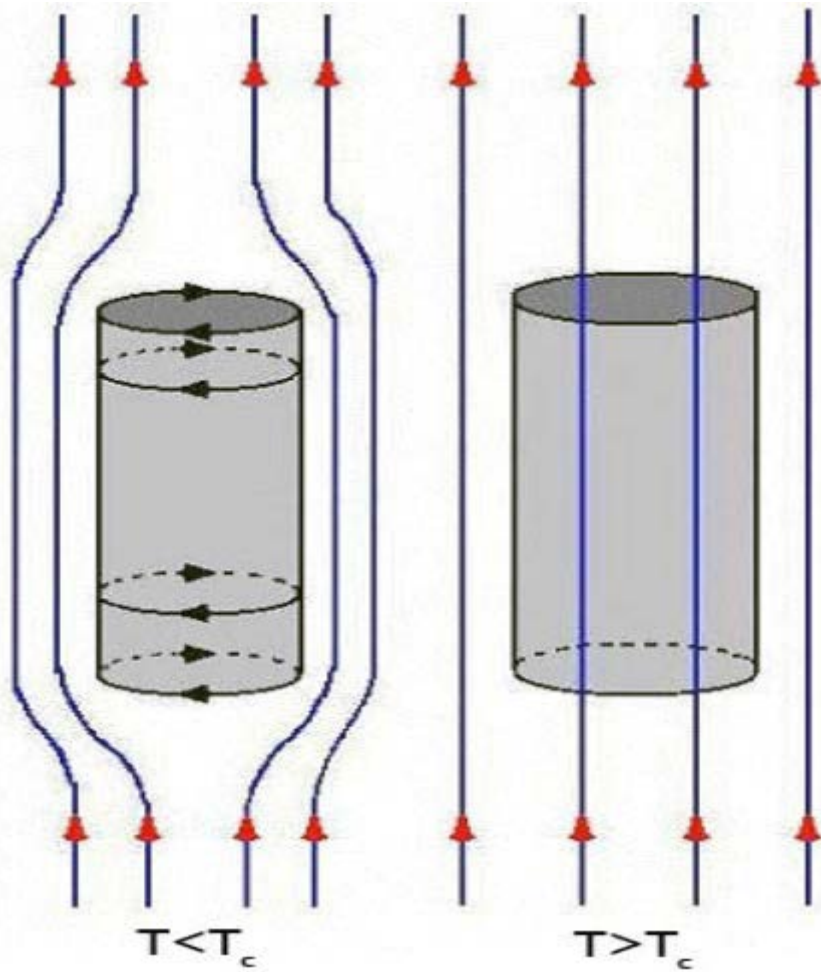


Şekil 5. Sıcaklık ile kritik manyetik alanın (a) I. tip süperiletkenlerde ve (b) II. tip süperiletkenlerdeki değişimi

Burada; H_c(0) mutlak sıfırdaki kritik manyetik alan olup, ekstrapolasyonla belirlenir. Her süperiletkenin kendisine özgü H_c(0) değeri vardır. Denklem (4) kullanılarak herhangi bir sıcaklıktaki kritik alan değeri bulunabilir.

1.5. Meissner Etkisi

1933 yılında, iki Alman fizikçi, Walther Meissner ve Robert Ochsenfeld, süperiletkenlerin manyetik özelliklerine ilişkin çarpıcı bir olay gözlediler. Kullandıkları deney setiyle, süperiletkenlerin; özellikle normal hâlden süperiletkenliğe geçişleri sırasında ortaya çıkan manyetik özelliklerini incelediler. Bir manyetik alan içerisine süperiletken malzemeden yapılmış bir silindir yerleştirdiklerinde, manyetik alanın süperiletken silindirden geçemediğini ve silindirin manyetik alanı âdeta bir mıknatıs gibi dışladığını gözlediler (Şekil 6) (Kartal, 2009).



Şekil 6. Meissner etkisinin şematik österimi (Rose-Innes vd.)

Uygulanan H_c manyetik alanı, süperiletken yüzeyinde bir akım indükler ve bu akımın yarattığı manyetik alan, dış manyetik alana karşı koyar. Bir manyetik alana zıt yönlü bir manyetik alanla karşılık veren malzemeler diamanyetik olarak tanımlanır. Çoğu malzeme, çok az da olsa diamanyetik özellik gösterir. Süperiletkenlerde bu özellik en şiddetli biçimde gözlenir (Rose-Innes vd.).

1.6. Yüksek Sıcaklık Süperiletkenleri

Süperiletkenliğin 4 K'de civada bulunuşundan sonraki yaklaşık 75 yıl boyunca bilim adamlarının amaçları daha yüksek sıcaklıklarda süperiletkenlik gösterebilen yeni malzemeler elde edebilmek oldu. Yapılan araştırmalar sonucunda seksenli yıllara kadar yalnızca bilinen birkaç metal alaşım ve bir grup seramik malzeme bulundu. ve ancak maksimum 23 K'lik bir T_c 'ye (Nb_3Ge alaşımı-1973) ulaşabildi.

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

Bu malzemeleri kullanarak, elektromanyetik beyin dalga detektörleri, levitasyon trenleri, yüksek çözünürlüklü mikrodalga filtreler ve yüksek alanlı mıknatısların HTS uygulamalarına başlandı (Bilgeç, 2004).

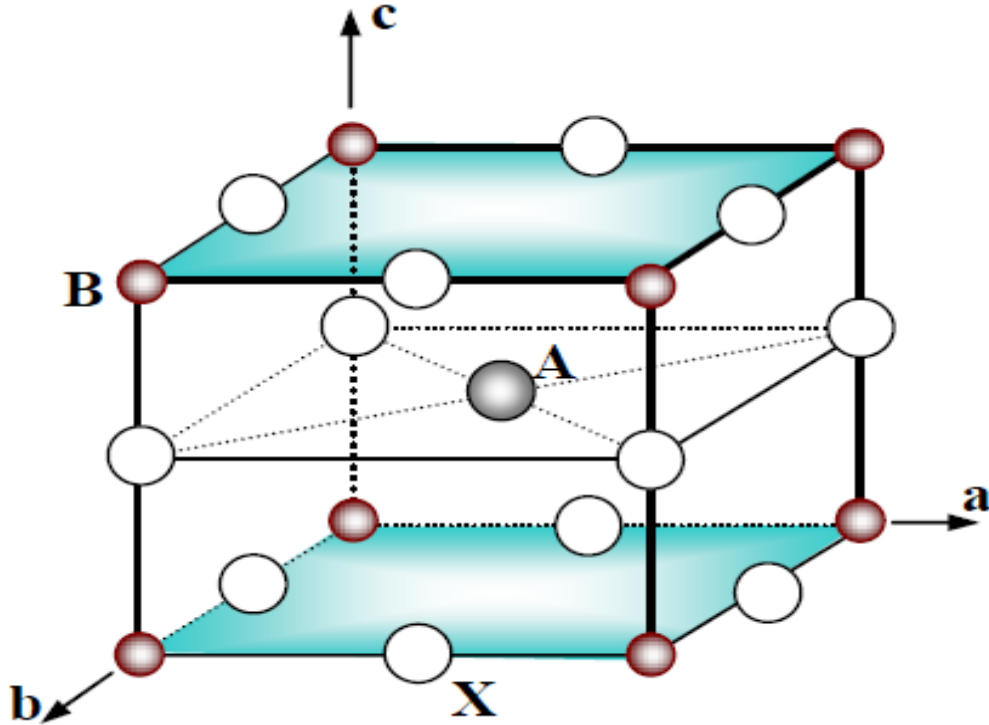
1.6.1. Yüksek sıcaklık oksit süperiletkenlerinin yapısal özellikleri

Yüksek kritik sıcaklığa sahip malzemelerin birçoğu bakır oksit bileşikleridir. İncelenen değişik süperiletken bileşikler, perovskit olarak adlandırılan kristal yapı cinsinden sınıflandırılabilirler. İlk sınıf $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ kübik perovskitlerdir ($a = b = c$). Bu malzeme, ilk yüksek kritik sıcaklığa sahip malzemelerden birisi olup, geçiş sıcaklığı 10 K'dir. $KNiF_4$ yapısı olarak bilinen ikinci sınıf ise, tetragonal yapıya sahip ($a = b \neq c$) tek tabakalı perovskitlerdir. Buna bir örnek $T_c \sim 38$ K olan $La_{1,8}Sr_{0,15}CuO_4$ 'tür. Burada a ve b örgü sabitleri oksijen düzleminde ölçülmektedir ve c de bu düzleme diktir. Üçüncü sınıf ise

ortorombik yapıya sahip ($a \neq b \neq c$) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ($T_c \sim 92 \text{ K}$) gibi çok tabakalı perovskitlerdir. Bunlar bileşik metallerin bağıl oranlarından dolayı genellikle 1-2-3 malzemeleri olarak adlandırılmaktadırlar. Bu malzemelerin kristal yapıları; CuO_2 düzlemleri ve eksik-oksijene sahip perovskit yapılar olarak tanımlanabilir. Daima güçlü bir anizotropiye sahiptirler. Etkin süperakımlar; Josephson çiftlenimi ile birbirlerine bağlanmış CuO_2 düzlemleri boyunca akar. Yüksek sıcaklık süperiletkenlerin $10^{21}/\text{cc}$ 'lik taşıyıcı yoğunluğu; elementel düşük sıcaklık süperiletkenlerinin yaklaşık iki katı kadardır. Eşyuum uzunluğu ise düşük sıcaklık süperiletkenlerine göre daha küçüktür ve düzlem doğrultusuna göre farklılık gösterir (Bilgeç, 2004).

1.6.1.1. Perovskit Yapı

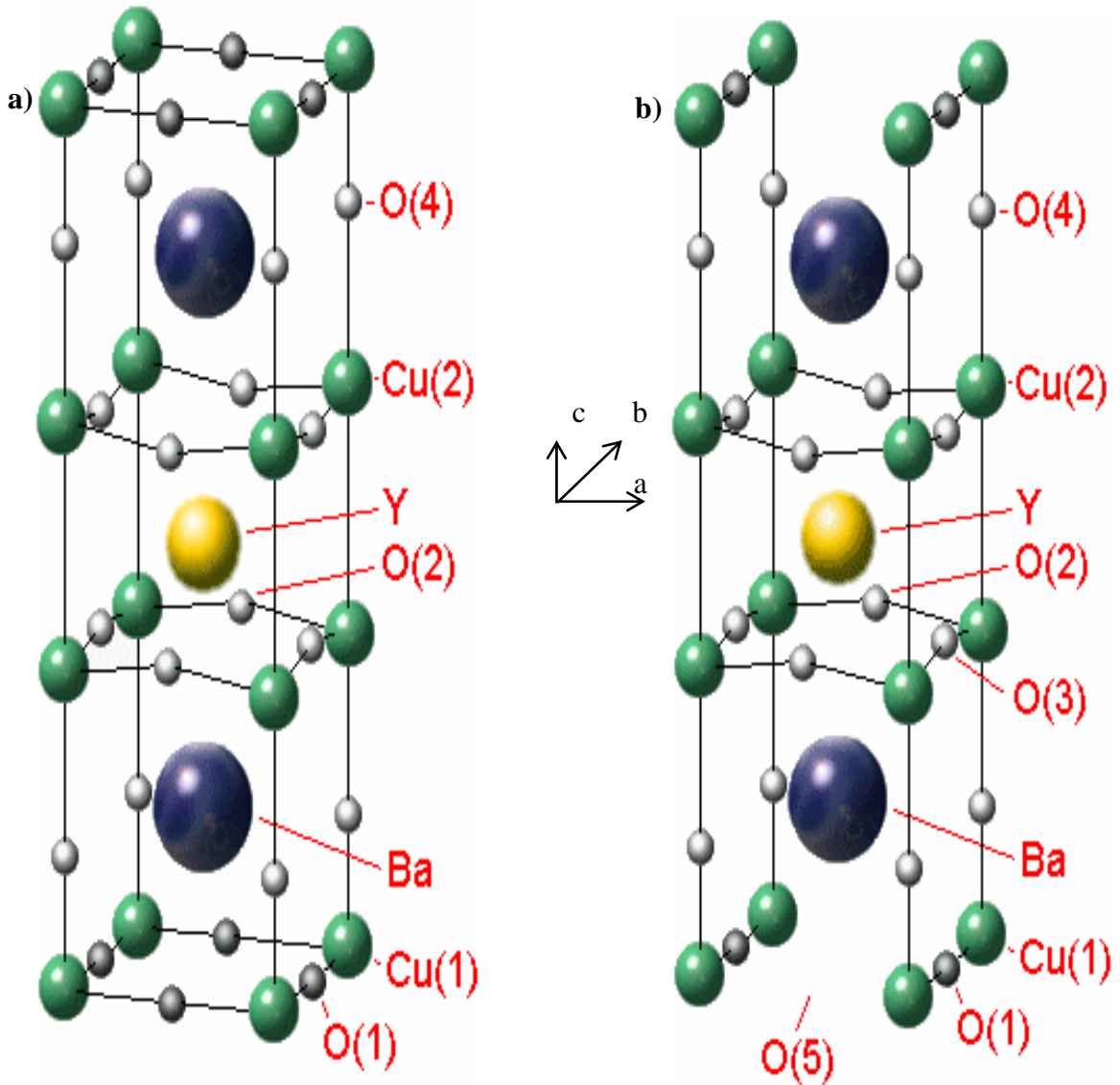
İdeal perovskit Şekil 7'de görüldüğü gibi, kübik olup ABX_3 stokiyometresine sahiptir. A ve B atomları metalik katyonlar yani pozitif yüklü iyonlar, X atomları ise negatif yüklü metalik olmayan anyonlardır. A katyonu bu iki metal iyonundan büyük olandır. Küçük metalik B katyonları köşeleri işgal ederken, X anyonları da 12 kenarın orta noktalarında bulunurlar. Sıkça oksijen olarak ortaya çıkan X ise halojen ailesinin bir üyesi, flor, klor veya brom olabilir (Görür, 2001).



Şekil 7. Perovskit birim hücresinin kristal yapısı

1.6.2. YBCO'nun Kristal Yapısı

Şekil 8'den görülebileceği gibi iki farklı bakır (Cu) yeri ve dört farklı oksijen (O) yeri mevcuttur. CuO_2 düzlemleri ve Cu-O zincirleri vardır. Örneğin, CuO_2 düzlemleri c eksenine dik olarak uzanırlar (Cogollo vd., 2003). YBCO, oksijen miktarına bağlı olarak hem tetragonal hem de ortorombik yapı hâlinde bulunabilir fakat süperiletken durum sadece ortorombik yapıda meydana gelmektedir. Tetragonal yapı 700°C ile 950°C sıcaklık aralığında gözlenir. Sıcaklık azaldıkça ve oksijen miktarı arttıkça 700°C 'de yapı tetragonal fazdan ortorombik faza geçer (Kartal, 2009).



Şekil 8. YBCO'nun kristal yapısı. (a) Tetragonal, (b) Ortorombik faz (Kartal, 2009)

Oksit süperiletkenler; perovskite yapıya sahiptirler. Şimdiye kadar bulunan pek çok yüksek sıcaklık oksit süperiletken (seramik süperiletkenler), iki veya üç metalle birlikte bakır metalinden oluşmuştur. Örneğin 123 bileşiği olarak bilinen $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, Y, Ba ve Cu metallereinden oluşmuştur. Burada “x” oksijen eksikliğini göstermektedir. YBCO süperiletkenlerinin kristal yapısı, oksijen miktarına oldukça bağlıdır. Bu değer; $x = 1$ ($YBa_2Cu_3O_6$) ve $x = 0$ ($YBa_2Cu_3O_7$) arasında değiştiği takdirde, süperiletkenin kristal yapısı ortorombik yapıdan tetragonal yapıya dönüşür. Bu, Şekil 8’de gösterilmiştir. Eğer, $0 < x < 0,5$ ise bileşik ortorombik ve süperiletken; $0,5 < x < 1$ arasında ise; tetragonal ve yarıiletken özellik göstermektedir (Dew-Hughes, 1988).

Bu durum Tablo 1’de gösterilmiştir. Oksijen miktarındaki değişim malzemenin hazırlanması sırasında ısıtma ve soğutma şartlarına bağlıdır. Oksijen miktarı arttıkça, süperiletkenliğe geçiş sıcaklığı da artar.

Tablo 1. Oksijen miktarı ve kritik sıcaklıklar arasındaki ilişki

Kompozisyon	x - değeri	Geçiş Sıcaklığı
$YBa_2Cu_3O_7$	0	~ 92 K
$YBa_2Cu_3O_{6,75}$	0,25	~ 60 K
$YBa_2Cu_3O_{6,5}$	0,5	~ 25 K
$YBa_2Cu_3O_6$	1	Süperiletken değil

$YBa_2Cu_3O_7$ ortorombik birim hücresi *c*-ekseni boyunca Y, Cu(2), BaO, Cu(1), BaO, Cu(2) ve Y düzlemlerinden oluşan bir paket gibidir. Temel yapıda üç kübik yapı vardır. Bunlardan ikisinin merkezinde Ba atomu, diğerinde ise, Y atomu yer alır. Bu küplerin her köşesinde Cu atomları, kenar ortalarında ise oksijen atomları yer almaktadır. Yitriyumun en yakın sekiz oksijen komşusu, baryumun ise en yakın on oksijen komşusu vardır. Ayrıca iki tane Cu(1) ve iki tane Cu(2) düzlemleri vardır. Cu(2) düzlemleri perovskite yapıya örnektir. Oksijen boşluğu ise Y düzleminde dört tane, Cu(1) düzleminde ikişer tane olmak üzere toplamda sekiz tanedir (Kartal, 2009).

1.6.3. Yitriyum Bulunduran Süperiletken Bileşikler

Yitriyum bulunduran bazı süperiletken bileşikler aşağıdaki tabloda verilmiştir (Tablo 2).

Tablo 2. Yitriyum bulunduran bazı süperiletken bileşikler (Kartal, 2009)

Sıra No	Malzeme	~ T _c (K)
1	YBa ₂ Cu ₃ O _{6,5}	25
2	YBa ₂ Cu ₃ O ₇	92
3	YBa ₂ Cu ₃ O _{7-x}	92
4	YBa ₂ Cu ₄ O ₈₊	101
5	Y ₂ Ba ₄ Cu ₇ O ₁₄	40
6	Y ₂ Ba ₄ Cu ₇ O ₁₅	95
7	Y ₂ Ba ₅ Cu ₇ O _x	96
8	Y ₃ Ba ₄ Cu ₇ O ₁₆	96
9	Y ₃ Ba ₅ Cu ₈ O _x	105
10	YSr ₂ Cu ₃ O ₇	62
11	YSrCa ₂ Cu ₄ O ₈₊	101
12	Y ₂ CaBa ₄ Cu ₇ O ₁₆	97
13	(Y _{0.5} Lu _{0.5})Ba ₂ Cu ₃ O ₇	107*
14	(Y _{0.5} Tm _{0.5})Ba ₂ Cu ₃ O ₇	105*

(*Henüz kesinlik kazanmış değil)

1.7. Difüzyon

1.7.1. Giriş

Difüzyon, maddenin madde içerisinde taşınması olayıdır. Her bir atom veya parçacığın hareketi, komşu atomlar veya parçacıklar tarafından sürekli etkilendiği için rastgele çarpışma ve uzaklaşma olaylar serisi halindedir. Bununla beraber, büyük sayıdaki bu olayların sonucu maddenin tamamında belirli bir yer değişimi oluşabilir. Bu hareket için sorumlu kuvvetler her zaman termodinamik açıdan analiz edilebilirler. Difüzyon süreçlerinin önemli bir özelliği, bunların tersinmez olmaları ve dolayısıyla entropiyi arttırmalarıdır.

Sıvılar ve gazlar gibi akışkanlardaki, rastgele molekül hareketleri, moleküler konsantrasyon farklarının oldukça çabuk yok olmasına neden olur. Çoğu katılarda ve özellikle kristal yapıları olanlarda atomlar denge konumlarına göre daha sıkıca bağlıdır. Bununla beraber, örgü içerisindeki bazı atomlar, ısı titreşiminden dolayı rastgele hareket ederler. Bu tür hareketler, madde taşınması sonucunu doğurur. Bu olaya katı-hal difüzyonu denir.

Saf ve tek fazlı bir katıda, atomların hepsi aynı tip olduklarından ve rastgele hareket ettiklerinden, net bir difüzyon olayının varlığı gözlenmez. Bununla beraber, radyoaktif izotoplar kullanmak suretiyle, atomların kendi yapısı içerisinde hareket ettiklerini, yani kendi kendine difüzyon olayını gerçekleştirdiklerini görmek mümkündür. Örneğin radyoaktif nikel (Ni^{59}), normal bir Ni üzerine kaplandığında ve yeteri kadar ısıtıldığında, zamanla radyoaktif nikelin normal nikel kristali içerisine difüz ettiği ve normal nikel atomlarının da radyoaktif nikel kaplamanın içine difüz ettiği görülür. Saf katılardaki bu tür harekete ‘‘Özdifüzyon’’ denir (Vlack, 1972).

Difüzyon olayı, metallerin ısı işlemlerinde, seramik üretiminde, maddelerin katılaştırılmasında, transistor ve güneş pili üretiminde ve hatta birçok seramik malzemenin elektriksel iletkenliğinde gerekli olmaktadır.

1.7.2. Termodinamik Açından Difüzyon

Difüzyon, kendiliğinden oluştuğu için serbest enerjiyi düşüren veya entropiyi arttıran bir süreç olarak düşünülebilir. Entropinin artması daha belirgindir. Örneğin, tam çözünürlüğün oluştuğu A-B sisteminde, A ve B bileşenlerinin iç difüzyonu ele alalım. Bunun için A ve B blokları birbirleriyle temas halinde bulunsun ve difüzyonun kolaylıkla olduğu bir sıcaklığa kadar ısıtılsın. Denge kuruluncaya dek A’dan B’ye veya tersi yönde bir difüzyon oluşur. Denge durumuna gelindiğinde tek bir katı eriyik oluşacaktır. Bu süreç tersinmez bir süreçtir. Bu deneye benzer bir deneyde A blokunun bir izotopu olan A^o blokuyla birlikte yan yana konduğunu varsayalım. Kimyasal değişme olmayan bir iç difüzyon meydana gelecektir. Burada en belirgin olan değişme, izotopların birbirleriyle karışımından dolayı entropideki artıştır (Onaran, 1993).

Difüzyonu, rastgele atomik hareketlerle bütün konsantrasyon farklarını yok eden bir süreç olarak düşünmek daha uygundur. Böyle bir tanım tam doğru değildir. Örneğin, ötektoid reaksiyon, bir tek homojen katı eriyiğın iki ayrı, bazen daha değişik bileşimlere sahip fazlara ayrışmasını içerir. Bu olay, difüzyon konsantrasyon farklılıklarını gidermek

yerine farklılık meydana getirir. Böyle bir durumda difüzyonun serbest enerjisi düşürdüğünü düşünmek daha uygun olur. Bu durum, bir sistemde elektrik veya manyetik alanların veya mekanik gerilmelerin uygulanmasıyla elde edilen serbest enerji gradyanlarının varlığı ile ispat edilebilir (Shewmon, 1963).

1.7.3. Sabit Bir Kaynaktan Difüzyon

Bu tür difüzyon sürecinde atomların difüzyonu, genellikle malzemenin yüzeyi, difüzyonu yapılacak olan maddenin kalın bir filmi ile kaplanarak, deneysel olarak gerçekleştirilir. Böylece difüzyon tavlama sürecinde, numunenin yüzeyindeki safsızlık konsantrasyonunun sabit tutulduğu bir durum gerçekleşir.

Atom difüzyonunun dinamiğini tanımlayan Fick'in II. Kanunu,

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (5)$$

eşitliğiyle ifade edilir. Bu denklem, malzemede çeşitli noktalarda, difüzyon süresi ile difüzyona uğrayan atomların konsantrasyonu arasında bir ilişki kurar. Bu denklemin çözümü sınır ve başlangıç şartlarına bağlı olarak farklı şekiller alır. Pratikte çok sık karşılaşılan, yarı-sonsuz bir katıda sabit bir kaynaktan ileri gelen difüzyon süreci için sınır ve başlangıç şartları şöyledir:

$$C(0, T) = C_0; C(x, 0) = 0 \quad (6)$$

Sabit bir kaynaktan gerçekleşen difüzyon için (5) denkleminin çözümü,

$$C(x, t) = C_0 \left(1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (7)$$

olur. Burada $z = x/2\sqrt{Dt}$ olmak üzere erf (z) Gauss hata fonksiyonudur. Bu fonksiyon aşağıdaki denklem tarafından tanımlanır:

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-z^2} dz \quad (8)$$

Denklem (7), çoğunlukla

$$C(x, t) = C_0 \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \quad (9)$$

şeklinde yazılır. Burada C, x mesafesindeki konsantrasyon; C₀, yüzey konsantrasyonu; D, difüzyon katsayısı ve t, difüzyon süresidir. Ayrıca denklemde $\operatorname{erfc}(z) = 1 - \operatorname{erf}(z)$ olup, bu fonksiyon pek çok matematiksel tablolarda çizelgeler halinde verilmiştir (Görür, 2001).

1.7.4. Difüzyon Parametrelerinin Belirlenmesi

Difüzyon katsayısının sıcaklığa ve aktivasyon enerjisi W 'ye bağlılığı,

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{W}{k_B T}\right) \quad (10)$$

Arrhenius bağıntısıyla verilir. Difüzyon parametreleri (W difüzyon aktivasyon enerjisi ve D_0 üstel fonksiyon ön-çarpanı), difüzyon katsayısının sıcaklığa bağlılığı ölçümlerinden elde edilir. Difüzyon katsayısının sıcaklıkla üstel bir değişiminden faydalanarak, aktivasyon enerjisi Denklem (10)'un her iki tarafının logaritması alınarak belirlenebilir:

$$\ln \frac{D}{D_0} = W/kT \quad (11)$$

(11) denkleminin diferansiyelini alarak, W

$$W = k \frac{d[\ln(\frac{D_0}{D})]}{d(1/T)} \quad (12)$$

bağıntısıyla bulunabilir. Difüzyon katsayısının sıcaklığa bağımlılığı, $\log D = f(10^3/T)$

biçiminde çizilirse, aktivasyon enerjisi,

$$W = 0,2 \frac{d \log D}{d(10^3/T)} \text{ eV} \quad (13)$$

bağıntısından elde edilir.

Bu yöntemle aktivasyon enerjisi elde edildikten sonra, (10) bağıntısından yararlanarak, verilen bir sıcaklıktaki üstel fonksiyon ön-çarpanı kolaylıkla hesaplanabilir (Glicksman, 2000).

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada YBCO süperiletken örnekler üretildi. Üretilen örneklerin yüzeyine termal buharlaştırma sisteminde yüzeyine 0,2 g'lık Zr kaplandı. Daha sonra her bir örneğe farklı sıcaklıkta difüzyon yapıldı. Elde edilen örneklerin elektriksel ve yapısal ölçümleri yapıldı. Yapılan tüm bu çalışmalar aşağıda başlıklar halinde verilmektedir.

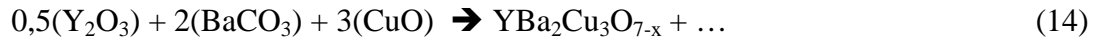
2.1. YBa₂Cu₃O_{7-x} Örneklerin Üretilmesi

YBCO süperiletken örnekler katıhal-tepkime-yöntemiyle üretildi. Bu yöntem aşağıda başlıklar halinde ayrıntılarıyla verilmektedir.

2.1.1. Toz Bileşenlerin Hazırlanması

Bu çalışmada kullanılan süperiletken Y-Ba-Cu-O polikristalleri, katıhal toz yöntemi kullanılarak hazırlandı.

YBCO bileşimini oluşturan metalik elementlerin oksitleri ve karbonatları, bunların saflık dereceleri, molekül ağırlıkları ve reaksiyona girmemiş toplam 20 gr olan tozların miktarları Tablo 3'de verildi. Toz bileşiklerin miktarları (14) denklemdaki 1 mol YBCO için kimyasal tepkime yardımıyla hesaplandı.



Tablo 3. Kullanılan oksit tozların saflıkları ve miktarları

Bileşik	Saflık Derecesi (%)	Molekül Ağırlığı	Bileşik Ağırlığı (gr)
Y ₂ O ₃	99,999	225,88	3,0260
BaCO ₃	99,999	197,371	10,5786
CuO	99,999	79,54	6,3954

Kütlesi 20 gr olan YBa₂Cu₃O_{7-x} bileşiğinin oluşturmak için Tablo 3'te verilen miktarlarda Y₂O₃, BaCO₃ ve CuO tozları dijital hassas terazi ile tartıldı. Bu ölçüm işlemindeki hata ± 0,1 miligramdır. Uygun sitokiyometrik oranda tartılan Y₂O₃, BaCO₃ ve CuO oksit tozları, agad havanında (Şekil 9) 5 saat boyunca karıştırılarak homojen haline getirildi.



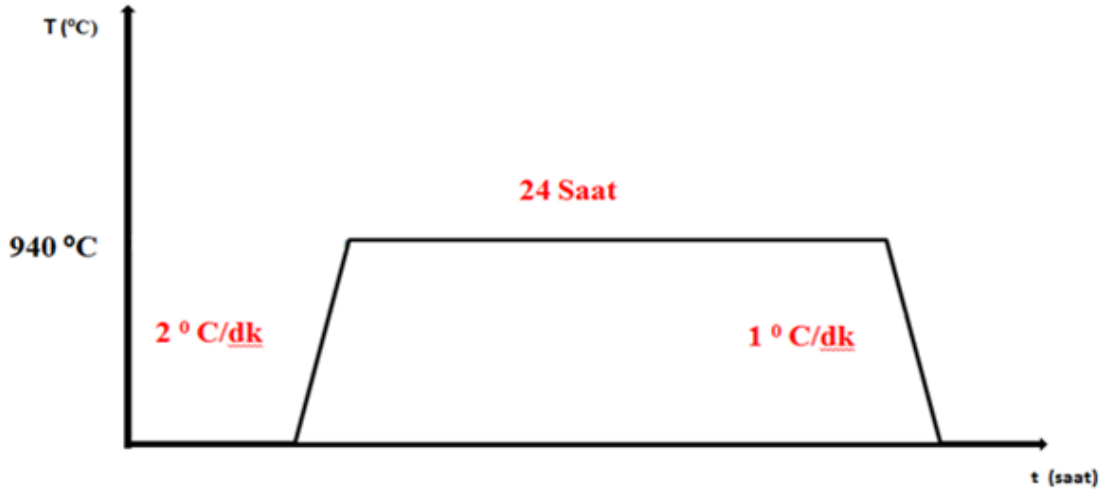
Şekil 9. Agad havanı

2.1.2. Kalsinasyon İşlemi

Kalsinasyon, toz karışımının ilk termo-kimyasal işlemini oluşturur. Kalsinasyon işlemi sırasında toz karışımın içerisindeki karbondioksitlerin, oksitlerin ve yabancı maddelerin sıcaklıkla ayrışması sağlanır. Tozlar, alümina (Al_2O_3) potaya (50mm x 25mm x 20 mm) aktarılarak, sıcaklığı programlanabilir olan Protherm marka fırına yerleştirildi (Şekil 10). Fırın oda sıcaklığından $940^{\circ}C$ 'ye kadar $2^{\circ}C/dakika$ hızla ısıtıldı. Hava ortamında, 24 saat $940^{\circ}C$ sabit sıcaklıkta bekletildi. Daha sonra $1^{\circ}C/dakika$ hızla oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Uygulanan ısıl işlem grafiği Şekil 11'de verilmiştir. Bu ısıl işlem sonucunda fırından çıkarılan potadaki toz karışımının siyah rengi aldığı ve külçeleştiği görüldü. Külçeleşen bileşik agad havanında öğütülerek homojen toz haline getirildi.



Şekil 10. Protherm Marka Fırın



Şekil 11. Kalsinasyon için ısıl işlem işlemi

2.1.3. Tabletlerin Sinterlenmesi

Kalsinasyon işlemi sonucunda iyice öğütülen tozlar, yaklaşık 1,85 g gelecek şekilde tartıldı. Daha sonra tartılan toz Perkin-Elmer marka Şekil 12’de görülen 13mm çapında pelet kalıbına konuldu. Tabletler, Şekil 13’te görülen press yardımıyla yaklaşık 300 MPa basınç altında 1 dakika bekletilerek elde edildi ve her biri 13 mm çapında 3-3,5 mm kalınlığında, silindirik şekilde tabletler haline getirildi.

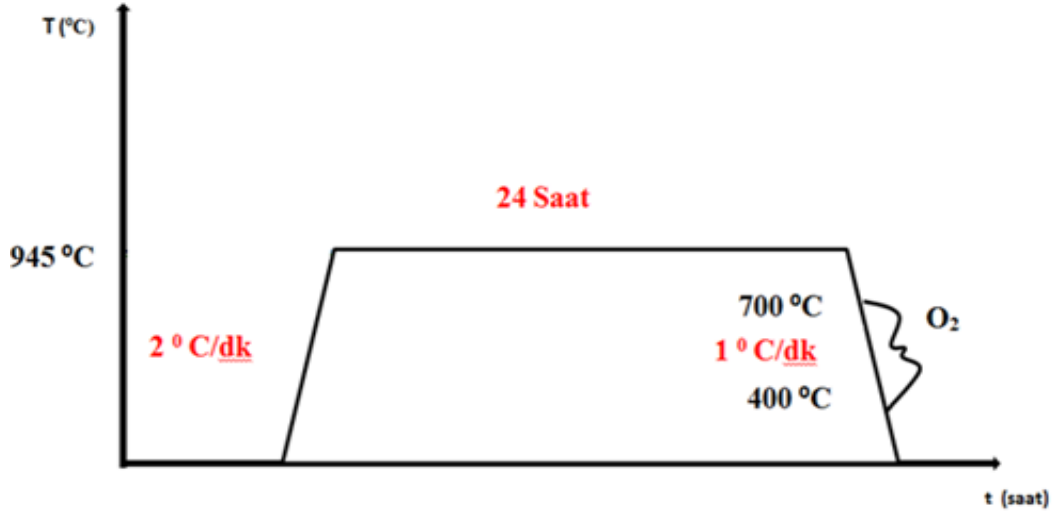
Preslenen tabletler, alümina (Al_2O_3) kayıkçık üzerine konuldu ve tüp fırın içinde kalibrasyonu yapılmış konuma yerleştirildi. Fırın oda sıcaklığından $945^{\circ}C$ 'ye kadar $2^{\circ}C/dakika$ hızla ısıtıldı. Hava ortamında, 24 saat $945^{\circ}C$ sabit sıcaklıkta bekletildi ve $1^{\circ}C/dakika$ hızla oda sıcaklığına doğru soğutuldu. Sinterleme için ısıl işlem grafiği Şekil 14'te verilmiştir. Fırın soğurken $700-400^{\circ}C$ arasında O_2 verildi.



Şekil 12. Perkin-Elmer marka presleme aygıtı



Şekil 13. Manuel hidrolik press



Şekil 14. Sinterleme işlemi için ısıl işlem grafiği

2.2. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ Bileşiğinin Zirkonyum Kaplanması

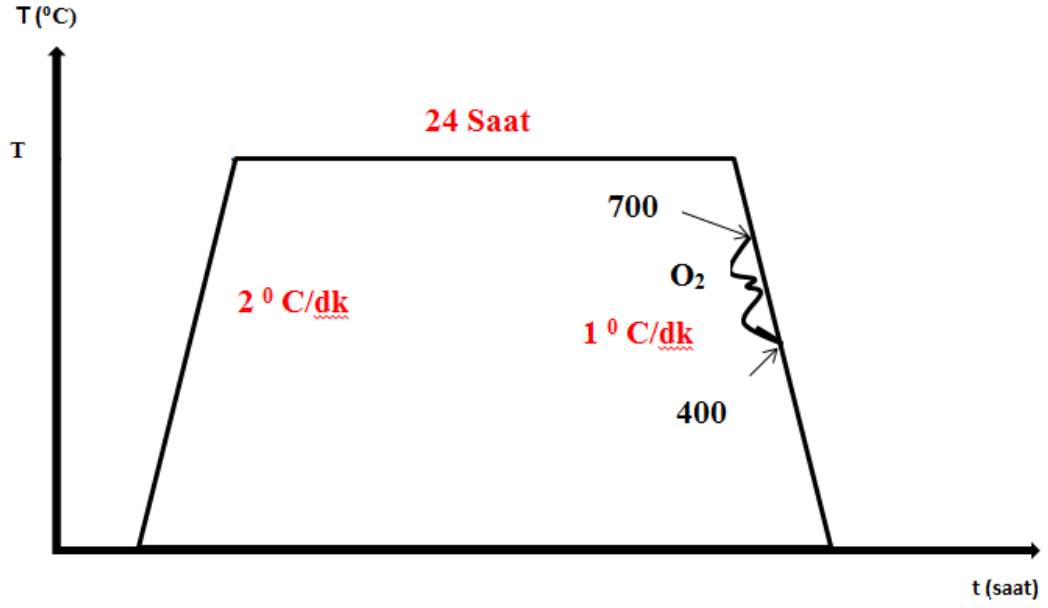
Üretilen örneklerin 6 tanesi Şekil 15'te gösterilen AUTO 306 vacuum coater (Edwards) aletindeki vakum odacığı içerisindeki numune tutucularına yerleştirildi. Buharlaştırma yapmak için tantal kayıkçığa yaklaşık 1,5 gr zirkonyum konuldu. Kayıkçık ile tabletler arasındaki mesafe yaklaşık 15 cm'dir. Daha sonra vakum odacığı kaplayıcı içindeki pompa yardımıyla $\sim 10^{-7}$ torr vakum oluşturuldu. Tantal kayıkçığa yaklaşık 6-7 A'lık akım uygulandı ve kayıkçıkta bulunan zirkonyum buharlaştırılarak tabletlerin bir yüzüne çöktürüldü.



Şekil 15. EDWARDS, AUTO 306 vacuum coater

2.2.1. Kaplanan Numunelerin Difüzyonu

Buharlaştırmaları yapılan numunelere farklı sıcaklıklarda $T=600, 700, 800, 900$ ve 945°C 'lerde difüzyon yapıldı. Örnekler difüzyon sıcaklıklarıyla bağlantılı olarak S600, S700, S800, S900 ve S945 olarak isimlendirildi. Ayrıca 1 adet YBCO tableti (P945 olarak isimlendirildi), difüzyon yapılmış örneklerin sonuçlarıyla karşılaştırılmak için ayrıldı. Örnekler difüzyon sıcaklığına $2^{\circ}\text{C}/\text{dakika}$ hızla ısıtıldı ve $1^{\circ}\text{C}/\text{dakika}$ hızla oda sıcaklığına soğutuldu. Difüzyon süresi ise 24 saattir. Isıl işlem grafiği Şekil 16'da gösterilmektedir. Grafikte T, difüzyon sıcaklığına karşılık gelmekte olup her örnek için farklıdır. Ayrıca bu numuneler ısıtım sıcaklıklarına bağlı olarak difüzyondan sonra fırının soğuma aşamasında $700-400^{\circ}\text{C}$ arasında hava ortamında oksijen akışında soğutuldu.



Şekil 16. Difüzyon için ısıl işlem grafiği (T= 600, 700, 800, 900 ve 945°C)

2.3. XRD Ölçümleri

X-ışını toz kırınım desenlerinden elde edilen veriler, karışık kristal fazların belirlenmesinde oldukça kullanışlıdır. X-ışını kırınım desenleri ölçümleri ile malzemenin kristal yapısı, örgü tipi, örgü parametreleri gibi yapısal bilgilerine ulaşılır. Toz kırınım metodu; üç boyutlu hkl bilgisini tek boyutlu $d(h,k,l)$ bilgisine indirger (Tan vd., 1990).

Üretilen numunelerin x-ışını kırınım analizleri, Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi'nde bulunan, Şekil 17'de gösterilen Rigaku Multiflex marka difraktometre ile $\text{CuK}\alpha$ ışını kullanılarak, $0,02^\circ$ adımlarla $2\theta=3-70^\circ$, $2\theta=46-48^\circ$ ve 36 kV / 26 mA çalışma şartlarında yapıldı.

YBCO süperiletkenleri ortorombik yapıda olduğundan a , b , c örgü parametreleri, x-ışını kırınım desenlerindeki piklerin verileri Denklem (15) bağıntısında kullanılarak hesaplanır. Burada d , düzlemler arası uzaklık; h , k , l ise Miller indisleridir.

$$d(h, k, l) = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2}} \quad (15)$$

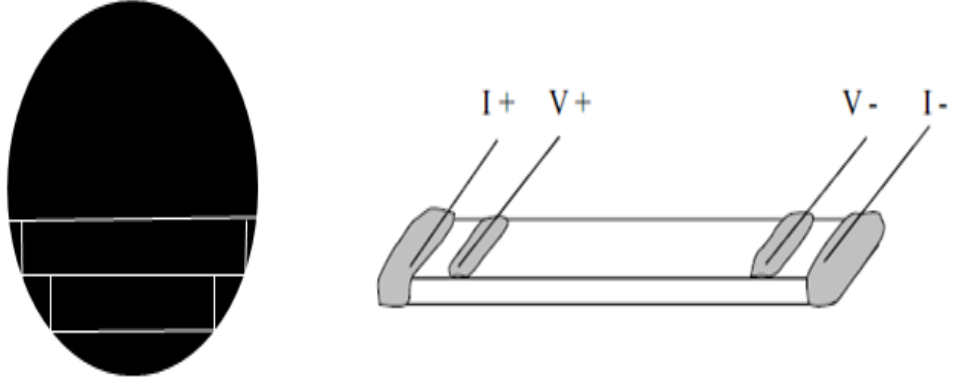


Şekil 17. Rigaku Multiflex model toz kristal difraktometresi

2.4. Özdirenç Ölçümleri

Özdirenç ölçüm sistemi, 4-325 K sıcaklık aralığında çalışabilen kapalı devre He Kryostat sistemi, kapalı devre su soğutma sistemi, turbo moleküler pompa, Lakeshore 336S sıcaklık kontrolcüsü, Keithley 6221 AC ve DC akım kaynağı, Keithley 2182A Nanovoltmetre'den oluşmaktadır. Direnç ölçümleri bilgisayar programı tarafından kontrol edilerek yapıldı. Ölçüm sistemi Şekil 20'de gösterilmektedir.

Direnç ölçümleri yapılmadan önce tabletler (saf ve zirkonyum difüzyonuna uğramış) Şekil 19'da gösterilen Metkon Micracut model 150 ile Şekil 18-a'daki gibi 2,5 mm genişliğinde kesildi. Kesilen örnekler gümüş pasta ile bakır teller kullanılarak Şekil 18-b'deki gibi dört nokta kontak yapıldı. Kontakları yapılan örnekler kryostat üzerindeki örnek tutucuya yerleştirildi. Direnç ölçümü 75-115 K sıcaklık arasında gerçekleşti. Tüm direnç ölçümleri alansız soğutma (Zero Field Cooling-ZFC) ile soğutuldu. Ölçümlerde 10 mA akım uygulandı.



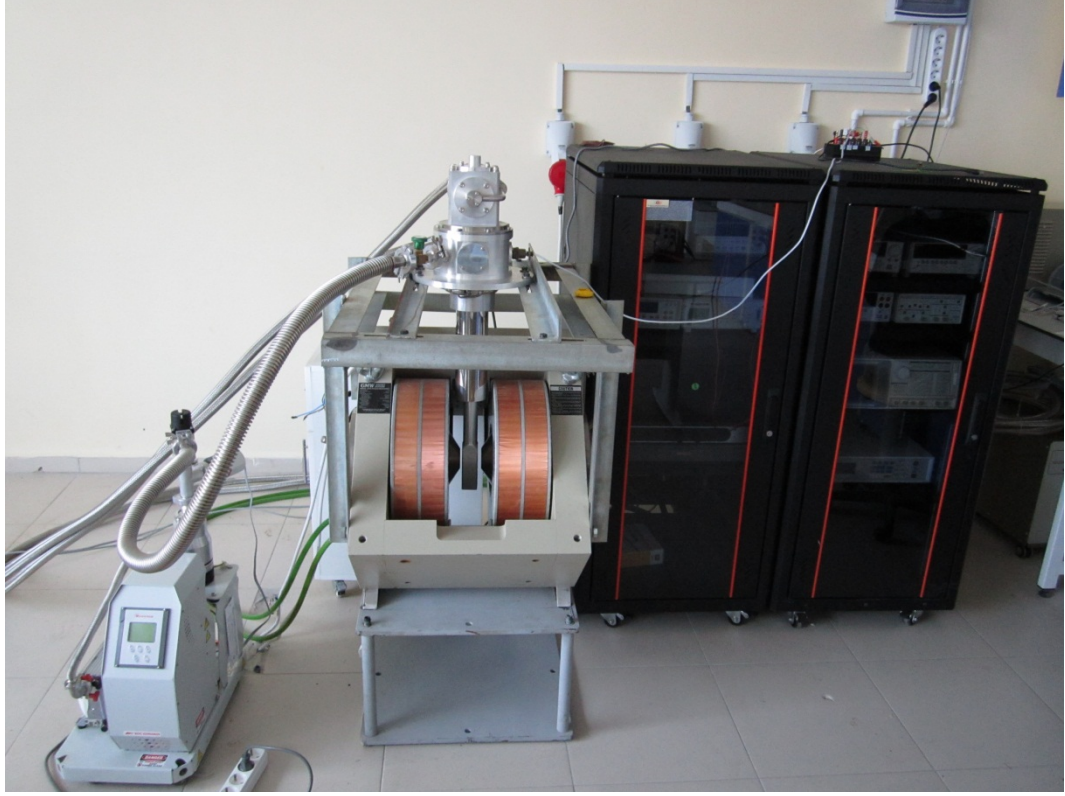
(a)

(b)

Şekil 18. a) Tabletlerin kesilmesi b) Dört nokta yöntemi ile kontak yapılmasının şematik gösterimi



Şekil 19. Metkon Micracut 150 model mikro kesici

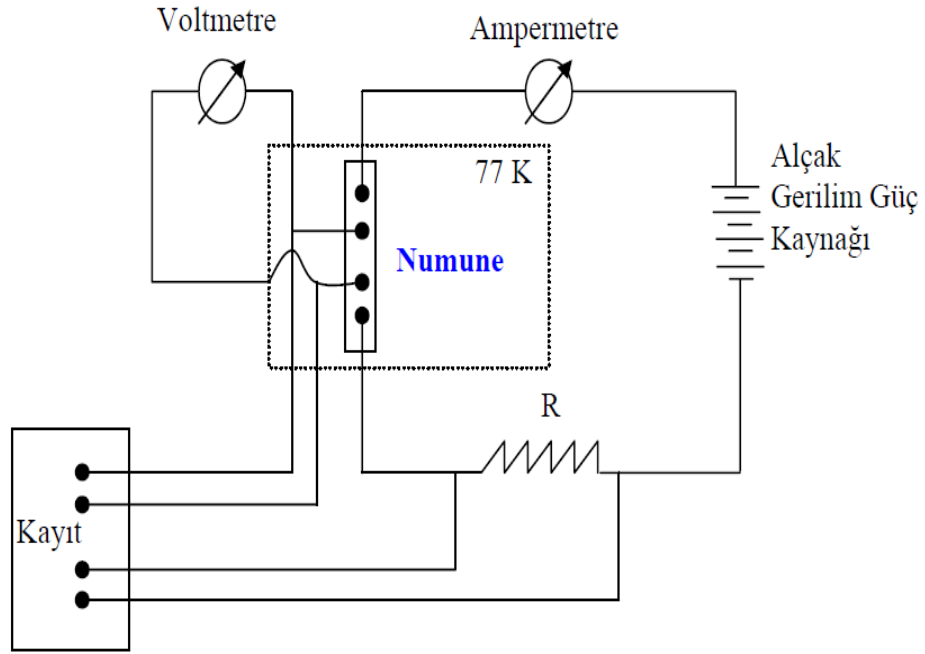


Şekil 20. Kapalı devre 3.2-325K Kryostat sistemi ve çevre birimleri

2.5. Kritik Akım Yoğunluğu Ölçümleri

Süperiletkenlerin önemli parametrelerinden biri de kritik akım yoğunluğudur. Numunenin karakterizasyonu ve kullanım alanları açısından J_c 'nin belirlenmesi son derece önemlidir. Kritik akım yoğunluğu ölçümü Şekil 21'de şematik olarak gösterildiği gibi sıvı azot sıcaklığında (77 K) dört nokta yöntemi (Şekil 18a ve Şekil 18b) kullanılarak yapıldı. Numuneler, sıvı azot sıcaklığında süperiletken durumda iken, güç kaynağından örnek üzerindeki dış kontaklar arasına akım adım adım arttırılarak uygulandı ve buna karşın iç uçlar arasında her akım değerinde potansiyel ölçüldü.

Akım, kritik akım değerine ulaştığında, örnek süperiletken halden normal hale geçmeye başladığından dolayı yapıda elektriksel direnç oluşmaya başlar ve bu da iç uçlar arasında bir potansiyel farkı oluşmasına neden olur. Potansiyel farkının oluşmaya başladığı akım değeri "kritik akım (I_c)" olarak adlandırılır. Bu değer örneğin kesit alanına bölümü ile de örneğin kritik akım yoğunluğu (J_c) hesaplanır.



Şekil 21. Kritik akım yoğunluğu ölçüm sisteminin şematik gösterimi

2.6. Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscope) Ölçümleri

Taramalı elektron mikroskobu ile görüntü elde edilmesi, yüksek gerilim altında hızlandırılmış elektronların malzeme yüzeyine çarptırılıp, yansıyan ışınların dedektör tarafından algılanması prensibine dayanır. Yansıyan elektronlar ve buna bağlı olarak ortaya çıkan x-ışınları kullanılarak yüzeyin topografisi elde edilir. Böylece, örneklerin yüzey yapıları, içerdikleri fazlar ve taneciklerin yapı içerisindeki düzeni hakkında bilgi edinilebilir.

SEM görüntüleri, Abant İzzet Baysal Üniversitesinde bulunan Şekil 22'de gösterilen JEOL JSM-6390L marka taramalı elektron mikroskobu kullanılarak 20 kV çalışma voltajında, 300, 1000 ve 3000 kat büyütme ile alındı.



Şekil 22. JEOL JSM-6390L model taramalı elektron mikroskobu

2.7. Enerji Dağılımlı Spektrometre ile (Energy Dispersive Spectrometry) Ölçümler

Elektron mikroskobundan gönderilen elektron demetinin numune yüzeyindeki atomlar ile etkileşmesi sonucunda farklı dalga boyunda x-ışınları oluşur. X-ışınları her element üzerinden farklı dalga boyunda ve açıda saçılırlar. Bu ışınlar dedektöre ulaşır ve bir bilgisayar yazılımı tarafından işlenerek nicel ve nitel analizler yapılır.

Üretilen numunelerin nokta analizi ve % olarak atomik dağılımların belirlenmesi, Abant İzzet Baysal Üniversitesi'nde bulunan JEOL JSM-6390L marka taramalı elektron mikroskobuna ilave edilmiş Şekil 23'te gösterilen "EDS2006 Model 550i IXRF System" marka bir dedektör kullanılarak yapıldı.

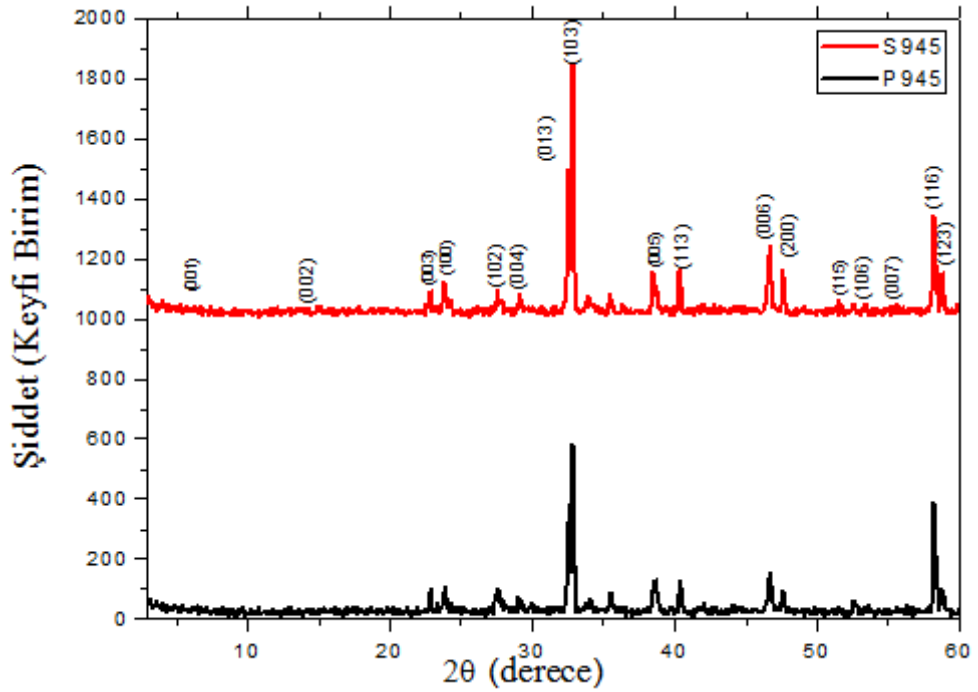


Şekil 23. EDS2006 Model 550i IXRF System isimli EDS cihazı

3. BULGULAR

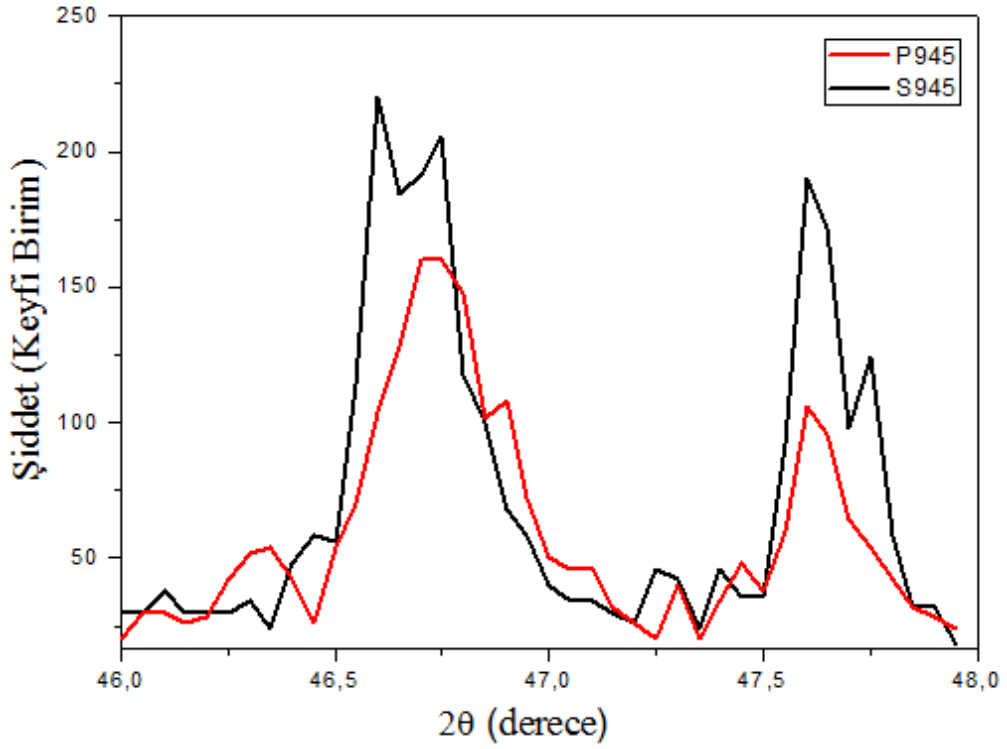
3.1. XRD Ölçümleri

Şekil 24'te P945 ve S945 örneklerinin $2\theta=3-60^\circ$ arası x-ışınları kırınım deseni görülmektedir. Bu kırınım deseninde $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ yapısına ait (002), (003) (100), (102), (004), (013), (103), (005), (113), (006), (200), (115), (106), (007), (116), (123) pikleri görüldü. S945 örneğinde ise (001), (002), (003) (100), (102), (004), (013), (103), (005), (113), (006), (200), (115), (106), (007), (116), (123) pikleri Zr difüzyonu yapılmış $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ yapısına aittir.



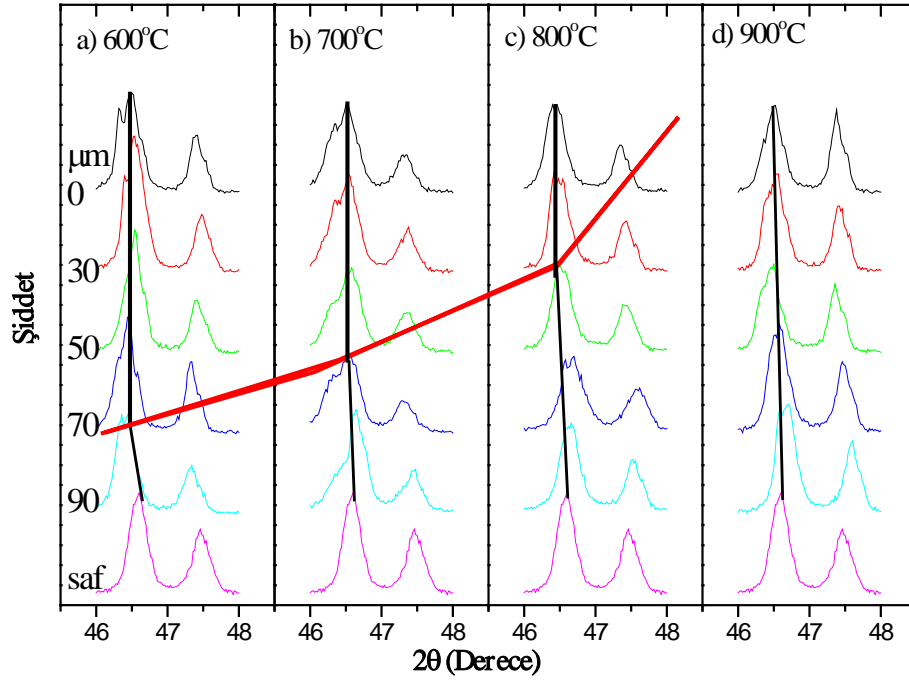
Şekil 24. P945 ve S945 örneklerinin $2\theta=3-60^\circ$ arası x-ışını spektrumları

Şekil 25'de P945 ve S945 örneklerine ait spektrumların $2\theta=46-48^\circ$ aralığının daha ayrıntılı bir görünüşü verilmektedir. Buradaki piklerden faydalanarak P945 ve S945 örneklerine ait kristal örgü parametrelerinin sırasıyla $a=3.8286 \text{ \AA}$, $b=3.8873 \text{ \AA}$ ve $c=11.6938 \text{ \AA}$ ve $a=3.8202 \text{ \AA}$, $b=3.8851 \text{ \AA}$ ve $c=11.7224 \text{ \AA}$ hesaplandı değerlerinde ve her iki yapının da ortorombik yapıda oldukları hesaplandı.



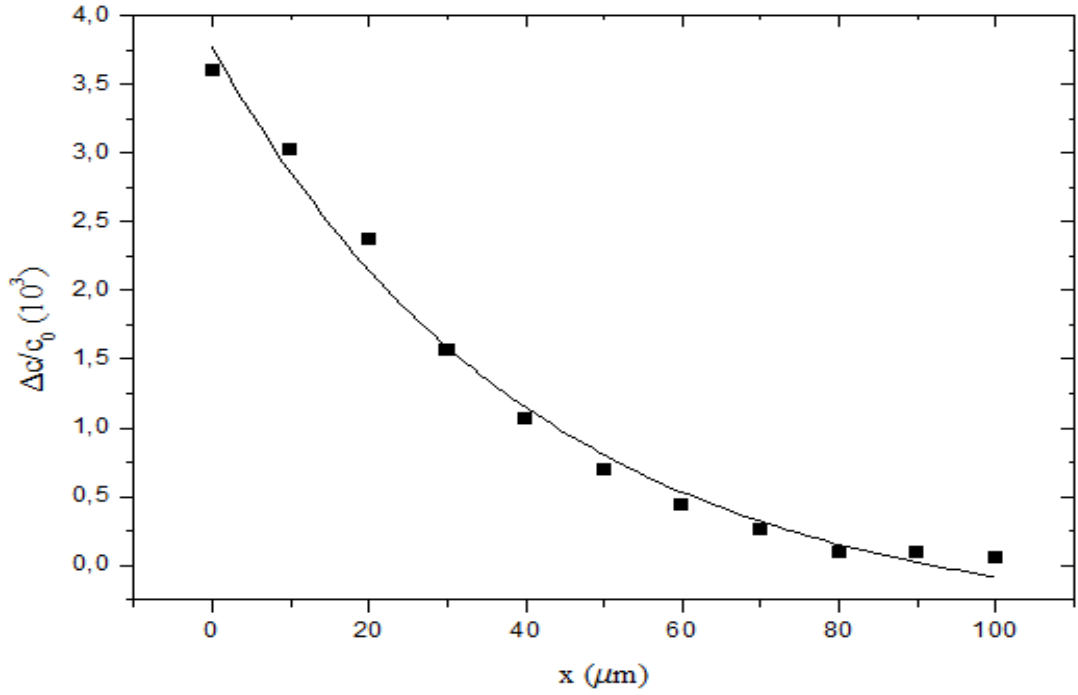
Şekil 25. P945 ve S945 örneklerinin $2\theta=46-48^\circ$ aralığında x-ışını spektrumları

Şekil 26'da S600, S700, S800 ve S900 örneklerinin zirkonyum olan yüzeyinden sırasıyla 0 μm , 30 μm , 50 μm , 70 μm ve 90 μm 'lik derinliğe kadar zımparayla alındıktan sonra $2\theta=46-48^\circ$ aralığındaki x-ışınları toz kırınım desenleri görülmektedir. Ayrıca karşılaştırma yapılabilmesi için saf YBCO için de aynı aralıktaki x-ışını toz kırınım desenleri görülmektedir. Grafiklerdeki yüzeyden içeriye olan mesafe, zımparalama derinliğini göstermek içindir. Derinlik arttıkça pik açılarında kaymalar olmaktadır. Fakat sıcaklık azaldıkça kaymanın başladığı derinlik artmaktadır.



Şekil 26. a) S600 b) S700 c) S800 d) S900 örneklerinin farklı kalınlıklarda $2\theta=46-48^\circ$ aralığında x-ışını spektrumları

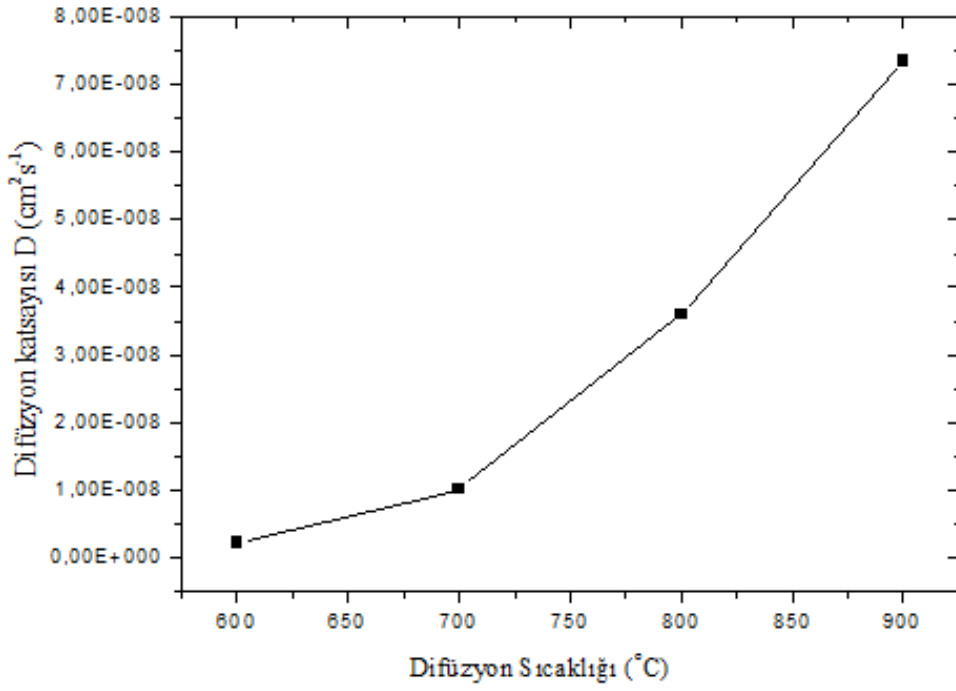
900°C'de zirkonyum difüzyonuna uğramış saf $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (S900) örneğinin zirkonyumlu yüzeyi 10 kez zımparalandı. Her zımparada örnek yüzeyinden yaklaşık 10 μm kalınlık alındı. Kalınlık sonrası x-ışını toz kırınım desenleri ölçüldü. Şekil 27'de zımparalanan yüzeyin $\Delta c/c_0$ örgü parametresi ile kalınlık değişiminin grafiği görülmektedir. Burada c_0 ise YBCO örneğinin c kristal örgü parametresidir. Buna göre, zirkonyum difüzyonuna uğramış yüzey zımparalandıkça $\Delta c/c_0$ oranı gittikçe azaldığı görüldü.



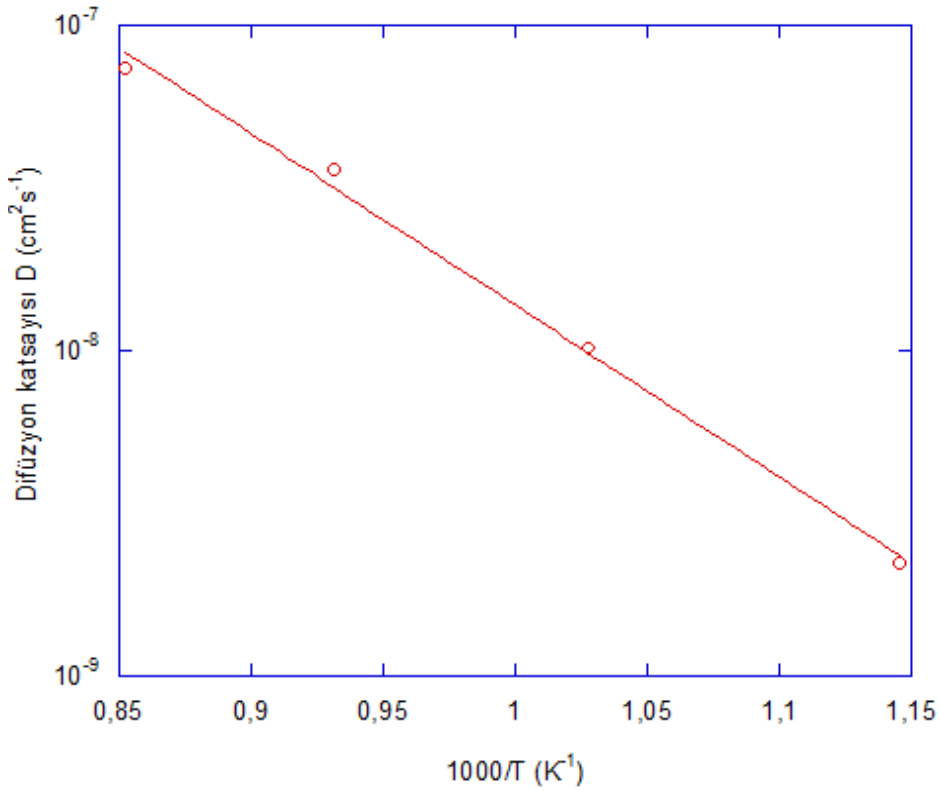
Şekil 27. S900 numunesinin $\Delta c/c_0$ örgü parametreleri ile kalınlık değişimi grafiği

3.2. Numunelerin Difüzyon Kat Sayısı Hesapları

S900, S800, S700 ve S600 örneklerinin zirkonyum olan yüzeyi P600'lük zımpara (25.8 μm tanecik boyutu) ile 10 kez zımparalandı. Her zımpara sonrası örneklerin zirkonyum difüzyonu yapılmış olan yüzeyinden yaklaşık 10 μm kalınlık alındı. Kalınlık sonrası x- ışını toz kırınım desenleri ölçüldü. Her bir zımparalama işlemi sonunda x- ışını kırınım deseni yardımıyla c parametreleri hesaplandı. Her bir difüzyon edilen sıcaklık için zımparalanan yüzeyin $\Delta c/c_0$ örgü parametresi ile kalınlık değişimi saptandı. Denklem (9) yardımıyla her bir sıcaklıktaki difüzyon katsayısı hesaplandı. Bu sonuçlar; 600°C'de $4.12 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, 700°C'de $2.2 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, 800°C'de $1.01 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, 900°C'de $3.60 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ olup, sıcaklığa göre değişimi Şekil 28'de gösterilmektedir. Şekil 29 ve Denklem (12) kullanılarak da D_0 ve aktivasyon enerjisi W değerleri sırasıyla $1.78 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ve 1.01 (± 0.005) eV olarak hesaplandı.



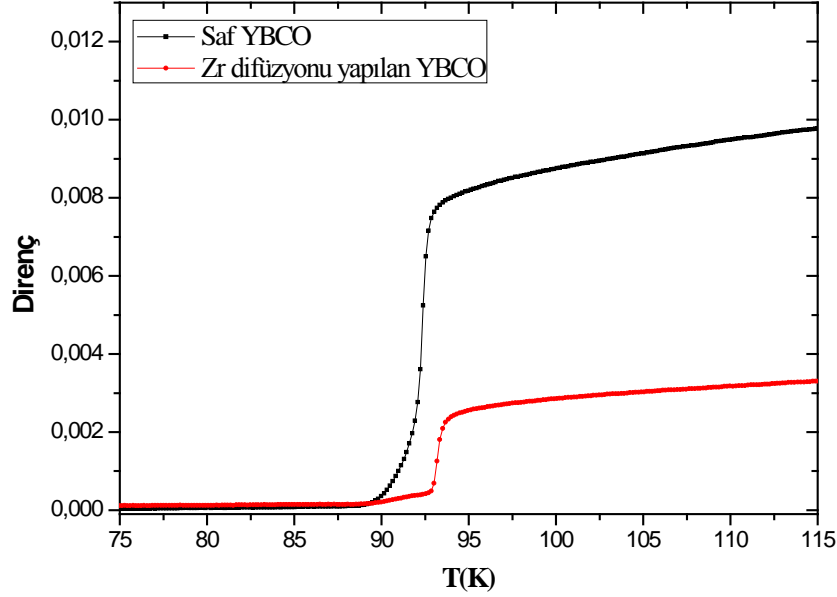
Şekil 28. Sıcaklığa göre difüzyon katsayısının değişimi



Şekil 29. Zr difüzyonu yapılmış YBCO örneklerin difüzyon sıcaklık grafiği

3.3. Direnç-Sıcaklık Ölçümleri

S945 örneğinin zirkonyum difüzyonu yapılan yüzeyinden elde edilen kritik sıcaklıkları 91.5 K ($T_{c,offset}$) ve 94.4 K ($T_{c,onset}$), P945 örneğinin kritik sıcaklıkları ise 89.4 K ($T_{c,offset}$) ve 93.7 K ($T_{c,onset}$) olduğu Şekil 30'da görülmektedir. S945 örneğinin kritik sıcaklığının ($T_{c,offset}$), P945'inkine göre 2,1 K daha büyüktür.



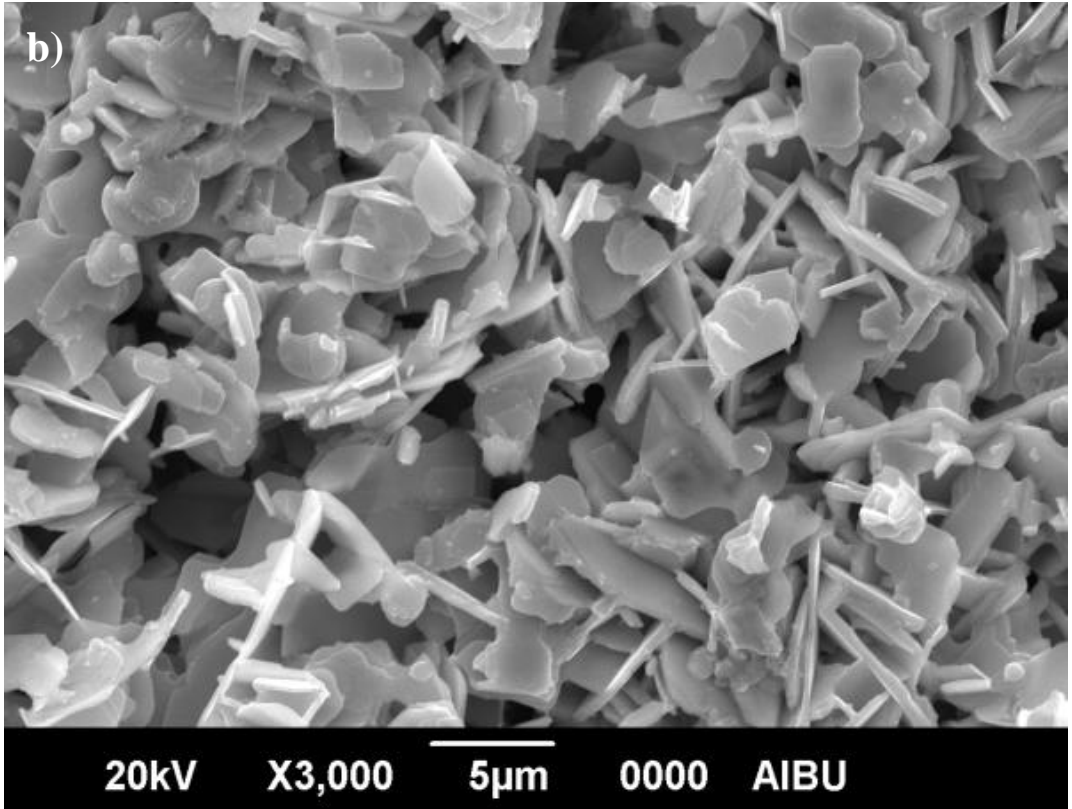
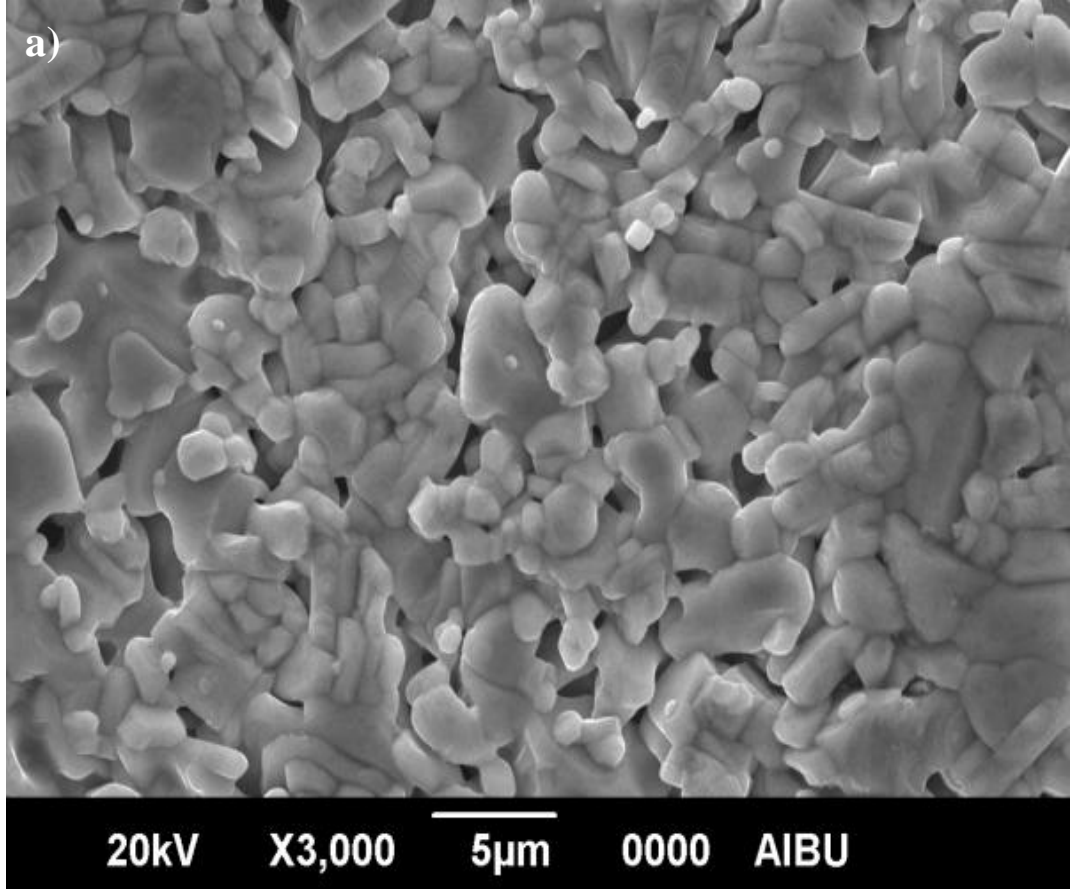
Şekil 30. P945 ve S945 örnekleri için direncin sıcaklıkla değişimi

3.4. Kritik Akım Yoğunluğu Ölçümleri

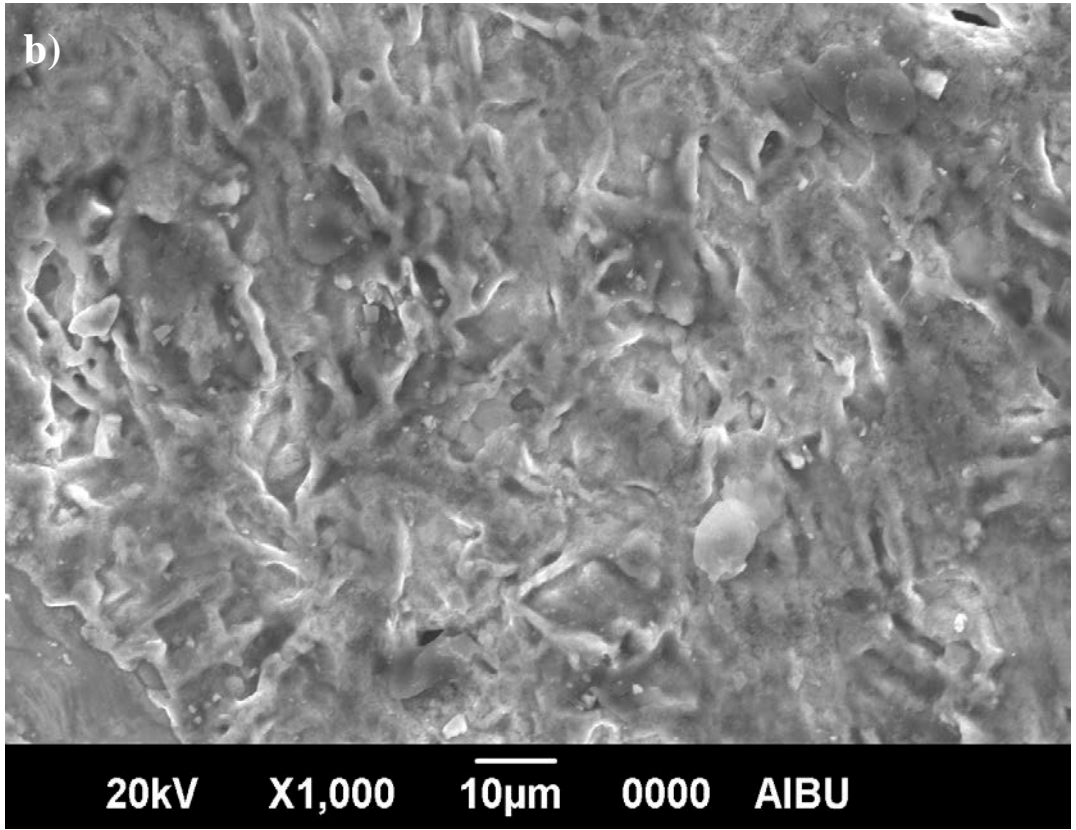
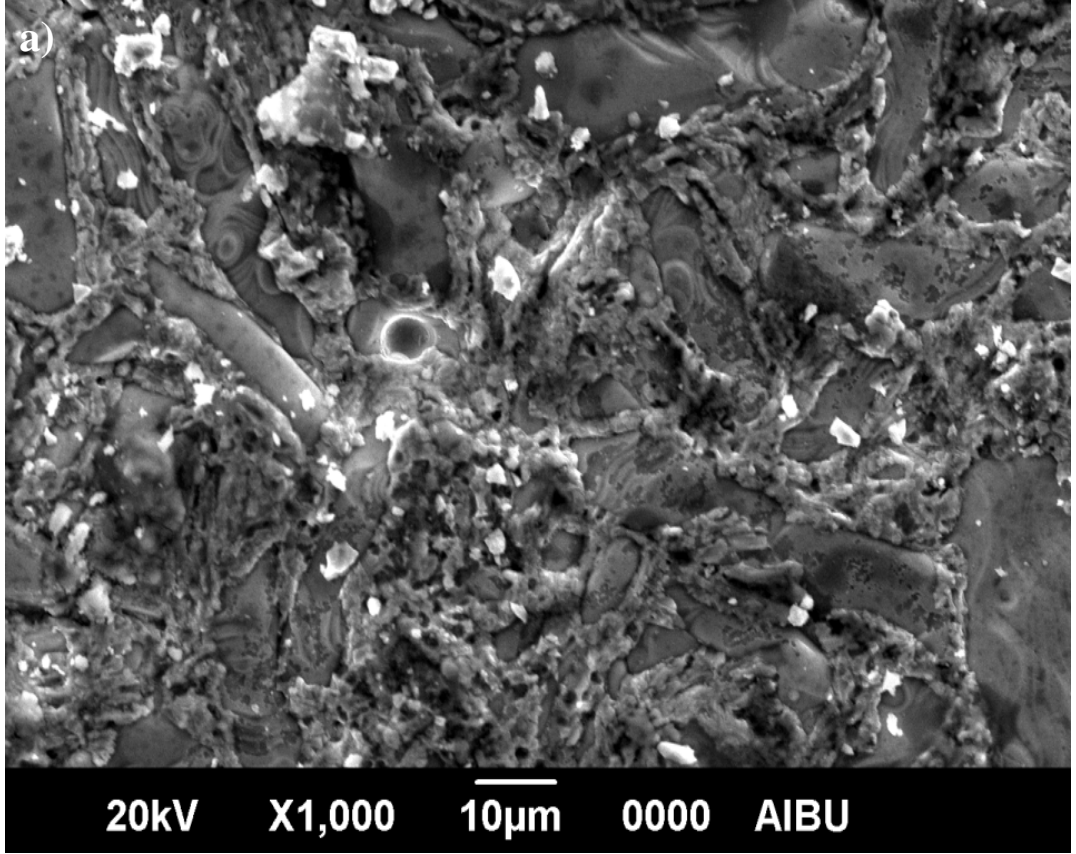
Ölçülen kritik akım, örneklerin kesit alanlarına ($A=0.04032 \text{ cm}^2$) bölünerek kritik akım yoğunluğu (J_c) hesaplandı. Her örneğin miktarı ve difüzyon için yüzeye çekilen miktarı ve kesim şartları aynı olduğu için, tüm örneklerin de akım akış yönüne dik olan kesit alanı aynı değerdir. P945 örneğinin J_c 'si 128 A/cm^2 iken S945'inki ise 160 A/cm^2 olarak hesaplandı.

3.5. SEM ile İnceleme

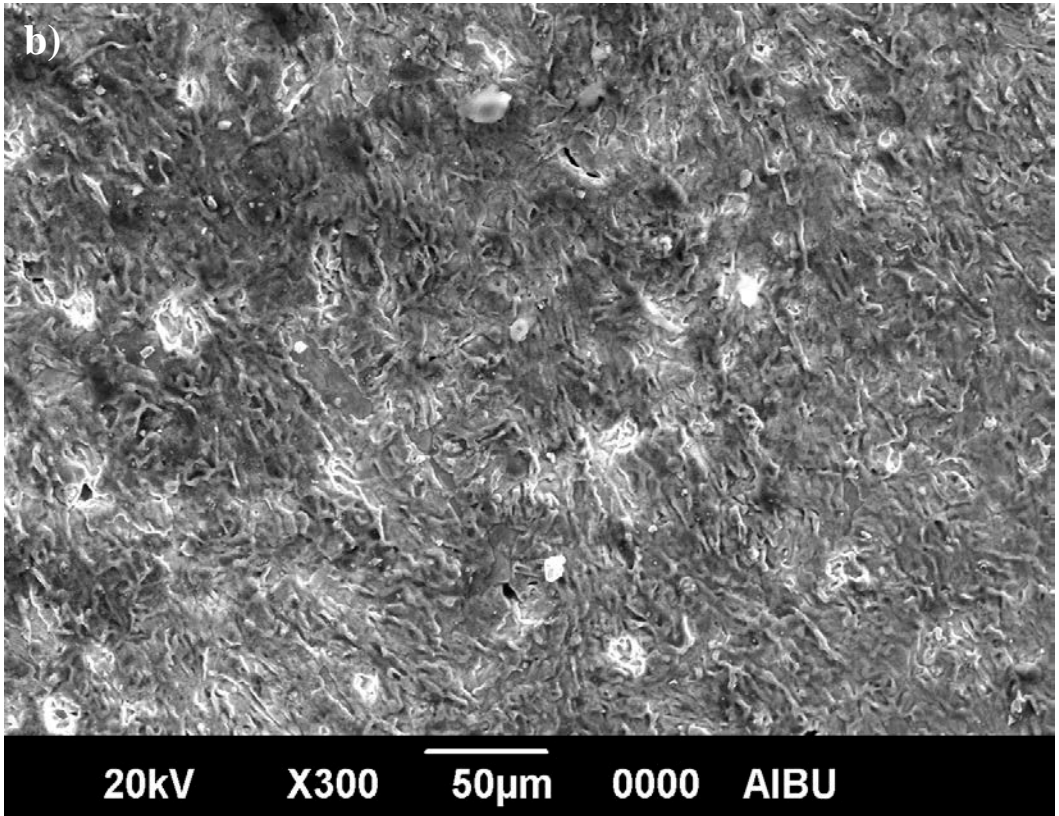
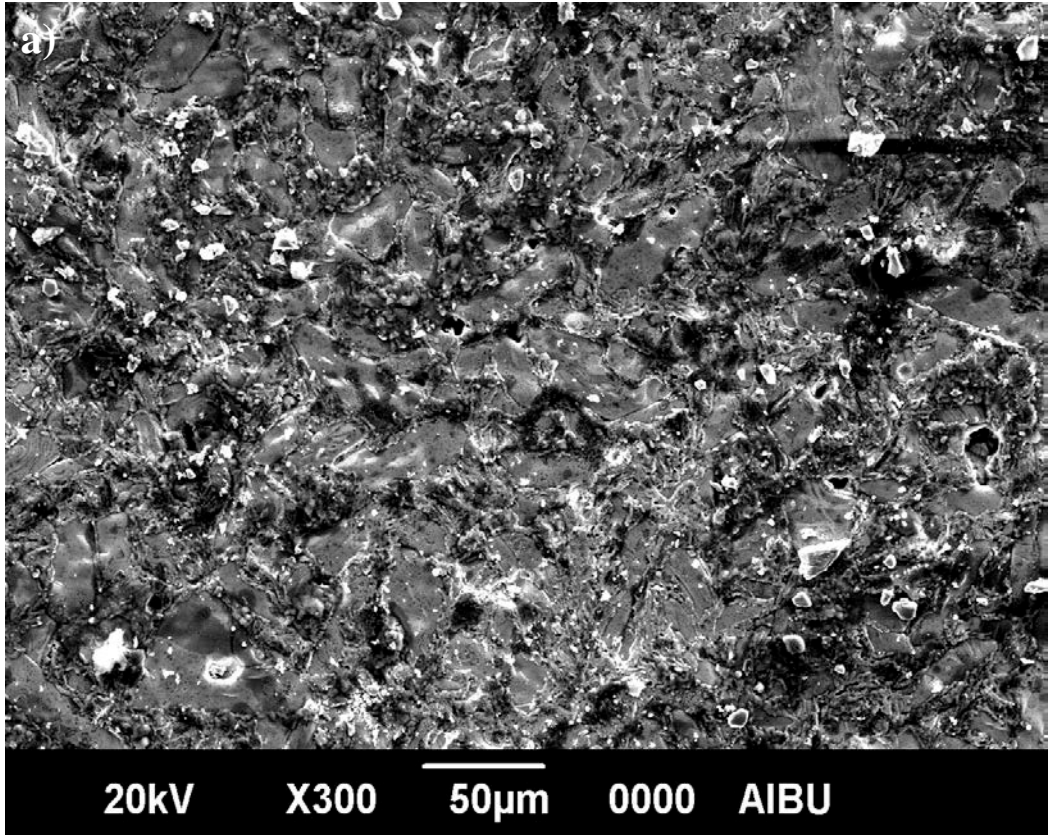
Klasik katıhal tepkime yöntemiyle üretilmiş olan $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ numunesine 945°C 'de zirkonyum difüzyonuna uğratılmış olan tabletle saf $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ numunesinin Taramalı Elektron Mikroskopu ile 3000 (Şekil 31), 1000 (Şekil 32) ve 300 (Şekil 33) büyütme sonucu elde edilmiş fotoğrafları göstermektedir.



Şekil 31. a) S945 b) P945 örneklerinin 3000 kez büyütülmüş SEM görüntüleri



Şekil 32. a) S945 b) P945 örneklerinin 1000 kez büyütülmüş SEM görüntüleri



Şekil 33. a) S945 b) P945 örneklerinin 300 kez büyütülmüş SEM görüntüleri

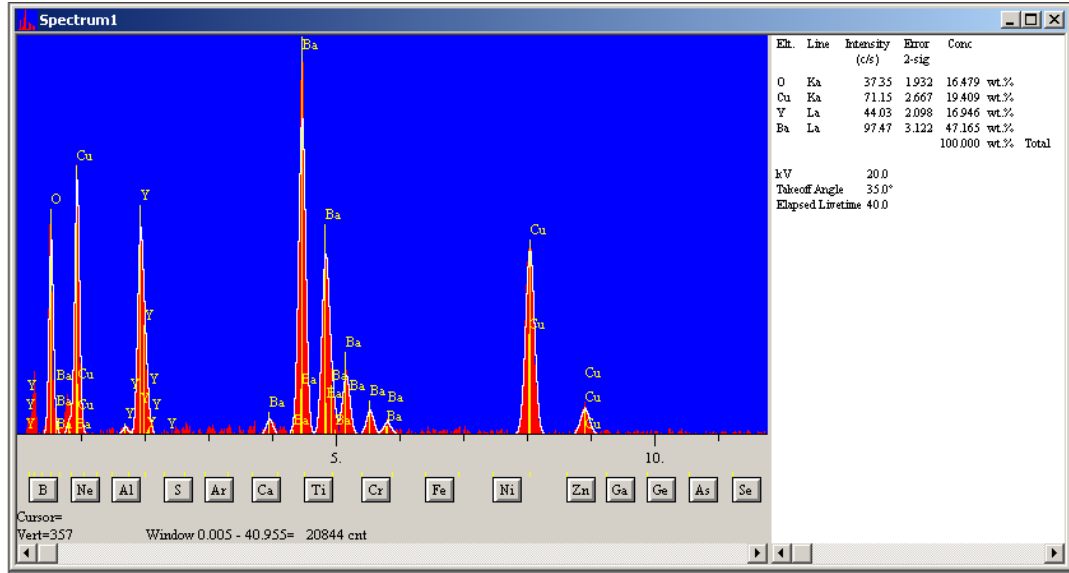
3.6. EDS Ölçümleri

Şekil 34 saf YBCO numunesinin EDS sonuçlarını göstermektedir.

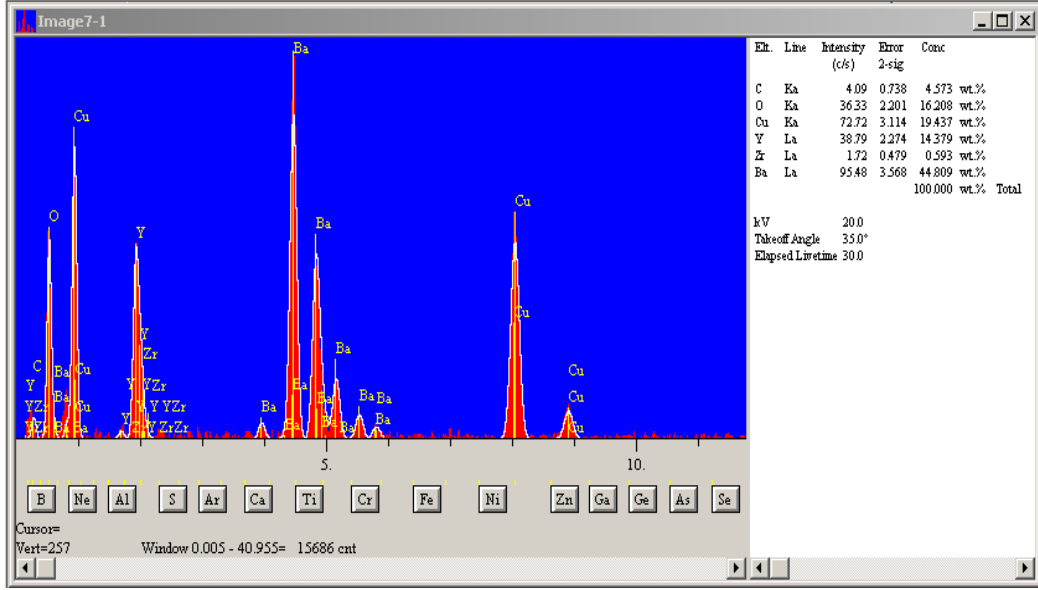
Şekil 35’de 945°C’de 24 saat bekletilerek zirkonyum difüzyonu yapılan numunenin yüzeyinden yapılan ölçüme ait EDS analizi görülmektedir.

Şekil 36’da P945 ve S945 örneklerine ait renklendirilmiş elementel EDS analizleri verilmiştir. Zirkonyum difüzyonu yapılmış $YBa_2C_3O_{7-x}$ ’in yüzeyinin bir ve iki boyut EDS element analiz sonuçları ise Şekil 37’de gösterilmektedir. Her iki EDS analizlerinden zirkonyumun yüzeye nüfuz ettiği anlaşılmaktadır.

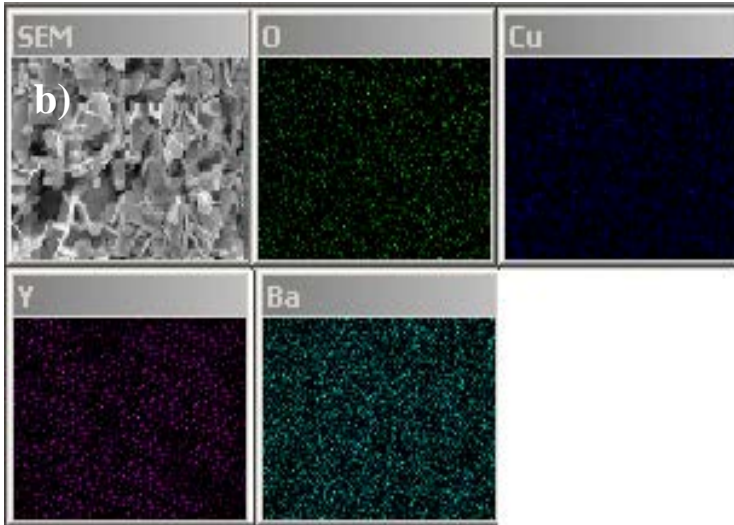
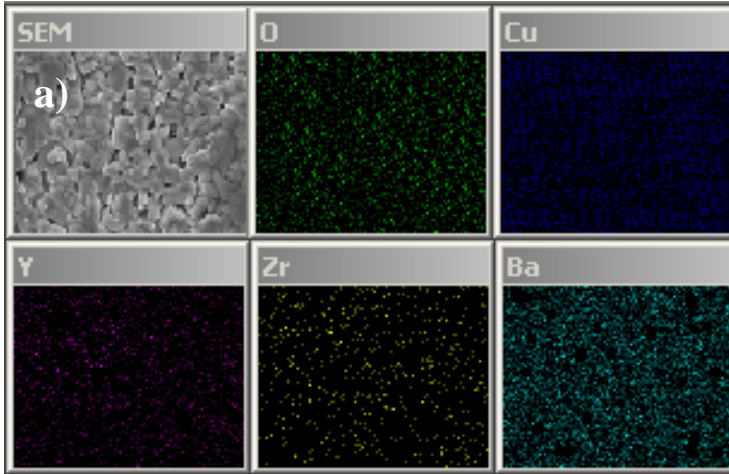
Zirkonyum difüzyonuna uğramış $YBa_2C_3O_{7-x}$ ’in yüzdelere (%) göre element analizi spektrum olarak Şekil 38’de ve yüzde olarak elementlerin sayısal değerleri Tablo 4’te gösterilmektedir.



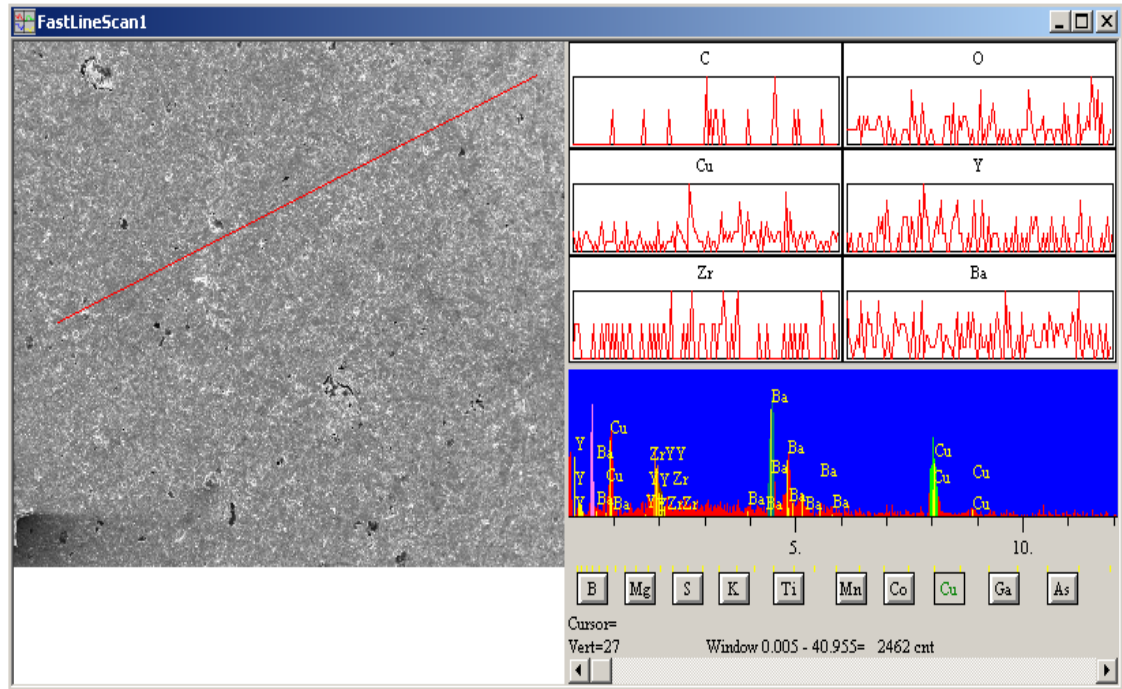
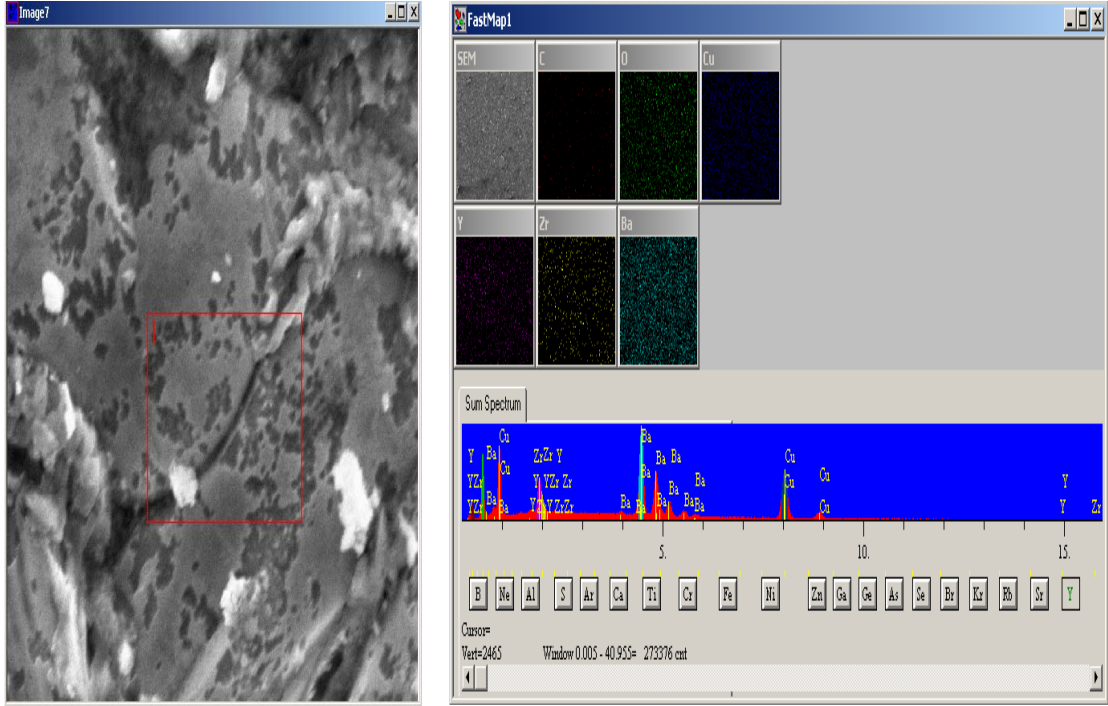
Şekil 34. P945 örneğine ait EDS analizi



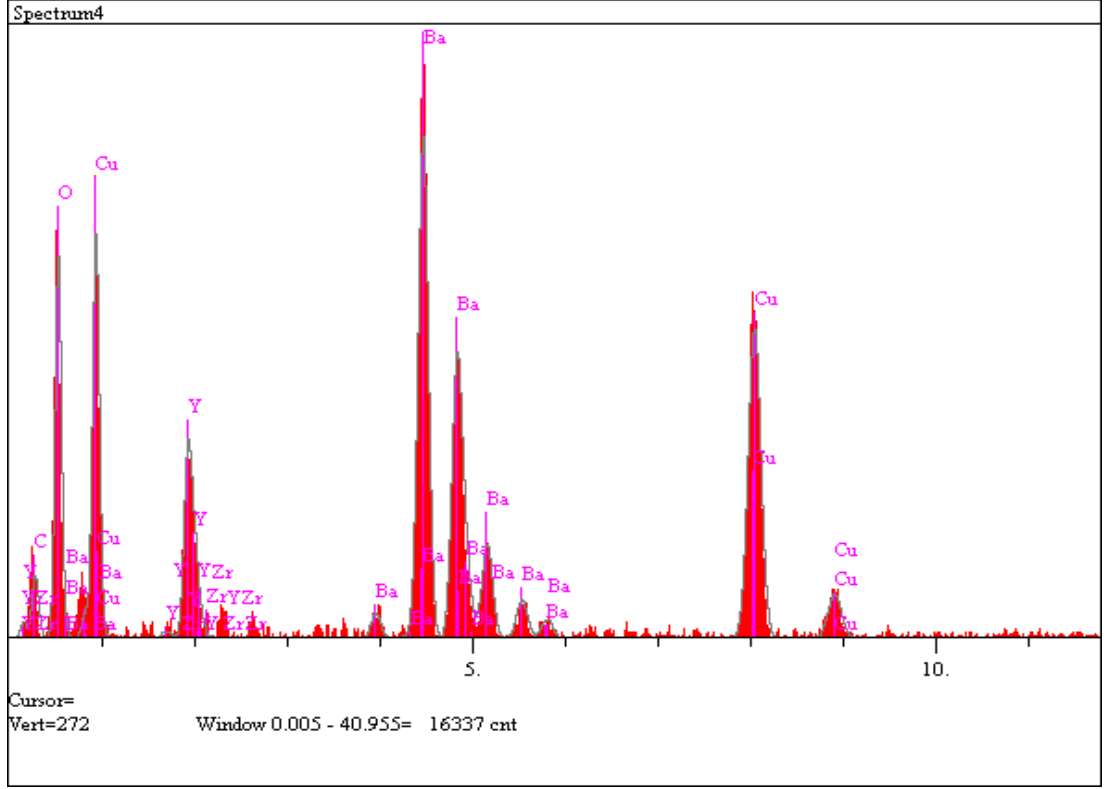
Şekil 35. S945 örneğine ait EDS analizi



Şekil 36. a) S945 ve b) P945 örneklerine ait elementlere göre EDS analizleri



Şekil 37. S945 örneğinin çizgi 1 boyut ve alan 2 boyut EDS analizleri



Şekil 38. S945 örneğinin yüzdelere (%) göre element analizi

Tablo 4. S945 örneğinin yüzdelere (%) göre element analizi sayısal değerleri

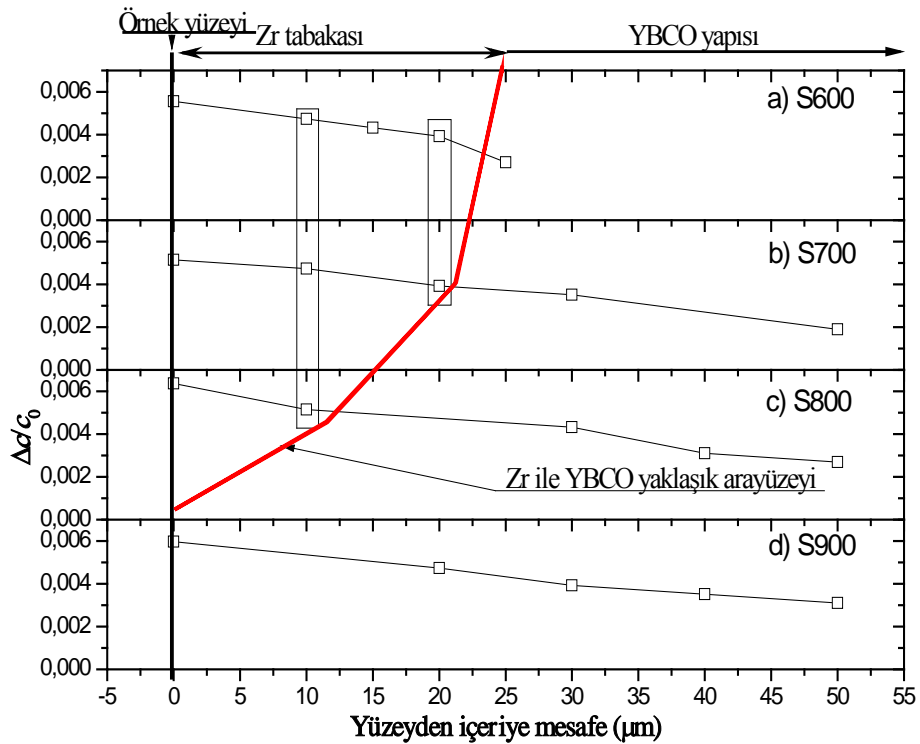
Elementler	Çizgi	Şiddet (c/s)	Hata 2-sig	Sonuç	Birimler	
C	Ka	8.61	1.072	8.146	wt.%	
O	Ka	48.82	2.551	19.206	wt.%	
Cu	Ka	79.11	3.248	19.538	wt.%	
Y	La	27.90	1.929	9.450	wt.%	
Zr	La	1.18	0.397	0.372	wt.%	
Ba	La	101.87	3.685	43.288	wt.%	
				100.000	wt.%	Toplam

4. TARTIŞMA ve SONUÇLAR

P945 ile S945 numunelerinin $2\theta=3-60^\circ$ aralığında x-ışını kırınım desenleri Şekil 24'te görülmektedir. (001) piki S945 örneğinde görülmekte olup P945 örneğinde gözükmemektedir. Spektrumlardan ise S945 örneğinde aynı açıdaki piklerin varlığı göz önüne alındığında şiddette bir miktar artmanın olması; difüzyon sıcaklığı ile sinterleme sıcaklığının aynı olmasından kaynaklanmaktadır. Bu durum da Zr elementinin yapıya girmesine ve yapının daha da iyileşmesine neden olmaktadır.

Şekil 25'de P945 ile S945 numunelerinin $2\theta=46-48^\circ$ aralığında x-ışını kırınım desenleri görülmektedir. $46,63^\circ$ değerindeki S945 örneğinin (006) pikine ait açısı P945 örneğinde $46,73^\circ$ değerine kaymıştır. Bu kaymada c örgü parametresinin arttığını açıkça göstermektedir.

XRD desenlerinden hesaplanan sonuçlar, kristal yapının ortorombik simetride olduğunu (Jorgensen vd., 1987) ve buradaki piklerden faydalanarak örgü sabitlerinin $a=3.8286 \text{ \AA}$, $b=3.8873 \text{ \AA}$ ve $c=11.6938 \text{ \AA}$ değerlerinde oldukları hesaplandı. Polikristal numuneler için hesaplanan, bu verilerin literatürdeki sonuçlara çok yakın olduğu görüldü (Cava vd., 1987; Kikuchi vd., 1987).



Şekil 39. Sıcaklığa göre Zr difüzyonu yaklaşımı

Her zımpara için $2\theta=46-48^\circ$ aralığındaki (020), (006) ve (200) piklere dikkat edilirse yüzeyden içeriye gidildikçe piklere ait açılar saf YBCO'nun pik açlarına doğru kaydığı görülmektedir. Fakat sıcaklık düştükçe piklerin kaymaya başladığı yüzeyden derinlik (Şekil 26) artmaktadır. Bu durum, difüzyon sıcaklığı düştükçe yüzeydeki Zr tabakasından YBCO yapısı içine difüzyonun azaldığını göstermektedir. Öte yandan, difüzyon sıcaklığı arttıkça, yüzeydeki Zr tabakasından YBCO yapısı içine difüzyon artmakta ve Zr tabakası incelmektedir. Bu durum, Şekil 39'da simüle edilmektedir. Yüzeyden belirli derinlik zımparayla alındığında, sıcaklık arttıkça aynı mesafede YBCO yapısına daha da yaklaşılmıştır. Yani sıcaklık arttıkça, difüzyonun bir derecesi olan difüzyon sabiti artmaktadır. Sonuç olarak, 600°C 'de difüzyon çok az gerçekleşmiş ve yüzeyde yaklaşık $20\ \mu\text{m}$ derinlik Zr tabakasından ibarettir. Çünkü $\Delta c/c_0$ değeri $20\ \mu\text{m}$ derinlikte 600 ve 700°C 'deki örnekler için hemen hemen aynıdır. Bu durum Zr elementinin düşük sıcaklıklarda düşük buhar basıncına sahip olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Literatürde Zr elementinin 1852°C 'de sahip olduğu buhar basıncının $0,00168\ \text{Pa}$ olduğu bilinmektedir (Alcock vd., 1984). Şekil 28'de sıcaklığa göre difüzyon sabiti değişiminde her iki difüzyon sabiti yüksek sıcaklıkta difüzyon uygulanan örneklerin sabitlerinden daha düşük ve birbirlerine kıyaslanabilir değerlerdedir. S800 örneğinin $\Delta c/c_0$ – yüzeyden derinlik değişimine Şekil 39'da incelenirse yüzeyde yine belirli bir kalınlıkta ki yaklaşık $10\ \mu\text{m}$ kalınlıkta Zr tabakasının var olduğu açıkça görülmektedir. Daha derin bölgelerde ise $\Delta c/c_0$ değeri azalmakta ve saf YBCO'nun c değerine ulaşmaktadır. S900 örneğinde ise yüzeydeki Zr tabakanın tamamı difüzyon yoluyla YBCO yapısı içine girdiği Şekil 39'dan açıkça görülmektedir. Yani S900 örneğinin difüzyon sabitinin artmasına neden olmaktadır. Difüzyon katsayısının sıcaklığa göre değişimi Şekil 28'de açıkça görülmektedir.

Ayrıca, pik açısının sağa kayması yani büyümesi, $2d\sin(\theta)=\lambda$ eşitliğinde λ sabit olduğu için θ 'nın artışı $\sin(\theta)$ 'nin artışına neden olmakta ve “d” düzlemler arası mesafeyi azaltmaktadır. Bu durum kristal örgü parametresi c 'nin azalmasına neden olmaktadır. Bu durum Şekil 27'de açıkça görülmektedir.

Sıcaklığa göre difüzyon katsayısının değişimi Şekil 28'de gösterilmektedir. Sıcaklık 600°C ile 700°C arasında kayda değer bir değişim olmayıp 700°C 'den daha yukarı sıcaklıklarda difüzyon katsayısında ani artış gözlenmesi difüzyonun bu sıcaklıktan sonra oluştuğu sonucuna varıldı. Difüzyon katsayısının $1000/T$ ile değişim grafiği olan Şekil 29

ve Denklem (12) kullanılarak D_0 ve aktivasyon enerjisi sırasıyla $1.78 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ve 1.01 (± 0.005) eV olarak belirlendi.

S945 ve P945 örneklerin alansız soğutma altında dirençlerinin sıcaklığa göre değişimleri Şekil 30'da karşılaştırılmaktadır. Zirkonyumlu $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ yüzeyinin kritik sıcaklığının, saf $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ yüzeyine göre yaklaşık 2 K daha büyük olduğu görülmektedir. Dolayısıyla zirkonyum difüzyonu T_c sıcaklığını arttırmaktadır. Direnç değişimlerine bakıldığında ise zirkonyum difüzyonunun normal haldeki örneğin direncini azalttığı ve sıcaklığa göre direncin eğimini de azaltmasından iletkenliğini arttırdığı gözlemlenmektedir. Bu durum da Ding ve arkadaşlarının çalışmasıyla uyumludur (Ding vd., 2012). Ayrıca, sıcaklık geçiş aralığını da Zr difüzyonu azaltması süperiletkenlik özelliğinde de iyileştirdiğini göstermektedir. Bu iyileştirme kritik akım yoğunluğunda daha da belirgin kendini göstermektedir. Bu sonuçlar yardımıyla zirkonyum difüzyonunun kritik akım yoğunluğunu (J_c) artırdığını söyleyebiliriz. Bu sonuç literatürdeki sonuçlarla da örtüşmektedir (Nariki vd., 2005; Lee vd., 2011; Ding vd., 2012).

S945 ve P945 örnekleri Taramalı Elektron Mikroskobu ile 300 kez, 1000 kez ve 3000 kez büyütme sonucu elde edilmiş fotoğrafları incelendi. Buna göre, zirkonyum difüzyonu yapılan numune saf numuneye göre daha yoğun ve daha belirgin bir yüzeye sahiptir. Saf $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ numunesinde taneler arası boşluklar fazladır. Bu da kritik akım yoğunluğu değerinin düşük olmasına neden olmaktadır. Kritik akım yoğunluğu ölçüm sonuçlarına göre zirkonyum difüzyonu yapılan $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ numunesinin J_c değerinin büyük olduğu görüldü. Bu sonuç, Liu ve arkadaşlarının çalışmasındaki SEM fotoğraflarıyla da örtüşmektedir (Liu vd., 2010; Aytug vd., 2010).

S945 ve P945 örneklerinin yüzeylerinden yapılan ölçümlere ait EDS analizleri incelenmiştir. Buna göre, saf $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ bileşiğinde Y, Ba, Cu ve O elementleri, grafikte keskin pikleri göstermektedir. Diğer isimsiz pikler ise nikel yapıdaki numune tutucu kaptan kaynaklanmaktadır. Zirkonyum difüzyonu yapılan S945 örneğinde ise zirkonyumun örnekte yer aldığı görüldü. Pik şiddetlerine bakıldığında Ba ve Cu pikleri diğer piklere göre daha yüksektir. Bu durum öğütme sırasında yapının tam homojen bir hâle getirilmediğinin ya da kalsinasyon işleminde safsızlıkların uzaklaştırılmadığının bir göstergesi olabilir. Element analizi sonuçlarından ise zirkonyumun $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 'in içine % 0.372'lik bir kısımda dahil olduğu görülmüştür.

5. ÖNERİLER

Bu çalışmada YBCO süperiletken örnekler aynı şartlarda katıhal-tepkime-yöntemiyle üretildi. Örneklerden biri karşılaştırmak için ayrıldı diğerlerinin üzerine Zr tabakası buharlaştırıldı. Bu örneklerle, farklı sıcaklıklarda ($T=600^{\circ}\text{C}$, 700°C , 800°C ve 900°C) aynı süreliğine difüzyon yapıldı. Difüzyonun direnç üzerine, XRD incelemesiyle kristal yapı üzerine, kritik akım yoğunluğu kullanarak süperiletkenliğe ve SEM ve EDS ölçümleriyle de Zr'un yapıya girmesi üzerine incelemeler yapıldı. Bu çalışmalar ışığında daha ileri çalışma olarak:

- 1- Zr tabakası daha kalın buharlaştırılır ve difüzyon süresi arttırılarak difüzyon mesafesi arttırılarak daha belirgin etki gözlenebilir.
- 2- Böyle durumda kritik akım yoğunluğunun bir göstergesi olan manyetik levitasyon kuvvet ölçümleri incelenerek difüzyon olan Zr, yapı içinde akı çivileme özelliği araştırılabilir.
- 3- Daha fazla difüzyon sıcaklıkları kullanılarak en optimum difüzyon sıcaklığı daha net belirlenebilir.
- 4- Yüzeiden her zımparalama sonrasında R-T ölçümleri yapılarak süperiletkenliğe etkisi daha net incelenebilir.
- 5- Difüzyon yapılan yüzeyde mikro sertlik incelenebilir ve mikro sertlikle yapıda difüzyonun mekanik özellikleri incelenebilir.

6. KAYNAKLAR

- Alcock CB, Itkin VP and Horrigan MK. 1984. Canadian Metallurg. Quart., 23:313.
- Aytug T, Paranthaman M, Specht ED, Zhang Y, Kim K, Zuev YL, Cantoni C, Goyal A, Christen DK, Maroni VA, Chen Y and Selvamanickam V. 2010. Enhanced flux pinning in MOCVD-YBCO films through Zr additions: systematic feasibility studies. Sci. Technol., 23:014005.
- Barden J, Cooper LN, Schrieffer JR. Theory of Superconductivity. Physical Review B, 108, 5:1175-1204.
- Bilgeç G. 2004. Sb2O3 Katkılı YBCO Süperiletken Seramiklerin Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi. Dokuz Eylül Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü. İzmir.
- Cava RJ, Batlogg B, Chen CH, Rietman EA, Zahurak SM and Werder D. 1987. Bulk superconductivity at 91 K in single-phase oxygen-deficient perovskite $Ba_2YCu_3O_{9-\delta}$. Nature, 329:423-425. Cogollo RP, Mariño AC and Sánchez HM. 2003. Transport Properties Of YBCO Superconducting Films at Different Oxygen Concentration. IEEE Trans. On Appl. Supercond. Vol.13:2789–2791.
- Çelik Ş. 2006. $(Y_{1-x}Yb_{x/2}Gd_{x/2})Ba_2Cu_3O_{7-x}$ ve $(Yb_{1-x}Gd_x)Ba_2Cu_3O_{7-x}$ Süperiletkenlerinin Yapısal ve Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi. Doktora Tezi. K.T.U. Fen Bilimleri Enstitüsü. Trabzon.
- Dew-Hughes D. 1988. Met. Mater. 4:741.
- Ding F, Gu H, Zhang T, Wanga H, Qu F, Dai S, Peng X, Cao J. 2012. Enhanced flux pinning in MOD-YBCO films with co-doping of BaZrO3 and Y2O3 nanoparticles. Journal of Alloys and Compounds, 513:277–281.
- Doğan N. 2005. YBCO(123) Sisteminin Co/Mo Katkılı Film Üretimi Ve Genel Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi. İnönü Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü. Malatya.
- Düz I. 2008. $YBa_2Cu_3O_7$ Süperiletkenlerinin Yapısal Özellikleri Üzerine Basıncın Etkisinin Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi. Selçuk Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü. Konya.
- Glicksman ME. 2000. Diffusion in Solids: Field-Theory. Solid State Principles and Applications. J. Wiley Co, New York.
- Gorur O, Terzioglu C, Varilci A, Altunbas M. 2005. Investigation of some physical properties of silver diffusion-doped $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ superconductors. Supercond. Sci. Technol. Vol. 18, 9:1233-1237.
- Görür O. 2001. $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ Süperiletken İnce Filmlerin Üretimi, Bazı Yapısal ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi. Doktora Tezi. K.T.U. Fen Bilimleri Enstitüsü. Trabzon.

- Jorgensen JD, Beno MA, Hinks DG, Soderholm L, Volin KJ, Hitterman RL, Grace JD, Schuller IK, Segree CU, Zhang K and Kleefisch MS. 1987. Oxygen ordering and the orthorhombic-to-tetragonal phase transition in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. *Phys. Rev. B.* 36:3608.
- Josephson BD. 1962. Possible new effects in superconductive tunnelling. *Phys. Letters.* 1:251.
- Kartal M. 2009. Yttrium(1) Baryum(2-x) M(x) Oksijen(7-y) (M=Lityum, Sezyum ve Bor) Süperiletken Bileşiminin Bazı Fiziksel ve Yapısal Özelliklerinin Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi. Kırıkkale Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü. Kırıkkale.
- Kikuchi M, Sayano Y, Tokiwa A, Oh-ishi K, Arai H, Hiraga K, Kobayashi N, Sasoka T and Muto Y. 1987. Thermal and X-ray Analyses of High Temperature Superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.74}$. *Japanese Journal of Applied Physics*, No.6. June:L1066-L2069.
- Lee Y, Yamasaki H, Furuse M. 2011. Magnetic-field angle dependent critical current densities and flux pinning in commercial YBCO tapes below liquid nitrogen temperatures. *Physica C*, 471:1017–1020.
- Liu M, Suo H L, Ye S, Shi D Q, Y. Zhao, Ma L and Zhou M L. 2009. The YBCO films with Zr^{4+} doping grown by MOD method. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity* 19, Part:2, No:3:3404-3406.
- London F and London H. 1935. *Prog. Roy. Soc. (London) A.*, 149:71.
- Meissner W and R. 1933. *Naturwissenschaften.* 21:787
- Müller P and Ustinov AV. 1997. *The Physics of Superconductors.* Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York.
- Nariki S, Mogi A, Tanaka H, Sakai N, Murakami M, Hirabayashi I, Takizawa T, 2005. Effect of Y–Ba–Cu–O–M (M = Zr, Sn and Ce) addition on the superconducting properties of melt-textured Y123 bulk. *Physica C*, 426–431:537–542.
- Onaran K. 1993. *Malzeme Bilimi. Dördüncü Baskı.* Bilim Teknik Yayınevi, İstanbul.
- Onnes HK. 1911. *Leiden Comm*, 124:120.
- Öztürk K, Çelik Ş, Çevik U, Yanmaz E, 2008. The effect of Gd diffusion doped on structural and superconducting properties of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ superconductors. *Journal of Alloys and Compounds*, 433:46-52.
- Rose-Innes AC and Rhoderick EH. 1978. *Introduction To Superconductivity Second Edition.* Pergamon Press., Chapter: 2.21. p:19.
- Serway RA. 1996. *Physics For Scientists & Engineers. Third Edition*, Part: 44.2 p.1291.
- Shewmon PG. 1963. *Diffusion in Solids.* McGraw-Hill Book Company, New York.

- Şentürk A. 2006. YBCO ve BSCCO Üstüniletkenlerinin I-V Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Hacettepe Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü. Ankara.
- Tan Z, Budnick ZI, Peng JL, Zhang L and Shelton RN. 1990. X-Ray Absorption Studies Of Atomic and Electronic Structures Of Nd_{2-x}M_xCuO₄ (M= Ce and Th). Phys. B, 163:13–16.
- Vanderah TA. 1992. Chemistry of Superconductor Materials, Noyes Publication.
- Vlack LHV. 1972. Malzeme Bilimine Giriş. İkinci Baskı. Set Ofset Ltd., Ankara.
- Yakıncı M E. 1992. Thick Film Glass Ceramic Superconductors Fabrication. Phd Thesis. University of Warwick.
- Zhou SA. 1999. Electrodynamics of Solids and Microwave Superconductivity. John Wiley&Sons, Inc.

ÖZGEÇMİŞ

9 Şubat 1986 yılında İstanbul'un Fatih ilçesinde doğdu. İlk ve ortaokulu Uludağ İlköğretim Okulu'nda, lise öğrenimini de Bursa Cumhuriyet Lisesi'nde tamamladı. 2004'te Abant İzzet Baysal Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nü kazandı. 2009 bahar yarıyılında fizik bölüm üçüncüsü olarak mezun oldu. Ekim 2009'da Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Genel Fizik Anabilim Dalı'na Araştırma Görevlisi olarak atandı. Eylül 2010'da Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'nda yüksek lisans öğrenimine başladı. Halen aynı bölümde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.