T.C.

KIRIKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANABİLİM DALI YÜKSEK LİSANS TEZİ

YİTRİYUM (1) BARYUM (2-X) M (X) BAKIR (3) OKSİJEN (7-Y) (M = LİTYUM, SEZYUM VE BOR) SÜPERİLETKEN BİLEŞİĞİNİN BAZI FİZİKSEL VE YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

MEHMET KARTAL

HAZİRAN 2009

Fen Bilimleri Enstitü Müdürünün onayı

18./06./2009

Doç. Dr. Burak BİRGÖREN

Müdür V.

Bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak Fizik Anabilim Dalı standartlarına uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. İhsan ULUER Anabilim Dalı Başkanı

Bu tezi okuduğumuzu ve Yüksek Lisans tezi olarak bütün gerekliliklerini yerine getirdiğini onaylarız.

Prof. Dr. Saffet NEZİR

Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Saffet NEZİR

Doç. Dr. Sedat AĞAN

Yrd. Doç. Dr. Erdem Kamil YILDIRIM

### ÖZET

# YİTRİYUM (1) BARYUM (2-X) M (X) BAKIR (3) OKSİJEN (7-Y) (M = LİTYUM, SEZYUM VE BOR) SÜPERİLETKEN BİLEŞİĞİNİN BAZI FİZİKSEL VE YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

KARTAL, Mehmet Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi Danışman: Prof. Dr. Saffet NEZİR Haziran 2009, 114 Sayfa

Bu çalışmada, YBa<sub>2-x</sub>M<sub>x</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> (M= B, Li, Cs) süperiletken bileşikleri, x=0,005, 0,01 ve 0,1 alınarak klasik katıhal tepkime yöntemine göre üretildi. Bu bileşiklerin bazı fiziksel ve yapısal özellikleri; elektriksel özdirenç, kritik akım yoğunluğu, taramalı elektron mikroskobu, x-ışını toz kırınımı ve EDS ölçümleri ile incelendi.

Elektron mikroskobu çalışmalarına göre bor katkılı numunelerde x=0,1 katkısı için tane boyutlarının x=0,005 ve x=0,01 katkılarına göre çok daha küçük olduğu ve taneler arası boşlukların da önemli ölçüde arttığı gözlendi. Lityum katkılı numunelerin elektron mikroskobu görüntüleri incelendiğinde ise, katkı miktarının artmasıyla tane boyutunun bir miktar küçüldüğü görülmektedir. Sezyum katkılı numunelerde ise katkı miktarın artışı ile, ortalama tane büyüklüklerinde de hissedilir bir değişme gözlenmemiştir.

Yapılan XRD analizine göre bor, lityum ve sezyum katkılı numunelerde 123fazının karakteristik piklerinden olan ve 20=32–34° aralığında gözlenen (013) ve (103) piklerinin konumlarının, katkı miktarının artmasıyla orantılı olarak giderek sola doğru kaydıkları gözlenmiştir. Buna bağlı olarak, numunelerin örgü parametreleri hesaplandı.

25–130 K sıcaklık aralığında yapılan elektriksel özdirenç ölçümlerinde, en yüksek T<sub>c</sub> kritik geçiş sıcaklık değeri 93,5 K ile bor katkılı numunelerde (x=0,005 ve x=0,01) gözlenmiş olup en düşük T<sub>c</sub> değeri ise 65 K ile yine bor katkılı (x=0,1) numunede gözlenmiştir. Lityum ve sezyum katkılı numunelerde de katkı miktarının artmasıyla T<sub>c</sub> kritik geçiş sıcaklığı değerinde düşme gözlendi.

Yapılan kritik akım yoğunluğu ölçümlerinde, en düşük  $J_c$  değeri lityum katkılı (x=0,1) numunede ve en yüksek  $J_c$  değeri de bor (x=0,005) ve sezyum (x=0,01) katkılı numunelerde gözlendi.

Anahtar Kelimeler: Süperiletken, YBCO, Cs Katkısı, Li Katkısı, B Katkısı, Kritik Geçiş Sıcaklığı, Kritik Akım Yoğunluğu, XRD, SEM, EDS.

#### ABSTRACT

# THE INVESTIGATION OF SOME PHYSICAL AND STRUCTURAL PROPERTIES OF YTTRIUM (1) BARIUM (2-X) M (X) COPPER (3) OXYGEN (7-Y) (M = LITHIUM, CESIUM AND BORON) SUPERCONDUCTORS

KARTAL, Mehmet

Kırıkkale University Graduate School of Natural and Applied Sciences Department of Physics, M. Sc. Thesis Supervisor: Prof. Dr. Saffet NEZIR June 2009, 114 Pages

In this study, based on the traditional solid-state reaction method, superconductor samples of  $YBa_{2-x}M_xCu_3O_{7-y}$  (M= B, Li, Cs) were prepared by taking oxidized compound amounts of x=0,005; 0,01 and 0,1. Various physical and structural properties of these compounds were investigated based on the resistivity, critical current density, scanning electron microscope, x-ray powder diffraction, and EDS measurements.

Based on the electron microscope research, for x=0,1 boron doping samples, as compared to x=0,005 and x=0,01 doping amounts, much smaller grains and substantial space increases between grains are observed.

However, when examining electron microscopic images of lithium doping samples, as doping amount increases, some amount of shrinkage in the grain size was observed. Similarly, in cesium doping samples, with increasing doping amount, average grain sizes significantly changed.

Based on the XRD analysis, it was observed that in boron, lithium and cesium doping samples, proportional to increasing additive amounts, the positions of (013) and (103) peaks, which are characteristic peaks of 123-phase and observed in  $2\theta$ =32–34° interval, moved to left hand side. Accordingly, unit-cell parameters were calculated.

During the measurements of electrical resistivity at 25-130 K temperature, while the highest  $T_c$  critical transition temperature was observed at 93,5 K in boron doping (x=0,005 and x=0,01) samples, the lowest  $T_c$  was observed at 65 K in boron doping (x=0,1) samples. In lithium and cesium doping samples, with the increasing doping amount, a decrease in  $T_c$  critical transition temperature was observed.

Based on the critical current density measurements, while the lowest  $J_c$  value was observed in lithium doping (x=0,1) samples, the highest was observed in boron (x=0,005) and cesium doping (x=0,01) samples.

**Key Words:** Superconductor, YBCO, Cs doping, Li doping, B doping, Critical transition temperature, Critical current density, SEM, EDS, XRD.

### TEŞEKKÜR

Lisans ve Yüksek Lisans döneminde danışmalığımı yapan Yüksek Lisans tez çalışmalarım kapsamında çalışmalarımı yönlendiren, araştırmalarımın her aşamasında bilgi, öneri ve yardımlarını esirgemeyerek akademik ortamda olduğu kadar engin fikirleriyle yetişme ve gelişmeme de katkıda bulunan danışman hocam Sayın **Prof. Dr. Saffet NEZİR**'e en içten teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Lisans eğitimim boyunca beni yönlendiren, deneysel çalışmalarımda yanımda olan, fikirlerini benimle paylaşan ve desteğini esirgemeyen Sayın *Yrd. Doç. Dr. Mustafa YILMAZLAR* ve Sayın *Yrd. Doç. Dr. H. Ali ÇETİNKARA*'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarımın deneysel aşamasında bana üniversitelerinin kapılarını sonuna kadar açan, bölümün tüm imkânlarından yararlanmamı sağlayan ve bana sabırla yardımcı olan Abant İzzet Baysal Üniversitesi öğretim üyesi Sayın *Doç. Dr. Cabir TERZİOĞLU*'na ve Sayın *Arş. Gör. Mustafa AKDOĞAN*'a ayrıca yardımlarından ötürü Kastamonu Üniversitesi öğretim üyesi Sayın *Yrd. Doç. Dr. Özgür ÖZTÜRK*'e teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Çalışmalarım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen benim başarılı olmamda büyük emekleri olan başta ablam *Gülay KARTAL* olmak üzere tüm aileme teşekkür etmeyi borç bilirim. Ayrıca, yüksek lisans çalışmam sırasında bana moral ve motivasyon veren, çalışmamı hızlandıran, yardımlarını esirgemeyen Sayın *Arş. Gör. Mustafa Burak TÜRKÖZ*'e teşekkür ederim.

# İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	V
İÇİNDEKİLER	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	X
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	XV
1. GİRİŞ	1
1.1. Kaynak Özetleri	2
1.2. Çalışmanın Amacı	5
1.3. Süperiletkenliğin Keşfi	5
1.4. Tarihsel Gelişme	7
1.5. Süperiletkenlerin Bazı Temel Özellikleri	12
1.5.1. Sıfır Direnç ve Geçiş Sıcaklığı	13
1.5.2. Kritik Manyetik Alan (H <sub>c</sub> )	14
1.5.3. Kritik Akım Yoğunluğu (J <sub>c</sub> )	17
1.5.4. Meissner Etkisi	
1.6. İki – Akışkan Modeli	21
1.7. London Denklemleri	
1.8. Ginzburg – Landau Teorisi	
1.9. I. Tip ve II. Tip Süperiletkenler	

1.10. Süperiletkenliğin Mikroskobik Modeli	
1.11. Yüksek Sıcaklık Süperiletkenleri	
1.12. Yüksek Sıcaklık Süperiletkenlerinin Yapısal Özellikleri	
1.13. YBCO'nun Kristal Yapısı	
1.14. Yitriyum Bulunduran Süperiletken Bileşikler	
1.15. YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7</sub> Bileşiğinin Faz Diyagramı	40
1.16. YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7</sub> Bileşiğinin Kristal Yapısı	
2. MATERYAL VE YÖNTEM	44
2.1. Giriş	44
2.2. Deneysel Çalışmalar	
2.2.1. YBa <sub>2-x</sub> M <sub>x</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-y</sub> (M= Li, Cs, B) Bileşiğinin Hazırlanması	
2.2.2. Presleme İşlemi	
2.2.3. Tavlama İşlemi	
2.2.4. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) Çalışmaları	55
2.2.5. X-Işını Toz Kırınımı Çalışmaları	
2.2.6. Elektriksel Özdirenç Ölçümleri	57
2.2.7. Kritik Akım Yoğunluğu Ölçümleri	59
2.2.8. EDS (Energy Dispersive Spectrometry) İle İnceleme	60
3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	
3.1. Giriş	
3.2. Elektriksel Özdirenç Ölçümleri	
3.3. Kritik Akım Yoğunluğu Ölçümleri	69
3.4. XRD Ölçümleri	75
3.5. Örgü Parametreleri	
3.6. SEM İle İnceleme	

3.7. EDS Ölçümleri	
4. SONUÇ	
KAYNAKLAR	
EK (YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>6,8</sub> bileşiğinin XRD verileri)	113

# ÇİZELGELER DİZİNİ

### ÇİZELGE

1.1.	Bazı yüksek sıcaklık süperiletkenlerinin geçiş sıcaklıkları, kristal yapıları, birim
	hücredeki CuO <sub>2</sub> Sayıları (n) ve örgü parametreleri 16
1.2.	Yitriyum bulunduran bazı süperiletken bileşikler
1.3.	Oksijen miktarı ve kritik sıcaklıklar arasındaki ilişki 42
2.1.	YBa <sub>2-x</sub> M <sub>x</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-y</sub> (M=Li, Cs, B) bileşiğini hazırlamak için kullanılan bileşiklerin
	saflık dereceleri ve molekül ağırlıkları
2.2.	5 gr'lık YBa <sub>2-x</sub> M <sub>x</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-y</sub> (M= Li, Cs, B) bileşiklerini üretmek için kullanılan
	başlangıç karışım miktarları

## ŞEKİLLER DİZİNİ

## ŞEKİL

1.1. Civa'da kritik sıcaklık ile direncin değişimi
1.2. Çok iyi iletken olan gümüş ile süperiletkenlik gösteren kalayın özdirencinin,
sıcaklıkla değişimi (Ku, 1987)7
1.3. Bilinen süperiletken elementler
1.4. Süperiletkenlerin keşif tarihleri ve kritik geçiş sıcaklıkları, düz çizgiler I. tip
süperiletkenleri, kesikli çizgiler ise II. tip süperiletkenleri temsil etmektedir 12
1.5. Sıcaklık ile kritik manyetik alanın (a) I. tip süperiletkenlerde ve (b) II. tip
süperiletkenlerdeki değişimi15
1.6. Niobiyum – Titanyum ticari süperiletken alaşımının $H_c$ , $J_c$ ve $T_c$ faz diyagramı
1.7. Meissner etkisinin şematik gösterimi
1.8. Süperiletkenlik elektronlarının sıcaklıkla değişim grafiği (V. V. Schmidt's) 21
1.9. Uygulanan manyetik alanın bir süperiletken içerisine girişi
1.10. I. ve II. tip süperiletkenlerin manyetik alan içerisindeki davranışları
1.11. Süperiletken içersindeki akı tüpleri ve oluşan akı girdapları
1.12. Negatif yüklü bir atom, süperiletken kafesindeki pozitif yüklenmiş iki iyon
arasından, geçerken, iyonlar içe doğru çekilir. Kafes yapısındaki bu bozunma,
bu bölgede pozitif yüklerin artmasına ve bu bölgenin negatif yüklü elektronlar
için bir çekim uygulamasına sebep olur

1.13. YBCO'nun kristal yapısı. (a) Ortorombik, (b) Tetragonal faz
1.14. $YBa_2Cu_3O_x$ bileşiğinde, oksijen miktarı x'in fonksiyonu olarak
süperiletkenlik kritik sıcaklığının değişimi
1.15. Y-Ba-Cu-O Sisteminin ikili faz diyagramı
2.1. Protherm Alser marka programlanabilir firin
2.2. Kalsinasyon işlem süreci
2.3. Yaklaşık 4 cm uzunluğunda, 4 mm genişliğinde, 2 mm derinliğinde olan çelik
kalıp
2.4. TÜMAS marka, maksimum 40 MPa'lık hidrolik pres
2.5. Preslenmiş numuneler
2.6. Sinterleme işlemi için kullanılan Protherm marka silindirik fırın
2.7. JEOL JSM-6390L model taramalı elektron mikroskobu
2.8. Rigaku Multiflex model XRD cihazı
2.9. Standart dört nokta yöntemine göre (a) numunelere yapılan kontaklar ve (b)
parametrelerin şematik gösterimi
2.10. Özdirenç ölçümlerinin yapıldığı Cryogenic marka sıvı helyum kriyostat
sisteminin fotoğrafi
2.11. Kritik akım ölçümlerinde kullanılan devrenin şeması
2.12. EDS2006 Model 550i IXRF System isimli EDS cihazı
3.1. $YBa_{2-x}B_xCu_3O_{7-y}$ (x = 0,005, 0,01, 0,1) numunelerinin normalize edilmiş
özdirenç-sıcaklık değişim eğrileri63
3.2. $YBa_{2-x}Li_xCu_3O_{7-y}$ (x = 0,005, 0,01, 0,1) numunelerinin özdirençlerinin sıcaklıkla
değişim eğrileri64
3.3. $YBa_{2-x}Cs_xCu_3O_{7-y}$ (x = 0,005, 0,01, 0,1) numunelerinin özdirençlerinin sıcaklıkla
değişim eğrileri

3.4. x=0,005 Cs katkılı YBa <sub>2-x</sub> Cs <sub>x</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-y</sub> numunesinin ısıtma ve soğutma sırasında
özdirenç değişim eğrileri
3.5. x=0,005 bor, lityum ve sezyum katkısı için özdirencin sıcaklıkla değişim eğrileri
3.6. x=0,01 bor, lityum ve sezyum katkısı için özdirencin sıcaklıkla değişim eğrileri
3.7. x=0,1 bor, lityum ve sezyum katkıları için normalize edilmiş özdirencin
sıcaklıkla değişim eğrileri
3.8. $YBa_{2-x}B_xCu_3O_{7-y}$ (x=0,005 ve x=0,01) numunelerinin kritik akım yoğunluğu
değişim eğrileri
3.9. YBa <sub>2-x</sub> Li <sub>x</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-y</sub> (x=0,005, 0,01, 0,1) numunelerinin kritik akım yoğunluğu
değişim eğrileri
3.10. YBa <sub>2-x</sub> Li <sub>x</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-y</sub> (x=0,005, 0,01, 0,1) numunelerinin kritik akım yoğunluğu
değişim eğrileri
3.11. YBa <sub>1,995</sub> M <sub>0,005</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-y</sub> (M=B, Li, Cs) numunelerinin kritik akım yoğunluğu
değişim eğrileri
3.12. YBa <sub>1,99</sub> M <sub>0,01</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-y</sub> (M=B, Li, Cs) numunelerinin kritik akım yoğunluğu
değişim eğrileri
3.13. YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-y</sub> bileşiğinin (a) ortorombik, (b) tetragonal yapıdaki x-ışını toz
kırınım desenleri
3.14. Bor katkılı (x=0, 0,005, 0,01, 0,1) YBa <sub>2-x</sub> B <sub>x</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-y</sub> numunelerinin x-ışını toz
kırınım desenleri
3.15. Bor katkılı (x=0; 0,005; 0,01; 0,1) YBa <sub>2-x</sub> $B_xCu_3O_{7-y}$ numunelerinin 32–34°
aralığındaki x-ışını kırınım desenleri

3.16. Lityum katkılı (x=0, 0,005, 0,1) YBa <sub>2-x</sub> Li <sub>x</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-y</sub> numunelerinin x-ışını toz
kırınım desenleri
3.17. Lityum katkılı (x=0, 0,005, 0,1) YBa <sub>2-x</sub> Li <sub>x</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-y</sub> numunelerinin 32-34°
aralığındaki x-ışını toz kırınım desenleri
3.18. Sezyum katkılı (x=0, 0,005, 0,01, 0,1) YBa <sub>2-x</sub> Cs <sub>x</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-y</sub> numunelerinin x-ışını
toz kırınım desenleri
3.19. Sezyum katkılı (x=0, 0,005, 0,01, 0,1) YBa <sub>2-x</sub> Cs <sub>x</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-y</sub> numunelerinin 32–34°
aralığındaki x-ışını toz kırınım desenleri
3.20. <i>a</i> , <i>b</i> ve <i>c</i> -örgü parametrelerinin bor katkı miktarına göre değişimi
3.21. <i>a</i> , <i>b</i> ve <i>c</i> -örgü parametrelerinin lityum katkı miktarına göre değişimi
3.22. <i>a</i> , <i>b</i> ve <i>c</i> -örgü parametrelerinin sezyum katkı miktarına göre değişimi
3.23. Bor Katkı miktarı x=0,005 olan YBa <sub>2-x</sub> $B_xCu_3O_{7-y}$ bileşiğinin (a) 1000 kez ve (b)
5000 kez büyütülmüş SEM görüntüsü
3.24. Bor Katkı miktarı x=0,01 olan YBa <sub>2-x</sub> B <sub>x</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-y</sub> bileşiğinin (a) 1000 kez ve (b)
5000 kez büyütülmüş SEM görüntüsü90
3.25. Bor katkı miktarı x=0,1 olan YBa <sub>2-x</sub> B <sub>x</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-y</sub> bileşiğinin (a) 1000 kez ve (b)
5000 kez büyütülmüş SEM görüntüsü91
3.26. Lityum katkı miktarı x=0,005 olan YBa <sub>2-x</sub> Li <sub>x</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-y</sub> bileşiğinin (a) 1000 kez
ve (b) 5000 kez büyütülmüş SEM görüntüsü
3.27. Lityum katkı miktarı x=0,01 olan YBa <sub>2-x</sub> Li <sub>x</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-y</sub> bileşiğinin (a) 1000 kez ve
(b) 5000 kez büyütülmüş SEM görüntüsü94
3.28 Lityum katkı miktarı x=0,1 olan YBa <sub>2-x</sub> Li <sub>x</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-y</sub> bileşiğinin (a) 1000 kez ve
(b) 5000 kez büyütülmüş SEM görüntüsü95
3.29. Sezyum katkı miktarı x=0,005 olan YBa <sub>2-x</sub> Cs <sub>x</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-y</sub> bileşiğinin (a) 1000 kez
ve (b) 5000 kez büyütülmüş SEM görüntüsü

3.30.	Sezyum katkı miktarı x=0,01 olan YBa <sub>2-x</sub> Cs <sub>x</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-y</sub> bileşiğinin (a) 1000 kez ve
	(b) 5000 kez büyütülmüş SEM görüntüsü
3.31.	Sezyum katkı miktarı x=0,1 olan YBa <sub>2-x</sub> Cs <sub>x</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-y</sub> bileşiğinin (a) 1000 kez ve
	(b) 5000 kez büyütülmüş SEM görüntüsü
3.32.	Katkısız YBCO bileşiğine ait EDS grafiği 100
3.33.	$YBa_{2-x}B_xCu_3O_{7-y}$ bileşiğinin (a) x=0,005, (b) x=0,01 ve (c) x=0,1 katkıları için
	EDS analizleri
3.34.	$YBa_{2-x}Cs_xCu_3O_{7-y}$ bileşiğinin (a) x=0,005, (b) x=0,01 ve (c) x=0,1 katkıları için
	EDS analizleri

### SİMGELER DİZİNİ

A	Yüzey alanı
a <sub>0</sub>	Abrikosov örgüsü
a, b, c	Birim hücre örgü parametreleri
h, k, l	Miller indisleri
d	Düzlemler arası uzaklık
e	Elektronun yükü
E	Elektrik alan
Eg	Yasak enerji aralığı
h	Planck sabiti
Н	Manyetik alan
H <sub>c</sub>	Kritik manyetik alan
H <sub>c1</sub>	Alt kritik manyetik alan
H <sub>c2</sub>	Üst kritik manyetik alan
Ι	Akım
I <sub>c</sub>	Kritik akım
J	Akım yoğunluğu
J <sub>c</sub>	Kritik akım yoğunluğu
k <sub>b</sub>	Boltzman sabiti
K	Ginzburg - Landau parametresi
L	Sıvı faz

l	Uzunluk
m	Kütle
М	Mıknatıslanma
n	Toplam elektron yoğunluğu
n <sub>s</sub>	Süperelektronların yoğunluğu
n <sub>n</sub>	Normal elektron yoğunluğu
$\mu_0$	Mobilite
ξ	Eşuyum uzunluğu
$\lambda_{_L}$	London nüfuz derinliği
ρ	Elektriksel özdirenç
$\Phi_{_0}$	Kuantumlanmış akı miktarı
Т	Mutlak sıcaklık
T <sub>c</sub>	Kritik geçiş sıcaklığı
x	Oksijen konsantrasyonu
V	Gerilim

### KISALTMALAR DİZİNİ

EDS	Energy Dispersive Spectrometry
SEM	Scanning Electron Microscope
QMG	Quench – Melt – Growth
YBCO	YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-y</sub>
YSS	Yüksek Sıcaklık Süperiletkenleri

### 1. GİRİŞ

Bir katının elektriksel özdirencine birçok etkenin katkısı vardır. Elektronlar, kusursuz bir örgüye kıyasla, bir kristalde bulunan yapısal kusur veya kirlilik değişimlerinden dolayı saçılırlar. Ayrıca, normal modlardaki örgü iyonlarının katıda hareket eden ses dalgalarına benzer bir olayı meydana getiren titreşimleri vardır. Bu dalgalara *fonon* diyoruz. Sıcaklık arttıkça örgüde daha çok fonon oluşmaktadır. Bunun sonucunda da, iletim elektronlarını saçan ve daha fazla dirence sebep olan bir elektron - fonon etkileşmesi oluşur. Bu yüzden, sıcaklık azaldıkça katının elektriksel direnci azalmalıdır. Ancak, kristal kusurlarından dolayı mutlak sıfır civarında bile artık bir direnç beklenir. Bu nedenle, bazı katıların elektriksel direncinin yeterince düşük sıcaklıklarda tamamen yok olması, olağanüstü gibi görünmektedir. Bu noktada klasik fizik, oluşan bu davranış ve özelliklerin açıklanmasında yeterli olamamış, bu yüzden; kuantum fiziğinden yararlanılmıştır. Ancak bu açıklamalardan bazıları teoriden öteye geçememiştir.

Bir iletkendeki elektrik akımının şiddeti, uygulanan potansiyel farkına çizgisel olarak bağlıdır. Bu durum "Ohm Kanunu" ile açıklanır ve çizgisellik,  $10^7 \text{ A/cm}^2$  gibi çok yüksek akım yoğunluklarında da gözükmektedir<sup>(1)</sup>.

Elektriksel direncin bir diğer kaynağı da ısıdır. Bir metal bir noktadan ısıtılırsa, serbest elektronlar, ısı enerjisini sıcak bölümden soğuk bölüme taşımada önemli rol oynarlar. Metal kristallerinin sıcaklıkları artırılırsa elektriksel dirençleri de artar. Çok düşük olmayan sıcaklıklarda elektriksel iletkenlik sıcaklıkla orantılı olarak yükselir. Metaller eridiklerinde, dirençleri genellikle ortalama iki kat yükselir<sup>(2)</sup>.

1

Elektriksel olarak en önemli malzemelerden birisi süperiletkenlerdir. Süperiletkenler; sıcaklıkları belli bir seviyeye düşürüldüğünde elektriksel dirençleri gözlenemeyecek kadar (yaklaşık sıfır) düşük maddelerdir. Süperiletken maddelerden yapılan **SQUID** adı verilen cihazlarla (~10<sup>-32</sup> J'lük bir enerji ayırt edilmesi yapılabilmektedir ki bu da Planck sabiti mertebesine yakındır.) da dirençleri ölçülememiştir. Bu durum, elektrik akımının sıradan iletkenlerde dirençten doğan ve ısı olarak yayılan enerji kaybını engelleme olanağı verir.

1911 yılında ilk keşfedildiğinden beri birbirinden farklı yüzlerce malzemede süperiletkenlik gözlenmiştir ve her geçen gün bu maddelere bir yenisi daha eklenmektedir. Yaklaşık 100 yıllık çabaya rağmen bu malzemelerin kritik geçiş sıcaklıkları, (süperiletkenliğin ortaya çıktığı) oda sıcaklığına yaklaşamamıştır. Böyle bir süperiletken madde bulunduğunda, öncelikle, insanlık tarihinin en önemli enerji tasarruf imkânı kendiliğinden ortaya çıkacaktır.

### 1.1. Kaynak Özetleri

Levy<sup>(1)</sup> tarafından yazılan 1972 yılı basımı bu kitapta katıhal fiziğinin temelleri anlatılmakta olup, son bölümde süperiletkenlik başlığı altında süperiletkenliğin doğası, yapısı, uygulaması ve tarihçesi akıcı bir dille anlatılmaktadır.

Friedel ve Guinier<sup>(2)</sup> tarafından 1963 yılında kaleme alınan bu eserde fiziğin temellerini teşkil eden katıhal fiziğine ve metallerde iletim konusuna değinilmiş olup, süperiletkenlerde iletimin oluşması ve süperiletkenliğin tarihi üzerine değinilmiştir.

Onnes<sup>(3)</sup> tarafından 1911'de süperiletkenliğin keşfedilmesiyle ilgili yazılan ilk makale olup süperiletkenliğin keşfi ve oluşumu hakkında detaylı bilgi veren ilk kaynaktır.

Avcı<sup>(4)</sup> tarafından 2002 yılında İzmir Dokuz Eylül Üniversitesi'nce yüksek lisans tezi olarak kabul gören ve yüksek sıcaklık süperiletkenlerinin özelliklerini, YBCO ince filmlerin hazırlanmasını ve Josephson kavşaklarının elde ediliş tekniğini anlatan bir kaynaktır.

Chu ve arkadaşları<sup>(5)</sup> tarafından 1998 yılında kaleme alınan ve Physical Review Letters'da yayınlanan 114 K'de Bi-Al-Ca-Sr-Cu-O bileşiğinin süperiletkenliğini araştıran, aynı zamanda süperiletkenliğin oluşumu ile ilgili konulara da yer veren bir makaledir.

Serway<sup>(6)</sup> tarafından 3 cilt olarak çıkarılan Serway Physics isimli kitabın 3.cildinde süperiletkenliğin doğası, oluşumu, temel esasları, teorileri, bulguları, uygulama alanları ve gelişimi üzerine açıklayıcı bilgilere yer veren, okuma parçaları ile de konu bütünlüğünü destekleyen eşsiz bir kaynaktır.

Meissner ve Ochsenfeld<sup>(7)</sup> tarafından 1933'de kaleme alınan ve "Meissner Etkisi" olarak bilinen, süperiletkenliğin yeterince düşük sıcaklıklarda bir manyetik alan altında diamanyetik bir malzeme gibi davranmasını ve etrafındaki manyetik alanı dışlamasını konu alan eser, bu alanda yazılan ilk makale olma özelliğine sahiptir.

Bardeen, Cooper ve Schrieffer<sup>(8)</sup> tarafından ortaya atılan "*BCS* Teorisi" süperiletkenliğin temelini teşkil eden ve I. tip süperiletkenler için destek gören önemli bir teoridir. 1957 yılında Physical Review Letters'da yayınlanan ve *BCS* teorisi üzerine yazılı ilk makale olma özelliğini taşımaktadır.

Josephson<sup>(9)</sup> tarafından bulunan iki süperiletken arasına yerleştirilmiş yeterince ince bir yalıtkandan süperelektronların geçişini anlatan ve 1962 yılında Physical Review Letters'da yayınlanan bu alandaki ilk makale olma özelliğine sahiptir.

<u>http://www.superconductors.org</u> internet adresinde<sup>(10)</sup> süperiletkenlikle ilgili teorik bilgilerin yanı sıra en son haberler, süperiletken olduğu bulunan element ve bileşikler ve bunların kritik geçiş sıcaklıkları ile bilinen diğer süperiletkenlere ait özelliklere yer verilemektedir.

Bednorz ve Müller<sup>(11)</sup> 1986 yılında lantanyum, baryum ve bakırın bir oksidinde 30 K'nin üzerinde süperiletkenliğin varlığını keşfettiler ve böylece, Yüksek Sıcaklık Süperiletkenliği fikri doğdu. 1986 yılında Z. Physics'de yayınlanan bu kaynak, bu alandaki ilk makaledir.

Akimitsu<sup>(12)</sup> tarafından 2001 yılında MgB<sub>2</sub> alaşımının kritik geçiş sıcaklığının yaklaşık 40 K'de süperiletken olduğu açıklanmıştır. Bu kaynak 2001 yılında Physical Review Letters'da yayınlanan, bu alandaki ilk makaledir.

Kışçam<sup>(13)</sup> tarafından yazılan ve 2005 yılında İzmir Dokuz Eylül Üniversitesi'nce yüksek lisans tezi olarak kabul gören bu çalışmada  $Bi_{1,75-x}Pb_{0,25}Sb_xSr_2Ca_2Cu_3O_y$ sisteminde x katkı oranı (0,00, 0,05, 0,10, 0,15, 0,20) alınarak katkı oranının Onset sıcaklığına, süperiletkenlik ve yapısal özelliklerine etkisi incelenmiştir.

Ginzburg ve Andryushin<sup>(14)</sup> tarafından 2007 yılında yayımlanan "Superconductivity" isimli kitapta daha önceki serinin devamı niteliğinde olup yeniden düzenlenmiştir. Kitapta süperiletkenliğin doğasından başlayarak bugün (2007) gelinen noktaya kadar en ince ayrıntılarla işlenmiş temel prensiplere ve teorilere yer verilmiştir.

Yakıncı<sup>(15)</sup> tarafından yazılan ve 1992 yılında University of Warwick tarafından yüksek lisans tezi olarak kabul edilen bu çalışmada kalın cam filmlerin yapımı ve seramik süperiletkenler hakkında ayrıntı bilgiler yer almaktadır.

#### 1.2. Çalışmanın Amacı

Bu çalışmada, klasik katıhal tepkime yöntemi ile hazırlanan B, Cs ve Li katkılı YBa<sub>2-x</sub>B<sub>x</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub>, YBa<sub>2-x</sub>Cs<sub>x</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> ve YBa<sub>2-x</sub>Li<sub>x</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> süperiletken bileşiklerinin, x-ışını kırınım desenleri, SEM ve EDS analizleri ile elektriksel özdirenç ve kritik akım yoğunluğu ölçümleri yardımıyla katkı miktarının numunenin yapısal ve elektriksel özelliklerine etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır.

### 1.3. Süperiletkenliğin Keşfi

Düşük sıcaklık fiziğinin tarihi, 1908 yılında Hollandalı fizikçi H. Kamerlingh Onnes'in kaynama sıcaklığı 4,2 K ( -268,8°C ) olan helyumu sıvılaştırması ile başlamıştır. O zamana kadar oksijen, azot ve hidrojen gazları sıvılaştırılmış fakat helyum henüz sıvılaştırılamamış son doğal gaz olarak kalmıştı. Temmuz 1908'de Onnes, çalışmaları sonucunda elde ettiği 60 cm<sup>3</sup>'lük sıvı helyumun yoğunluğunun suya göre çok daha düşük olduğunu yani, mutlak sıfır civarında, farklı bir fiziksel olayın ortaya çıktığını fark etti. Bundan sonra incelemelerinin yönünü değiştirerek, düşük sıcaklıklarda malzemelerin sistematik davranışı üzerine yoğunlaştı. O sıralarda bir grup araştırmacı yeni keşfedilmiş sıvı helyumu kullanarak oda sıcaklığında (~300 K) mükemmel iletkenlik gösteren bakır (Cu), altın (Au) ve platinyumun (Pt) davranışını araştırmaya başladılar. Son derece düşük sıcaklıklarda bu metallerin direncinin belli bir noktada sabit kaldığını gözlemlediler. Bu davranışı da malzemedeki safsızlıklara bağladıkları için Onnes, saf olarak bulunması kolay olan civayı (Hg) deneylerinde kullanmaya karar verdi<sup>(3)</sup>.

1911 yılında H. K. Onnes ve yardımcısı Şekil 1.1'de görüldüğü gibi sıcaklığa bağlı olarak civa direncinin beklenen bir şekilde azaldığını, ancak 4,2 K'de  $3 \times 10^{-6} \Omega$  gibi çok küçük bir değerin altına düştüğünü ve bu düşüşün %1 K'lik bir sıcaklık aralığında olduğunu gözlemledi. Bu olay "süperiletkenlik durumu" olarak adlandırıldı<sup>(4)</sup>.



Şekil 1.1 Civa'da kritik sıcaklık ile direncin değişimi<sup>(5)</sup>

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<sup>(6)</sup>.



Şekil 1.2 Çok iyi iletken olan gümüş ile süperiletkenlik gösteren kalayın özdirencinin, sıcaklıkla değişimi (Ku, 1987)

### 1.4. Tarihsel Gelişme

Onnes'in keşfini izleyen yıllarda, pek çok metalin,  $T_c$  kritik geçiş sıcaklığı olarak adlandırılan bir sıcaklığın altında sıfir dirence sahip oldukları bulunmuştur.

Süperiletkenlerin manyetik özelliklerinin anlaşılması, elektriksel özelliklerinin anlaşılması kadar güç ve ilgi çekicidir. W. Hans Meissner ve Robert Ochsenfeld<sup>(7)</sup> 1933 yılında süperiletkenlerin manyetik özelliklerini incelediler ve manyetik alanda soğutulan bir süperiletkenin kritik sıcaklık altına inildiğinde, manyetik akıyı dışladığını buldular<sup>(7)</sup>.

Bu araştırmacılar ayrıca bu malzemelerin, kritik B<sub>c</sub>(T) manyetik alanlarından daha büyük manyetik alanlarda süperiletkenlik özelliklerini kaybettiğini gözlediler. Bu etki; "Meissner Etkisi" olarak adlandırılmaktadır. 1945 yılında bir Rus fizikçi olan V. Arkadiev ilk olarak, Meissner etkisini kullanarak küçük bir mıknatısın süperiletken tarafından kaldırıldığını gözlemiştir.

Süperiletkenlikle ilgili sezgiye dayanan (phenomenological) bir teori, Frity ve Heine London tarafından 1935 yılında gerçekleştirilmiştir. Ancak süperiletkenliğin asıl doğası ve kökeni; John Bardeen, Leon N. Cooper ve J. Robert Schrieffer tarafından ilk defa 1957 de açıklanmıştır<sup>(8)</sup>. *BCS* teorisi olarak bilinen bu teorinin ana teması; iki elektron arasında "Cooper Çiftleri" olarak bilinen bağlı bir hâlin oluşmasıdır.

1972'de Nobel ödülü kazandıran *BCS* teorisi; matematiksel olarak karmaşıktır ve süperiletkenliği, elementler ve basit alaşımlar için mutlak sıfıra yakın sıcaklıklarda açıklar. Yani daha yüksek sıcaklıklarda ve farklı süperiletken sistemler için, süperiletkenliğin nasıl oluştuğunu açıklamada yetersizdir.

Brian D. Josephson<sup>(9)</sup> 1962 yılında, 2 mm kalınlığında yalıtkan bir engel ile ayrılmış iki süperiletken arasında Cooper çiftleri tarafından taşınan tünelleme akımının oluşacağını öngörmüştür<sup>(9)</sup>. 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 dedekte edebilen bir alet olan SQUID gibi elektronik aletlere uygulanabilmiştir. Bilinen elementlerin pek çoğu süperiletkenlik özellikleri açısından incelenmiş ve Şekil 1.3'de görüldüğü gibi bunların yarısı civarında süperiletkenlik gözlenmiştir. Bunlardan C, Nb, Tc ve V hariç hepsi I. tip süperiletkenlik özelliği göstermektedir.

1		]	в	ilin	en S	Süpe	erile	tke	n El	em	entl	сг						0 2
2	а 3 Li	IIA 4 Be	e Hava Basıncı Altında B C N O									9 F	10 Ne					
3	11 Na	12 <b>Mg</b>	ШВ	TUK IVB	VB	asınç YIB	VIIB	.00a	— VII -		IB	IIВ	13 <b>Al</b>	14 Si	15 P	16 S	17 CI	18 <b>Ar</b>
4	19 <b>K</b>	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 <b>Y</b>	24 Cr	25 <b>Mn</b>	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 <b>Zn</b>	31 <b>Ga</b>	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 <b>Y</b>	40 Zr	41 Nb	42 <b>Mo</b>	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 <b>Pd</b>	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 <b>Te</b>	53 	<sup>54</sup> Xe
6	55 Cs	56 <b>Ba</b>	57 *La	72 Hf	73 <b>Ta</b>	74 ₩	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 <b>TI</b>	82 Pb	83 Bi	84 <b>Po</b>	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	89 +Ac	104 Rf	105 <b>Ha</b>	106 <b>106</b>	107 107	108 108	109 109	110 <b>11</b> 0	111 111	112 112						·
* Lantanitler 58 59 60 61 62 63 64 65 66 67 68 69 7 Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm								70 Yb	71 Lu									
+ Aktinitle			ær	90 Th	91 <b>Pa</b>	92 U	93 <b>Np</b>	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 <b>Bk</b>	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 <b>Md</b>	102 <b>No</b>	103 Lr	

Şekil 1.3 Bilinen süperiletken elementler<sup>(10)</sup>

1980'ler süperiletkenlik alanındaki buluşların en parlak dönemi oldu. 1964'de, Stanford Üniversitesi'nden Bill Little'ın organik (karbon - tabanlı) süperiletkenlerin olasılığını önermesinden sonra, bu teorik süperiletkenlerin ilki 1980'de, Kopenhag Üniversitesi'nden Danimarkalı araştırmacı Klaus Beechaard ve üç Fransız tarafından başarılı bir şekilde sentezlendi. 1986 yılı süperiletkenler için bir dönüm noktası olmuştur. IBM Laboratuarlarında J. George Bednorz ve Karl Alex Müller<sup>(11)</sup>; lantanyum, baryum ve bakırın bir oksidinde 30 K'nin üzerinde süperiletkenliğin varlığını haber verdiler. Böylece ilk seramik (metal olmayan, oksit bir malzeme) süperiletken malzeme yapılmıştır. Bu çalışmadan sonra süperiletkenlik için ilgi, seramik malzemelere kaymıştır.

Aynı yıllarda bir başka bir grup (Chu ve arkadaşları - 1987), kritik sıcaklık değerini malzeme üzerine uyguladıkları mekanik basınç (10000 Atm civarında) ile 52,5 K değerine çıkarmayı başarmışlardır. Daha sonra bu grup basınç uygulamak yerine kristal içine farklı atomlar koyarak yeni bileşikler sentezlemeye başlamışlardır<sup>(6)</sup>. Bu çalışmalarının birinde 1987 yılında lantan yerine yitriyum kullanarak Y-Ba-Cu-O bileşiğini sentezlemişler ve 92 K'lik kritik sıcaklık değerine ulaşmayı başarmışlardır. Bu malzemenin keşfinin bir başka önemi, kritik sıcaklık değerine ulaşmak için sıvı helyum (4 K) yerine sıvı azotun (77 K) kullanılmasına imkân vermiş olmasıdır. Sıvı azotun kullanım maliyetinin daha düşük olması nedeni ile süperiletken malzemelerin endüstride kullanımı da önemli miktarda artmıştır. Böylece, yeni bir dönem olan "Yüksek Sıcaklık Süperiletkenliği" ne geçilmiştir. Bu çalışmaları ile J. G. Bednorz ve K. A. Müller, 1987 yılında Nobel fizik ödülünü almışlardır.

Bu çalışma ile birlikte dünyanın birçok yerinde bilim adamları seramik malzemeler üzerine çalışmaya başlamışlar ve yapılan çalışmalar sonucunda sırası ile  $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{8+x}$  (BSCCO) ile 110 K,  $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$  (TBCCO) ile 125 K, HgBa\_2Ca\_2Cu\_3O\_{8+x} ile 138 K kritik geçiş sıcaklıklarına ulaşmışlardır. Bu arada 1979 yılından 2001 yılına kadar geçen süre zarfında saf metal ve metal alaşımlar üzerinde önemli bir adım atılamamıştır. Bunun nedeni ise; özellikle 1986 yılından itibaren oksit bazlı yüksek sıcaklık süperiletkenlerin keşfi ile çalışmaların bu sistemler üzerinde yoğunlaşması olarak gösterilmektedir.

2001 yılında ise; Prof. J. Akimitsu<sup>(12)</sup> tarafından MgB<sub>2</sub> alaşımının T<sub>c</sub>  $\approx 40$ K'de süperiletken olduğunun açıklanması ile birlikte bilim dünyasında ilgi tekrar metal alaşımlar, özellikle de bor alaşımları üzerine yönelmiştir.

MgB<sub>2</sub> bileşiğinin süperiletkenlik özelliğinin keşfinden bugüne kadar yapılan teorik ve deneysel çalışmalar BeB<sub>2</sub>, CaB<sub>2</sub> gibi izoelektronik sistemlerin, geçiş metali diborürlerinin, Mg<sub>1-x</sub>Li<sub>x</sub>B<sub>2</sub>, Mg<sub>1-x</sub>Na<sub>x</sub>B<sub>2</sub>, Mg<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>B<sub>2</sub> gibi deşik (hole) katkılanmış sistemlerin ve AgB<sub>2</sub>, AuB<sub>2</sub> şeklindeki soy metal diborürlerinin de MgB<sub>2</sub>'deki gibi yüksek T<sub>c</sub> değerlerine sahip olup olmadıkları yönünde olmuştur. Sonuçlar, MgB<sub>2</sub>'nin bor alaşımları içerisinde en yüksek kritik sıcaklık değeri ile tek olduğunu göstermektedir.

Şekil 1.4'de tarihsel gelişim sürecinde bazı element ve bileşiklerin kritik geçiş sıcaklıkları gösterilmiştir.



Şekil 1.4 Süperiletkenlerin keşif tarihleri ve kritik geçiş sıcaklıkları, düz çizgiler I. tip süperiletkenleri, kesikli çizgiler ise II. tip süperiletkenleri temsil etmektedir<sup>(13)</sup>

### 1.5. Süperiletkenlerin Bazı Temel Özellikleri

Süperiletkenlerin iki belirleyici özelliği vardır:

1- Madde içerisindeki elektrik akımı, madde yapısını oluşturan iyon örgüleriyle çarpışması sonucu engellenir. Bu olay, maddenin elektrik akımına karşı gösterdiği direnci oluşturur. Süperiletken bir maddede ise, bu iyon örgüsü, elektrik akımını engellemek yerine, ona destek olur. Bu sayede direnç, sıfıra iner.

2- Süperiletkenler; yakınlarında bulunan bir manyetik alanı dışlarlar. Yani; bir mıknatıs, kritik sıcaklığın altındaki bir süperiletkeni, sanki karşısında ters kutuplu bir mıknatıs varmış gibi iter.

Günümüzde 7500'den fazla süperiletken malzeme bilinmektedir<sup>(14)</sup> ve bu sayı her geçen gün artmaktadır. Genellikle, elementlerden daha çok alaşım ve bileşik süperiletkenler vardır. Bugüne kadar bilinen en yüksek kritik sıcaklık 9,26 K ile niobiyum elementi ve en düşük kritik sıcaklık 0,000325 K ile rodyum (Rh) elementidir.

### 1.5.1. 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<sup>(15)</sup>. Süperiletkenler soğutulduklarında elektriksel dirençleri metallerinkine benzer şekilde azalır. Sıcaklık belli bir kritik değerin altına düşürüldüğünde, elektriksel direncin bütün etkileri aniden kaybolur. Madde ne kadar katkılı olursa olsun süperiletkenlik durumuna geçiş gözlenebilir.

### 1.5.2. Kritik Manyetik Alan (H<sub>c</sub>)

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;

$$H_c(T) = H_c(0) \left[ 1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^2 \right]$$
(1.1)

şeklinde bağlıdır<sup>(15)</sup> ve Şekil 1.5'de gösterildiği gibi değişir.



Şekil 1.5 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. Bu denklem kullanılarak herhangi bir sıcaklıktaki kritik alan değeri bulunabilir.

Çizelge 1.1'de bazı süperiletkenlerin kritik geçiş sıcaklıkları ve kristal yapıları gösterilmektedir.

Үарı	Faz	Kritik Sıcaklık (K)	n	Kristal Yapı	Örgü Parametreleri (Å)		
La <sub>1,6</sub> Ba <sub>0,4</sub> CuO <sub>4</sub>	214	30	1	Tetragonal	a=3,79 ; c=13,21		
La <sub>2-x</sub> Sr <sub>x</sub> CuO <sub>4</sub>	214	38	1	Tetragonal	a=3,78 ; c=13,23		
YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	123	92	2	Ortorombik	a=3,82 ; b=3,89;c=11,68		
YBa <sub>2</sub> Cu <sub>4</sub> O <sub>8</sub>	124	80	2	Ortorombik	a=3,84 ; b=3,87 ;c=27,23		
$Y_2Ba_4Cu_7O_{14}$	247	40	2	Ortorombik	a=3,85 ; b=3,87 ; c=50,2		
$\mathrm{Bi}_{2}\mathrm{Sr}_{2}\mathrm{CuO}_{6}$	Bi-2201	20	1	Tetragonal	a=5,39 ; c=24,6		
Bi <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> CaCu <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	Bi-2212	85	2	Tetragonal	a=5,39 ; c=30,6		
Bi <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	Bi-2223	110	3	Tetragonal	a=5,39 ; c=37,1		
TlBa <sub>2</sub> CuO <sub>5</sub>	Tl-1201	25	1	Tetragonal	a=3,74 ; c=9,00		
TlBa <sub>2</sub> CaCu <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Tl–1212	90	2	Tetragonal	a=3,85 ; c=12,74		
TlBa <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	Tl–1223	110	3	Tetragonal	a=3,85 ; c=15,87		
TlBa <sub>2</sub> Ca <sub>3</sub> Cu <sub>4</sub> O <sub>11</sub>	Tl–1234	122	4	Tetragonal	a=3,86 ; c=19,01		
$Tl_2Ba_2CuO_6$	Tl-2201	80	1	Tetragonal	a=3,86 ; c=23,22		
$Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$	Tl-2212	108	2	Tetragonal	a=3,86 ; c=29,39		
$Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}\\$	Tl–2223	125	3	Tetragonal	a=3,85 ; c=35,9		
HgBa <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub>	Hg-1201	94	1	Tetragonal	a=3,87 ; c=9,51		
HgBa <sub>2</sub> CaCu <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	Hg-1212	128	2	Tetragonal	a=3,85 ; c=12,66		
HgBa <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	Hg-1223	134	3	Tetragonal	a=3,85 ; c=15,78		

**Çizelge 1.1** Bazı yüksek sıcaklık süperiletkenlerinin geçiş sıcaklıkları, kristal yapıları, birim hücredeki CuO<sub>2</sub> Sayıları (n) ve örgü parametreleri<sup>(16)</sup>

### 1.5.3. Kritik Akım Yoğunluğu (J<sub>c</sub>)

Süperiletkenliğin ortadan kalkmasına neden olan etkenlerden biri de akımdır. Bir süperiletkenden akan akım J<sub>c</sub> olarak adlandırılan, kritik akım yoğunluğu değerini geçtiği zaman süperiletkenlik ortadan kalkar<sup>(17)</sup>.

Direnç ilk olarak yüzeyin herhangi bir kısmında toplam manyetik alan değeri, kritik manyetik alan değeri H<sub>c</sub>'ye yaklaştığında görülür. Ancak cisimlerin geometrik şekilleri nedeniyle manyetik alan tüm yüzeylere aynı oranda etki etmeyebilir. Mesela; manyetik alandaki bir kürenin ekvator çevresi manyetik akı çizgilerinin yoğunluğu nedeniyle kritik manyetik alan H<sub>c</sub> değerine daha çabuk ulaşarak ekvator çevresini normal hâle geçirir ve diğer bölgeler süperiletken olmaya devam eder. Ancak bu durum II. tip süperiletkenlerdeki süperiletken-normal durum geçişleri ile karıştırılmamalıdır<sup>(18,19)</sup>.

Kritik akım yoğunluğunu incelemek için silindirik yapıda ve r yarıçaplı yeterince ince ( $r = \lambda$ ) süperiletken bir tel düşünelim. Bu telden *I* akımı geçirilirse Amper Yasasına göre;

$$\oint \vec{H} \cdot d\vec{\ell} = \mu_0 I \tag{1.2}$$

süperiletken teli çevreleyen bir H alanı oluşur. H değeri, kritik  $H_c$  değerine ulaştığında; teldeki akım da kritik değerine ulaşmış olur.

Çünkü kritik akım, süperiletkende kritik manyetik alan oluşturan akımdan büyük olamaz. Şekil 1.6'da kritik akım yoğunluğunun manyetik alan ve sıcaklığa bağlı değişimini gösteren kritik faz diyagramı bulunmaktadır. Kritik akım durumunda tel, süperiletken olma özelliğini tamamen kaybeder ve bu durumda kritik akım:

$$I_c = 2\pi r \frac{H_c}{\mu_0} \tag{1.3}$$

ve kritik akım yoğunluğu da;

$$J_c = 2 \left( \frac{H_c}{\mu_0 r} \right) \tag{1.4}$$

şeklinde ifade edilir.

Histerezis eğrilerinden yararlanarak yarı teorik akım yoğunluğunun hesaplanmasında kullanılan denklemler;

$$J_c = \frac{30\Delta M}{d} \tag{1.5}$$

$$J_c = \frac{20\Delta M}{\left(1 - \frac{a}{3b}\right) \cdot a} \tag{1.6}$$

olup; *Bean formülü* olarak bilinirler<sup>(20)</sup>.


Şekil 1.6 Niobiyum – Titanyum ticari süperiletken alaşımının  $H_c$ ,  $J_c$  ve  $T_c$  faz diyagramı<sup>(17)</sup>

II. tip süperiletkenlerin keşfine kadar ki süreçte; I. tip süperiletkenler yüksek akımlar taşıyamadıkları için, pratikte kullanılmamışlardır. II. tip süperiletkenlerin keşfi ile I. tip ve II. tip süperiletkenlerin taşıyabildikleri akım değerleri arasında büyük fark görülmüş böylece hem II. tip süperiletkenler üzerine çalışmalar yoğunlaşmış hem de endüstride yaygın olarak kullanılmaya başlanmışlardır.

## 1.5.4. 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 1.7 Meissner etkisinin şematik gösterimi<sup>(21)</sup>

Uygulanan  $\vec{H}$  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<sup>(21)</sup>.

## 1.6. İki – Akışkan Modeli

Süperiletkenliği açıklayabilmek için birçok model geliştirilmiştir. Bunlardan birisi 1934 yılında Gorter ve Casmir tarafından geliştirilen iki-akışkan modelidir. Bu modelde;  $n_s$  süperiletkenlik elektronları ve  $n_n$ , normal hâl elektronlarını göstermek üzere toplam elektron yoğunluğu;  $n = n_s + n_n$  biçiminde ifade edilir. Sıcaklık 0 K'den  $T_c'$ ye doğru artarken süperiletkenlik elektronları Şekil 1.8'de gösterildiği gibi toplam elektron yoğunluğundan sıfıra doğru bir azalma gösterir.



Şekil 1.8 Süperiletkenlik elektronlarının sıcaklıkla değişim grafiği (V. V. Schmidt's)

Bu durumda sıcaklığa bağlı olarak süperelektronların sayısı;

$$n_s = n \cdot \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_s} \right)^4 \right] \tag{1.7}$$

ile ifade edilir ve T = T<sub>c</sub> iken yani, normal hâle geçiş hâlinde,  $n_s = 0$  olur.

Süperelektronlar, herhangi bir saçılmaya maruz kalmadıkları gibi dirençleri de sıfırdır. Meissner olayında –1'e eşit bir duyarlılığın ortaya çıkması ve ince filmlerde söz konusu manyetik alan çizgilerinin malzemeye nüfuz ettiğinin gözlenmesi üzerine; Fritz ve Heinz London, iki-akışkan modelinden yola çıkarak, mükemmel iletkenlik ve Meissner etkisi gibi süperiletkenliğin iki temel özelliğini teorik olarak açıklamaya çalışmışlardır. Araştırmalarına, süperiletkenlik elektron yoğunluğu üzerinde fark edilebilir derecede bir etkiye sahip olmayacak kadar zayıf elektrik ve manyetik alanların bulunduğunu ve buna bağlı olarak n<sub>s</sub> yoğunluğunun her yerde aynı olduğunu kabul ederek başlamışlardır. Sonuçta; akım ile elektrik ve manyetik alan arasında lineer bir ilişki belirlenmiş ve "London Eşitlikleri" olarak isimlendirilmiştir.

### 1.7. London Denklemleri

Zayıf elektrik ve manyetik alanların varlığında, n<sub>s</sub>'nin her yerde aynı olduğu kabul edilir. Bu durumda akım, elektrik ve manyetik alan arasındaki ilişki lineerdir ve London Eşitlikleri olarak tanımlanır. Özdirenç sıfırken, dışarıdan bir  $\vec{E}$  elektrik alanı uygulandığında, serbest elektron için hareket denklemi (1.8) bağıntısında gösterilmiştir.

$$m\frac{dV_s}{dt} = -eE \tag{1.8}$$

Süperelektronlar bir saçılmaya maruz kalmadıklarından dolayı, saçılma ile ilgili terimler yoktur.

Süperakım yoğunluğu;

$$J_s = n_s e V_s \tag{1.9}$$

şeklinde yazılıp, bu eşitliğin zamana göre türevi alınırsa; elektrik alan ve akım yoğunluğu arasında;

$$\frac{dJ_s}{dt} = n_s e \frac{dV_s}{dt}$$
(1.10.a)

$$\frac{dJ_s}{dt} = \frac{n_s e^2}{m} E \tag{1.10.b}$$

bağıntıları elde edilir. Denge durumunda akım yoğunluğu  $J_s$  sabit olacağı için, değişim sıfıra eşit olacaktır. O hâlde; malzeme içinde elektrik alan sıfır olmalıdır. Yani,

$$\frac{dJ_s}{dt} = 0 \quad \Rightarrow \quad E = 0 \tag{1.10.c}$$

$$\vec{V} \times J_s = -\frac{1}{\lambda_L^2} \vec{H}$$
(1.11.a)

$$H(x) = H(0)e^{-x/\lambda}$$
 (1.11.b)

(1.11.b) denkleminde  $x = \lambda$  yazılırsa;

$$H(x) = H(0)e^{-1}$$
(1.11.c)

$$H(x) = \frac{H(0)}{e}$$
(1.11.d)

Yani, dışarıdan uygulanan alanın 1 / e'sine düştüğü alan değeri  $\lambda$ 'dır. Denklem 1.11.a. süperiletkenler için **"Ohm Yasası"** olarak kabul edilebilir. London teorisi akının yüzeye yakın bölgelere nüfuz ettiğini ifade eder. Bu mesafe "London Nüfuz Derinliği ( $\lambda_L$ )" olarak adlandırılır ve değişimi Şekil 1.9'daki gibidir. Nüfuz derinliği denklem (1.12) uyarınca sıcaklık ile değişir.

$$\lambda_{(T)} = \lambda_{(0)} \sqrt{1 - \left[\frac{T}{T_c}\right]^4} \qquad ; \qquad \lambda_{(0)} = \sqrt{\frac{m}{\mu_0 n_s e^2}} \tag{1.12}$$



Şekil 1.9 Uygulanan manyetik alanın bir süperiletken içerisine girişi<sup>(21)</sup>

Dış manyetik alan süperiletken madde içerisinde üstel olarak azalır. Geçiş sıcaklığına gelindiğinde, çiftlenmiş elektron sayısında azalma gözlenir ve bunun sonucunda nüfuz derinliği artar. Oksit süperiletkenler için bilinen nüfus derinlikleri, LaBaCuO için 1200 Å, YBCO için 1400 Å mertebesindedir. Yüzeyde oluşan akımın süperiletken içindeki manyetik akıyı yok etmesi de bu teorinin önemli bulgularından biridir<sup>(22)</sup>.

#### 1.8. Ginzburg – Landau Teorisi

1950 yılında Ginzburg ve Landau'nun bazı varsayımlara dayandırdıkları bu teori, sıfır manyetik alanda faz geçişini doğru olarak tanımlamıştır<sup>(23)</sup>. Ginzburg ve Landau, sıcaklığa bağlı nüfuz derinliği  $\lambda$ 'nın yanı sıra yine sıcaklığa bağlı eş uyum uzunluğu ξ'yi teorik olarak elde etmişlerdir. Ginzburg–Landau Parametresi olarak bilinen  $\kappa$ , bu iki uzunluğun oranıdır.

$$\kappa = \frac{\lambda}{\xi} \tag{1.13}$$

 $\kappa$  değerinin belirli bir değerden büyük veya küçük olması, malzemenin süperiletkenlik tipinin belirlenmesinde önemli bir rol oynamaktadır. Bu durum şu şekilde açıklanabilir: ara durumda; normal ve süperiletken bölgeler arasındaki sınırda geçiş aniden olmaz. Akı; süperiletken yüzeyden bir miktar, <u>nüfuz derinliği kadar</u> girebilmektedir ve bu sınırda  $\kappa$ <<1 durumu pozitif yüzey enerjisine, bu pozitif yüzey enerjisi de I. tip süperiletkenliğe işaret ederken,  $\kappa$ >>1 durumu negatif yüzey enerjisine ve dolayısıyla II. tip süperiletkenlik gösterir. Yani,

$$\frac{\xi}{\lambda} \begin{cases} >\sqrt{2} & ise; \quad I.tip \\ <\sqrt{2} & ise; \quad II.tip \end{cases}$$

Normal durumdan süperiletken duruma geçiş, bir faz dönüşümü olarak düşünülebilir. Bu geçişte bir ara yüzey ortaya çıkar. Geçiş sırasında bu yüzeyde bir enerji oluşur. Yüzey enerjisinin pozitif veya negatif olması süperiletkenliğin tipini belirler. Pozitif ise I. tip süperiletken, negatif ise II. tip süperiletkendir.

#### **1.9. I. Tip ve II. Tip Süperiletkenler**

Bir manyetik alan içindeki davranışlarına göre süperiletkenler; I. ve II. tip olmak üzere iki gruba ayrılırlar. Süperiletkenlik özelliği gösteren niobiyum (Nb) ve vanadyum (V) dışında tüm metalik elementler I. tip süperiletkendir. Nb ve V elementleri ve süperiletkenlik özelliği gösteren tüm alaşım ve bileşikler II. tip süperiletkendir. Tüm yüksek sıcaklık süperiletkenleri II. tip süperiletken sınıfına girerler.

Bu iki tip süperiletkenlerde temel mekanizma, yani; elektron-fonon-elektron etkileşmesi aynıdır. Sıfır manyetik alandaki süperiletken-normal durum geçiş özellikleri de benzerdir. İyi bir I. tip süperiletken H<sub>c</sub> kritik manyetik alan değerine kadar tümüyle diamanyetik olup, manyetik alanı dışlar. H<sub>c</sub>'den büyük bir alan değerinde ise; Şekil 1.10'da görüldüğü gibi süperiletken durum aniden ve tamamen ortadan kalkar. İyi bir II. tip süperiletken ise; H<sub>c1</sub> alan değerine kadar benzer şekilde davranır<sup>(8)</sup>. Ancak H<sub>c1</sub>'den daha büyük bir alan uygulandığında süperiletkenlik hemen ortadan kalkmaz. H<sub>c1</sub>'den büyük alanlarda manyetik alan kısmen dışlanır, fakat numune, elektriksel olarak süperiletken olma özelliğini belirli bir miktar sürdürür.



Şekil 1.10 I. ve II. tip süperiletkenlerin manyetik alan içerisindeki davranışları<sup>(24)</sup>

Yüksek bir  $H_{c2}$  alan değerinden sonra dış akı tamamen numune içine girmeye başlar ve süperiletkenlik ortadan kalkar. I. tip süperiletkenlerin kritik  $H_c$  değerleri çok düşük olduğundan süperiletken mıknatıs yapımında kullanışlı değillerdir. II. tip süperiletkenler, genellikle normal durumda yüksek özdirence sahip, yani elektronik ortalama serbest yolları küçük olan alaşım veya geçiş metalleridir.

I. ve II. tip süperiletkenler arasındaki önemli farklılıklardan biri de; normal durumda iletim elektronlarının ortalama serbest yollarının farklı olmasıdır. I. tip süperiletkenler için eş uyum uzunluğu, nüfuz derinliğinden büyüktür. Ortalama serbest yol küçükse, eş uyum uzunluğu da küçük olur, ancak nüfuz derinliği büyür. O zaman süperiletken II. tip olur. II. tip süperiletken  $H_{c1}$ 'den  $H_{c2}$ 'ye kadar olan bölge boyunca normal ve süperiletken bölgelerden oluşan karışık bir durumda olup buna "girdap durumu" denir<sup>(19,21)</sup>. Deneysel gözlemlere göre bu durumda numune; süperiletken bir hacim içinde yer alan ince çubuklardan (manyetik akı) veya küçük dairesel bölgelerden oluşur (Şekil 1.11). Normal iletken durumundaki bu küçük bölgelere; **fluxoid** adı verilir. Bunların varlıkları elektron mikroskobu ile görülebilir. Girdap durumda dış manyetik alan girdap içine düzgün bir şekilde girer. Ayrıca onu çevreleyen süperiletken madde içine de  $\lambda$  nüfuz derinliğine kadar az da olsa girebilir.



Şekil 1.11 Süperiletken içersindeki akı tüpleri ve oluşan akı girdapları<sup>(24,25)</sup>

 $H_{c2}$  değerinin yüksek olması, yüksek manyetik alan sağlayan süperiletken magnetlerin yapılmasına imkân verdiğinden, II. tip süperiletkenler teknolojik uygulamalarda önemlidir.

Uygulanan manyetik alan değeri artırılırsa malzeme içerisindeki girdap sayısı da artar. H<sub>c2</sub> alan değerinde meydana gelen girdaplar üst üste binerler ve malzeme süperiletken fazdan normal faza geçiş yapar. Malzeme içerisinde oluşan girdaplar altıgen (hexagonel) bir yapı oluştururlar (Şekil 1.11). Bu yapının örgü parametresi  $a_0$ , uygulanan manyetik alana bağlıdır. Bu yapı ilk olarak Abrikosov tarafından teorik olarak bulunduğu için; "Abrikosov örgüsü" de denir ve

$$a_0 = \sqrt{\frac{\Phi_0}{H}} \tag{1.14}$$

ile verilir.

Burada  $\Phi_0$  her bir girdaptaki kuantumlanmış akı miktarıdır ve değeri

$$\Phi_0 = \frac{h}{2e} = 2,067 \cdot 10^{-15} \text{ Weber}$$
(1.15)

kadardır. Burada h, Planck sabiti ve e, elektronun yüküdür. Manyetik indüksiyon, m<sup>2</sup> başına girdap sayısı olan n ile doğrudan

$$H = n\Phi_0 \tag{1.16}$$

şeklinde ilişkilidir<sup>(26)</sup>.

Süperiletken malzemeye bu kısmî akı girmesi sayesinde, malzeme, normal hâle dönmeksizin, uygulanan güçlü manyetik alanlara karşı dayanabilir. Süperiletkenlik, bu karışık hâlde üst kritik alan  $H_{c2}$ 'ye kadar devam eder.  $H_{c2}$ 'nin değeri, yüksek geçiş sıcaklığına sahip oksit süperiletkenler için, yaklaşık olarak 150 Tesla kadar büyük olabilir.  $H_{c2}$ 'den daha büyük alanlarda, süperiletken normal hâle döner<sup>(26)</sup>.

## 1.10. Süperiletkenliğin Mikroskobik Modeli

1950'de örgü titreşimlerinin süperiletkenlikte etkin rol oynadıkları ve elektron-fonon etkileşmesinin süperiletkenliğe neden olabileceği anlaşıldıktan sonra 1957 yılında süperiletkenliğin ilk mikroskobik kuantum teorisi John Bardeen, Leon Cooper ve John Schrieffer tarafından oluşturuldu ve *BCS Teorisi* olarak adlandırıldı<sup>(27,28)</sup>.

Bu teorinin özü; Fermi yüzeyine yakın dar bir enerji aralığında bulunan elektronlar arasındaki net bir çekimsel etkileşme olup, mutlak sıfır civarındaki süperiletkenliği açıklamaya yöneliktir. Bu teoriye göre, her elektron zıt momentum ve spine sahip diğer bir elektron ile çiftlenmiş olup bunlar "Cooper çifti" olarak anılırlar. Elektronlar; zıt momentum ve spine sahip oldukları zaman bağlanma enerjileri en büyük değerini almaktadır. Elektronlar arasındaki bu çekim etkileşmesi, taban (süperiletken) durumu, üst (normal) durumdan ayıran bir enerji aralığı oluşturur. Bu enerji aralığı Fermi enerji düzeyine yerleşmiştir<sup>(29)</sup>.



Şekil 1.12 Negatif yüklü bir atom, süperiletken kafesindeki pozitif yüklenmiş iki iyon arasından, geçerken, iyonlar içe doğru çekilir. Kafes yapısındaki bu bozunma, bu bölgede pozitif yüklerin artmasına ve bu bölgenin negatif yüklü elektronlar için bir çekim uygulamasına sebep olur<sup>(30)</sup>

Bu teoriye göre; negatif yüklenmiş bir elektron, süperiletken kafes yapısındaki pozitif yüklenmiş bir iyonun yanından geçer. Bu durum da fononların itilmesine ve elektronların etrafında pozitif bir yük oluşmasına sebep olur. Şekil 1.12'de hareket eden bir elektronun çekimden dolayı kafes yapısında meydana gelen değişim görülmektedir<sup>(29)</sup>. Elektronlar geçerken ve geçtikten sonra kafes yapısı bir yay gibi ileri geri hareket eder ve ikinci bir elektronda bu yolu takip eder. Bu işlem esnasında birbirini itmesi gereken elektronlar bir ağ oluştururlar. Fononların oluşturduğu çekim kuvveti; elektronların birbirini itmesine sebep olan kuvveti etkisiz hâle getirerek süperiletkenliği sağlarlar. Bu geçiş sırasında iletken içersinden geçen elektronlar birbirine bağlanmışlardır. Elektronlar, fononlar tarafından aralarında belirli bir mesafe olmak kaydıyla sıraya dizilirler.

Cooper çiftindeki elektronlar; momentumları değişmeyecek şekilde birbirlerini saçarlar. Zayıf bağ ile bir birlerine bağlı oldukları için sürekli parçalanırlar ve başka eşler ile bir araya gelerek yeni çiftler oluştururlar.

*BCS* teorisi; düşük sıcaklık süperiletken malzemelerin (I. tip) büyük bir kısmına başarıyla uygulanmış olmasına karşın, yüksek sıcaklık süperiletken malzemeler (II. tip) için geçerli değildir. *BCS* teorisinin başarılı olduğu yönleri şu şekilde sıralayabiliriz:

Elektronlar arasındaki çekim etkileşmesi, taban durumu uyarılmış durumdan ayıran bir enerji aralığı oluşturur. Kritik alan, termal özellikler ve elektromanyetik özelliklerin çoğu enerji aralığının sonuçlarıdır.

Eş uyum uzunluğu ve sızma derinliği *BCS* teorisinin doğal bir sonucudur. London denklemi uzayda çok yavaş değişen manyetik alanlar için elde edilirken; süperiletkenlerde ise Meissner olayı doğal yolla elde edilir.

Enerji aralığı ve geçiş sıcaklığı arasındaki ilişki  $E_g / k_B T_c = 3,53$  olup, boyutsuz bir büyüklüktür.

Bir süperiletken halkadan geçen akım kuantumlanmıştır ve etkin yük e'nin iki katı yani 2e'dir<sup>(31)</sup>.

#### 1.11. Yüksek Sıcaklık Süperiletkenleri

*BCS* teorisinin öngörüsüne göre 30 K'in üstünde kritik geçiş sıcaklığına sahip süperiletkenler "Yüksek Sıcaklık Süperiletkenleri" (YSS) olarak adlandırılmaktadır ve ilk örnekleri 1986 yılında ortaya çıkmıştır. Yüksek J<sub>c</sub> ve H<sub>c</sub> değerlerine sahip olmaları nedeniyle teknolojik olarak yüksek kullanım potansiyeline sahiptirler. Ayrıca, uygulamalarda geleneksel süperiletkenlerin aksine, üretimi ucuz ve kolay olan sıvı azot sıcaklığında kullanılabilmektedirler.

YBaCuO, BiSrCaCu, TlBaCaCuO ve HgBaCaCuO gibi yüksek sıcaklık süperiletken seramik oksitler anizotropik tabakalı kristal yapılıdırlar. Bu tür malzemelerin birçoğunda bakır oksit bulunur ve bu tür süperiletkenlerde, süperiletkenliği sağlayan bu CuO<sub>2</sub> tabakalardır<sup>(32)</sup>. YSS seramiklerin diğer önemli bir özelliği de; metalik davranış göstermeleridir. Pek çok oksit malzeme, elektriksel bakımdan yalıtkan özellik gösterdiği hâlde YSS seramik oksitler metalik özellik gösterirler. Bakır içeren oksit kristallerinin oda sıcaklığındaki iletkenlikleri, bazı düzensiz metalik alaşımların iletkenlikleri mertebesindir.

Teknolojik uygulamalar için süperiletkenler, ince ve kalın filmler, tel ve şerit hâlinde üretilmektedirler. Mühendislik uygulamaları açısından bu malzemeler, bugün dünyanın birçok ülkesinde geniş pazar payı potansiyeline sahip durumdadır.

Bugün ulaşılan en yüksek kritik geçiş sıcaklığı Hg<sub>12</sub>Tl<sub>3</sub>Ba<sub>30</sub>Ca<sub>30</sub>Cu<sub>45</sub>O<sub>127</sub> için 138 K'dir<sup>(10)</sup>. Bu malzemeleri kullanarak; elektromanyetik beyin dalga dedektörleri, levitasyon trenleri (Maglev), yüksek çözünürlüklü mikrodalga filtreleri ve yüksek alanlı mıknatısları üretme çalışmasına devam edilmektedir.

## 1.12. Yüksek Sıcaklık Süperiletkenlerinin Yapısal Özellikleri

Cu-O içeren süperiletken bileşiklerde, süperakımlar, maksimum; bu düzlemlere dik doğrultularda ise düşük olduğu gerçeği kesin olarak bilinmektedir. YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> ince filmlerindeki bakır-oksijen düzleminde  $10^{10}$  A/m<sup>2</sup>'lik kritik akım yoğunluğu değerine ulaşılabilmektedir<sup>(33)</sup>. Bu, aslında akımın iki boyutlu olması anlamına gelmektedir. Sınır etkileri (tane sınırları) gibi faktörler nedeniyle, katı (bulk) seramiklerde akım yoğunluğu çok daha düşüktür. Örneğin, çok kristalli yapıdaki YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> numunelerinde kritik akım yoğunluğu ~5.10<sup>5</sup> A/m<sup>2</sup> civarındadır<sup>(33)</sup>. Pek çok uygulama için bu değerlerin düşük olduğu görülmüştür.

Bu malzemelerde, akımın çok iyi aktığı tanecikler ve bu tanecik ara yüzeylerinde, yalıtkan gibi davranan safsızlıklar mevcuttur. Akım; hem taneciklerden, hem de tanecikleri ayıran sınırlardan geçmek zorundadır. Bundan dolayı tanecikler arası akım, zayıf bağ davranışı olarak bilinen Josephson olayı ile gerçekleşir. Pek çok bilim adamı, bu malzemelerdeki kritik akımı bu etkilerin sınırladığına inanmaktadır<sup>(29,33,34)</sup>.

Süperiletkenler için önemli parametrelerden biri de manyetik davranışlarıdır. Manyetik alanın sızma derinliği ve Cooper çiftlerinin oluşum mesafesine göre süperiletkenin tipi tayin edilmektedir. Yüksek sıcaklık süperiletkenlerinde eş uyum uzunluğu, nüfuz derinliğinden çok küçük olduğundan bunların hemen hepsi II. tip süperiletkendir. Yüksek sıcaklık süperiletkenlerinin alt kritik manyetik alan H<sub>c1</sub> değeri düşük, üst kritik manyetik alan H<sub>c2</sub> değeri çok yüksektir<sup>(32)</sup>. Bunun sonucunda manyetik vortekslerin (girdapların) sabitlenmesi zayıflamakta ve bu durum kritik akım etkisini azaltmaktadır. Hemen hemen tamamı izotropik olan düşük sıcaklık süperiletkenlerinin aksine, yüksek sıcaklık süperiletkenlerinde yüksek uzaysal anizotropi görülmektedir. Anizotropi; kritik alan, kritik akım yoğunluğu, manyetik alanın girme derinliği ve direnç ölçümlerinde kendisini göstermektedir. Bi, Tl ve Hg-tabanlı bileşikler, La ve Y-tabanlı bileşiklerden daha fazla anizotropiktir. Anizotropi, yüksek sıcaklık süperiletkenliği için esas olduğu varsayılan tabakalı kristal yapıdan kaynaklanmaktadır.

Yüksek sıcaklık süperiletkenlerine çeşitli nadir elementleri katılarak, bunların bir takım özelliklerinin incelenmesi amaçlanır. Bu katkıların bazıları  $T_c$ 'nin değişmesine sebep olurken, bazıları da  $J_c$  ve  $H_c$ 'yi değiştirmektedir<sup>(29,34)</sup>.

#### 1.13. YBCO'nun Kristal Yapısı

Malzeme bilimciler, bakır oksitlerin yapısını perovskite yapı olarak sınıflandırmışlardır. Bu yapıda bakır-oksijen ilişkisi çok önemli bir rol oynar. Şekil 1.13'den görülebileceği gibi iki farklı bakır (Cu) yeri ve dört farklı oksijen (O) yeri mevcuttur. CuO<sub>2</sub> düzlemleri ve Cu-O zincirleri vardır. Örneğin, CuO<sub>2</sub> düzlemleri *c*-eksenine dik olarak uzanırlar<sup>(35)</sup>. 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.



**Şekil 1.13** YBCO'nun kristal yapısı. (a) Ortorombik, (b) Tetragonal faz<sup>(36)</sup>

Yitriyum atomu CuO<sub>2</sub> düzlemlerini ayırır. Yitriyum yerine üç değerlikli atom konulursa, süperiletken özelliklerde çok fazla değişiklik gözlenmez<sup>(25)</sup>. Ortorombik fazda *a*-yönündeki oksijen eksikliği, birim hücrenin hafifçe sıkışmasına neden olur. Böylece *a*-örgü parametresi *b*-örgü parametresinden küçük olur<sup>(25)</sup>.

Ortorombik yapıda hem CuO<sub>2</sub> düzlemleri hem de Cu-O zincirleri süperiletkenliğe katkı sağlarlar. CuO<sub>2</sub> düzlemleri taşıyıcı yükleri (hole) içerirler.

YBCO'nun içerdiği oksijen miktarı kristal yapıyı ve CuO<sub>2</sub> düzlemleri içindeki "hole" konsantrasyonunu belirler. Oksijen miktarı x = 6,0 olduğunda; YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6</sub> bileşiği tetragonal faza sahiptir ve yalıtkandır. Oksijen miktarı x = 6,6 olduğunda; tetragonal yapı, ortorombik yapıya geçer. Oksijen miktarını daha da arttırdıkça (x = 6,94) geçiş sıcaklığı en yüksek değerine ulaşır (93 K). Bu durum Şekil 1.14'de gösterilmiştir. Oksijen miktarı; x = 6,94 'ün üzerine çıktığında; geçiş sıcaklığı aniden 4 K değerine düşer. Bunun sebebi; CuO<sub>2</sub> düzlemlerinin aşırı bir hole konsantrasyonuna sahip olmasıdır yani; en uygun değerin aşılmasıdır<sup>(25)</sup>.



Şekil 1.14  $YBa_2Cu_3O_x$  bileşiğinde, oksijen miktarı x'in fonksiyonu olarak süperiletkenlik kritik sıcaklığının değişimi<sup>(36,37)</sup>

# 1.14. Yitriyum Bulunduran Süperiletken Bileşikler

Yitriyum bulunduran bazı süperiletken bileşikler aşağıdaki çizelgede verilmiştir.

No	Malzeme	$\sim T_{c}(K)$		
1	YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>6,5</sub>	25		
2	YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	92		
3	YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-x</sub>	92		
4	YBa <sub>2</sub> Cu <sub>4</sub> O <sub>8+</sub>	101		
5	Y <sub>2</sub> Ba <sub>4</sub> Cu <sub>7</sub> O <sub>14</sub>	40		
6	Y <sub>2</sub> Ba <sub>4</sub> Cu <sub>7</sub> O <sub>15</sub>	95		
7	$Y_2Ba_5Cu_7O_x$	96		
8	$Y_3Ba_4Cu_7O_{16}$	96		
9	Y <sub>3</sub> Ba <sub>5</sub> Cu <sub>8</sub> O <sub>x</sub>	105		
10	YSr <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	62		
11	$YSrCa_{2}Cu_{4}O_{8^{+}}$	101		
12	$Y_2CaBa_4Cu_7O_{16}$	6 <b>97</b>		
13	(Y <sub>0.5</sub> Lu <sub>0.5</sub> )Ba <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	107*		
14	(Y <sub>0.5</sub> Tm <sub>0.5</sub> )Ba <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	105*		
15	$(Y_{0.5}Gd_{0.5})Ba_2Cu_3O_7$	97*		

**Çizelge 1.2** Yitriyum bulunduran bazı süperiletken bileşikler<sup>(10)</sup>

(\* Henüz kesinlik kazanmış değil).

## 1.15. YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> Bileşiğinin Faz Diyagramı

YBCO sisteminde iki çeşit peritektik reaksiyon gözlenmiştir<sup>(37,38)</sup>. Daha önceden oluşturulan YBCO (123) bileşiği, 1200°C'nin üzerindeki sıcaklılarda Şekil 1.15'de görüldüğü gibi  $Y_2O_3$  + Sıvı faz (L) olarak ayrışır<sup>(39)</sup>. Burada sıvı faz L, BaO+CuO karışımı olarak bilinmektedir. Sıcaklık 1200°C'nin altına düşürüldüğünde; bu iki faz, peritektik bir reaksiyonla  $Y_2BaCuO_5$  (211) bileşiğini oluşturur.

Sıcaklık 1000°C civarında iken Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> (211), sıvı faz ile tekrar reaksiyona girerek YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> bileşiğini oluşturur:

$$Y_2BaCuO_5 + L(3BaCuO_2 + 2CuO) \longrightarrow 2YBa_2Cu_3O_x$$
(1.17)



Şekil 1.15 Y-Ba-Cu-O Sisteminin ikili faz diyagramı<sup>(37)</sup>

YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> süperiletkeninin oluşmasından sonra, artık kalan sıvı fazın süperiletken yapı içersine homojen olarak dağılması gerekmektedir. Bu olmadığı zaman bazı fiziksel özellikler; örneğin kritik akım yoğunluğu, istenilen düzeyde sonuç vermemektedir. En son yapının homojen olması için öncelikle 211 dağılımının yapı içerisinde homojen olması gereklidir. 211, sıvı faz içerisine düzenli ve küçük çaplarda dağıtılırsa süperiletken fazın büyüme oranı artacaktır<sup>(39)</sup>. Fakat 211+L bölgesinde 211'in büyüklüğünün kontrolü imkânsızdır. Bunun için başlangıç noktası olan Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + L bölgesi kullanılır. 211 bölgesinin kontrolü Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bölgesinin kontrolü ile yapılabilir. Çünkü 211'ler Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> den oluşmaktadır. Sonuç olarak; eğer Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katı parçacıkları başlangıçta sıvı faz içerisine homojen olarak dağıtılırsa, 211 fazı da 123 fazı içerisinde homojen olarak dağılmış olacaktır. Bunu elde etmek için Eritme – Hızlı Soğutma yöntemi çok yaygın olarak kullanılmaktadır<sup>(39)</sup>.

Bu yöntem kullanılırken, eritilip hızlı soğutulmuş olan YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> numunesi, doğrudan büyütme işlemine tabi tutulmamalıdır. Çünkü, hızlı soğutulmuş olan plakalar yapısal olarak homojen değildir ve Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> parçacıkları büyüktür. Son yapıda 211'in homojen ve küçük boyutta dağıtılması için bu plakalar iyice öğütülmelidir<sup>(39)</sup>.

Bu, literatürde; Eritme – Toz – Eritme – Büyütme (Melt-Powder-Melt-Growth, MPMG) yöntemi olarak bilinmektedir. Bu yöntem; Hızlı Soğutma – Eritme
Büyütme (Quench-Melt-Growth, QMG) yönteminin değiştirilmiş bir şeklidir.

### 1.16. YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> Bileşiğinin Kristal Yapısı

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<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>, Y, Ba ve Cu metallerinden oluşmuştur. Burada "x" oksijen eksikliğini göstermektedir. YBCO süperiletkenlerinin kristal yapısı, oksijen miktarına oldukça bağlıdır. Bu değer; x = 1 (YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6</sub>) ve x = 0 (YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>) arasında değiştiği takdirde, süperiletkenin kristal yapısı ortorombik yapıdan tetragonal yapıya dönüşür. Bu, Şekil 1.13'de gösterilmiştir. Eğer, 0 < x < 0,5 ise bileşik ortorombik ve süperiletken; 0,5 < x < 1 arasında ise; tetragonal ve yarıiletken özellik göstermektedir<sup>(40)</sup>.

Bu durum Çizelge 1.3'de gösterilmiştir. Oksijen miktarındaki değişim malzemenin hazırlanması sırasında ısıtma ve soğutma şartlarına bağlıdır. Oksijen miktarı arttıkça, süperiletkenliğe geçiş sıcaklığı da artar.

Kompozisyon	x - değeri	Geçiş Sıcaklığı		
YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	0	~ 92 K		
YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>6,75</sub>	0,25	~ 60 K		
YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>6,50</sub>	0,50	~ 25 K		
YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>6</sub>	1,0	Süperiletken değil		

Çizelge 1.3 Oksijen miktarı ve kritik sıcaklıklar arasındaki ilişki

Şekil 1.14'de görüldüğü gibi, YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> 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.

## 2. MATERYAL VE YÖNTEM

## 2.1. Giriş

Bu bölümde, süperiletken malzeme hazırlama tekniklerinden bazıları hakkında bilgi verilecektir. Ayrıca bu çalışmada kullanılan malzemenin hazırlanışı ve kullanılan deneysel ölçüm yöntemleri tanıtılacaktır.

Yüksek sıcaklık süperiletkenlerinde kullanılan malzeme hazırlama teknikleri, süperiletkenlerin fiziksel özelliklerini doğrudan etkilemektedir. Bu nedenle, seramik süperiletkenler hazırlanırken çok değişik yöntemler denenmektedir. Bu yöntemlerden bazıları şunlardır: Nitrat Yöntemi<sup>(26)</sup>, Eritme-Döküm Yöntemi<sup>(41)</sup>, Sol-Gel Yöntemi, Püskürtmeli Kurutma Yöntemi, Çökeltme Yöntemi (Çözelti–Jel Yöntemi), Katıhal Tepkime Yöntemi. Bunlardan birkaçını inceleyelim.

### i) Katıhal Tepkime Yöntemi

Katıhal tepkime yöntemi; süperiletkenlik araştırma grupları tarafından çokça tercih edilen yöntemlerden biridir. Bu yöntemde bileşikler, oksit veya karbonat gibi başlangıç maddeleri ile hazırlanır. Başlangıç maddeleri, uygun oranlarda karıştırılır ve homojen bir karışım elde edebilmek için havanda saatlerce öğütülür.

Öğütme işleminden sonra ilk ısıl işlem olan kalsinasyon aşamasına geçilir. Bu işlemin amacı başlangıç karışımlarında bulunan istenmeyen bazı maddelerin gaz hâlinde ortamdan uzaklaşmasını ve ikili bazı fazların oluşumunu sağlamaktır. Bu da katıhal tepkime yönteminin temelini teşkil eder.

Kalsinasyon işlemi için tozlar, bir potaya konularak programlanabilir bir firin içerisinde belirli sıcaklıklarda, belirli sürelerde tutulurlar. Daha sonra firindan çıkarılan tozlar tekrar havanda öğütülür. Buna, "ara öğütme" denir ve bu işlem birkaç kez tekrarlanabilir.

Kalsinasyondan sonra sinterleme öncesi şekil vermek ve tanecikler arası bağlantıları güçlendirmek için presleme yapılır. Presleme için genellikle 4–6 ton basınç uygulanır. YBCO numuneleri oksijene duyarlı olduğu için sinterleme işlemi oksijen ortamında yapılır. Sinterleme işlemi, numunenin sıcaklığının oda sıcaklığından, belirlenen tavlama sıcaklığına kadar arttırılması ve belirli süre bu sıcaklıkta bekledikten sonra yavaşça oda sıcaklığına soğutulması işlemlerini içermektedir.

Katıhal tepkime yönteminde ara öğütme<sup>(42)</sup>, optimum tavlama süresi ve sıcaklığı<sup>(43)</sup> ile yavaş soğutma oranları çok önemlidir<sup>(44)</sup>. Numunelerin ısıtılmasından sonra içinde meydan gelebilecek iç zorlanma ve gerilmelerden kaçınmak için firin yavaşça soğutulmalıdır. Dikkat edilmesi gereken bir başka nokta ise, kalsinasyon kabının doğru seçilmesidir<sup>(28)</sup>. Çünkü, yüksek sıcaklıklarda kabın yapıldığı malzemeden, numune içerisine sızmalar olabilir.

Bu yöntemde numunenin öğütülme, kalsinasyon ve sinterleme süresi ve sıcaklığı süperiletken malzemenin cinsine göre değişmektedir. Kalsinasyon sırasında sıcaklık BSCCO ile TBCCO aileleri için 750 – 850°C arasında ve YBCO ailesi için 850 – 950°C arasındadır<sup>(28,33)</sup>.

#### *ii)* Eritme Döküm Yöntemi

Bu yöntemde, katıhal yöntemindeki gibi öncelikle stokiyometrik oranlarda tartılan başlangıç tozları karıştırılıp 20–30 saat öğütülür. Öğütülen tozlar kalsinasyon işlemine tabi tutulur<sup>(28,33,41)</sup>. Bu işlem sonunda, sıcaklığı programlanabilir bir firına, erime noktası yüksek bir pota içerisinde konulan başlangıç tozları, oda sıcaklığından itibaren malzemenin eriyebileceği yüksek bir sıcaklığa (1050–1250°C) çıkartılır ve belirli bir süre bekletilir. Eriyik hâline gelen toz karışım çok kısa bir sürede soğuk bir plakaya dökülür ve ikinci bir plaka ile de hızlıca üzerine bastırılır. Böylece, çok ince tabakalar şeklinde elde edilen malzeme, amorf özelliği kazanmış olur. Daha sonra bu ince tabakalar öğütülerek toz hâline getirilir. Bu tozlar preslenerek istenilen büyüklükte kalıp hâline dönüştürülür ve ihtiyaç duyulan süre ve sıcaklıkta sinterlenerek süperiletken malzeme elde edilmiş olur.

Bu yöntem; yapı içerisindeki gözenekleri azaltarak, yüksek yoğunlukta, homojen numunelerin hazırlanmasına imkân sağlamaktadır<sup>(41)</sup>. Böylece parçacıklar arası bağlantılar artmakta ve var olanlar kuvvetlenmektedir. Bunun sonucunda da numunelerin elektriksel, yapısal ve mekanik özellikleri iyileşmektedir<sup>(28)</sup>. Bu yöntemin bir başka avantajı da, değişik şekil ve büyüklükte numune hazırlanabilmesidir. Dikkat edilmesi gereken en önemli nokta ise, yüksek sıcaklıklarda pota ile süperiletken madde arasında oluşabilecek kimyasal reaksiyonlardır. Bu reaksiyonları önlemek için genellikle yüksek erime sıcaklığına sahip platin krozeler kullanılmaktadır<sup>(28,41)</sup>.

46

### *iii)* Nitrat Yöntemi

Katıhal ve eritme döküm metotları kadar yaygın olmayan ve son yıllarda ortaya çıkan, seramik süperiletken hazırlama yöntemlerine alternatif olarak ortaya çıkmış bir yöntemdir. Bu yöntemde; hazırlanmak istenilen malzeme miktarı kadar, amonyum nitrat malzemeye karıştırılır. Bu karışım bir beher içerisine konularak yaklaşık 180–220°C arasındaki bir sıcaklıkta karıştırılarak sıvı hâle gelmesi sağlanır. N<sub>2</sub>O, NO<sub>2</sub> vb. gibi gazların çıkışı gözlenirken karıştırma işlemine devam edilir. 180°C'den itibaren ısıtma işlemi daha hızlı (10–15 °C/dk) yapıldığında, yaklaşık 240°C'de ekzotermik bir reaksiyon sonucunda yoğun bir gaz çıkışıyla, sıcaklığın aniden 400°C civarlarına çıkması, karışımın sıvı hâlden siyah renkli katı hâle dönüşmesine neden olur. Hızlı bir ekzotermik reaksiyonun, stokiyometri kaymasına neden olabileceği düşüncesiyle düşük hızlı ısıtma işlemi tercih edilir. Yavaş ısıtma ile birlikte bir taraftan da malzemenin sürekli olarak karıştırılması, gaz çıkışının sürekli ve düzenli olmasını sağlar. Böylece ani bir ekzotermik reaksiyon gözlenmeyip, sıvı hâlden katı hâle dönüşüm, nispeten daha uzun bir sürede gerceklesir<sup>(26)</sup>.

Oluşan çökelti öğütülerek toz hâline getirilir ve 24–48 saat aralığında kalsine edilir. Kalsine edilen tozlar öğütüldükten sonra preslenir ve sonrasında yüksek sıcaklıklarda ısıl işlemlere tabi tutularak süperiletken yapı elde edilir. Bu metodun homojen, ince tane ve kısa ısıl işlem süresi gibi avantajları vardır<sup>(26,33)</sup>.

### 2.2. Deneysel Çalışmalar

# 2.2.1. YBa<sub>2-x</sub>M<sub>x</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> (M= Li, Cs, B) Bileşiğinin Hazırlanması

YBa<sub>2-x</sub>Li<sub>x</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub>, YBa<sub>2-x</sub>Cs<sub>x</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> ve YBa<sub>2-x</sub>B<sub>x</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> bileşiklerini hazırlamak için kullanılan kimyasal bileşiklerin saflık dereceleri ve molekül ağırlıkları Çizelge 2.1'de verilmiştir.

**Çizelge 2.1** YBa<sub>2-x</sub>M<sub>x</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> (M=Li, Cs, B) bileşiğini hazırlamak için kullanılan bileşiklerin saflık dereceleri ve molekül ağırlıkları

	Element	Saflık (%)	Molekül Ağırlığı		
Simge	İsim	Sallik (70)	(gr)		
$Y_2O_3$	Yitriyum Oksit	99,99	225,81		
BaCO <sub>3</sub>	Baryum Karbonat	99,98	197,35		
CuO	Bakır Oksit	99,995	79,54		
Li <sub>2</sub> O	Lityum Oksit	97	29,88		
$Cs_2CO_3$	Sezyum Karbonat	99,9	325,8		
$B_2O_3$	Bor Oksit	99	70,02		

Çizelge 2.1'deki kimyasal bileşikler kullanılarak;

$$0,5Y_{2}O_{3} + (2-x)BaCO_{3} + xCsO_{2} + 3CuO + 0,5O_{2} \longrightarrow YBa_{2-x}Cs_{x}Cu_{3}O_{7-y} + (2-x)CO_{2}$$

$$0,5Y_{2}O_{3} + (2-x)BaCO_{3} + xLiO_{2} + 3CuO + 0,5O_{2} \longrightarrow YBa_{2-x}Li_{x}Cu_{3}O_{7-y} + (2-x)CO_{2}$$

$$0,5Y_{2}O_{3} + (2-x)BaCO_{3} + xBO_{2} + 3CuO + 0,5O_{2} \longrightarrow YBa_{2-x}B_{x}Cu_{3}O_{7-y} + (2-x)CO_{2}$$

bağıntılarına göre 3 faklı başlangıç kompozisyonu hazırlandı.

Bunların her birinde x = 0,005, 0,01 ve 0,1 alınarak 5 gramlık toplam dokuz farklı karışım, Çizelge 2.2'deki gibi hazırlandı.

**Çizelge 2.2** 5 gr'lık YBa<sub>2-x</sub>M<sub>x</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> (M= Li, Cs, B) bileşiklerini üretmek için kullanılan başlangıç karışım miktarları

Katkı	Numuneye Verilen İsim	Katkı Miktarı (x)	Atomik Ağırlık (gr)	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (gr)	BaCO <sub>3</sub> (gr)	M(Li,Cs,B) (gr)	CuO (gr)	Toplam (gr)
Lityum	YLi0005	0,005	745,3	0,75745	2,64112	0,0005	1,60093	5
	YLi001	0,01	744,388	0,75837	2,63773	0,001	1,60289	5
	YLi01	0,1	727,9725	0,77548	2,57522	0,0103	1,63904	5
Sezyum	YCs0005	0,005	746,0399	0,7567	2,6385	0,0055	1,59934	5
	YCs001	0,01	745,8677	0,75687	2,6325	0,0109	1,59971	5
	YCs01	0,1	742,7694	0,76003	2,52392	0,1097	1,60639	5
Bor	YB0005	0,005	745,5345	0,75721	2,64029	0,0021	1,60043	5
	YB001	0,01	744,8569	0,7579	2,63607	0,0042	1,60188	5
	YB01	0,1	732,6614	0,77051	2,55874	0,0422	1,62855	5

Bu kimyasal bileşikler, 1/10000 gr hassasiyete sahip Precisa XB 220A model hassas bir terazi ile tartıldı. Bu tozlar; agat havan içerisinde 20 dakika karıştırıldıktan sonra homojen bir karışım elde etmek için, yaklaşık olarak 2 saat kadar elle öğütüldüler.

Seramik potalara konulan toz numuneler oda sıcaklığında Protherm ısıl kontrol birimi kullanılan ALSER marka programlanabilir bir fırına yerleştirildi (Şekil 2.1). Fırının sıcaklığı dakikada 5°C hızla artırılarak her bir katkı için farklı sıcaklıklarda ısıl işlem uygulandı.



Şekil 2.1 Protherm Alser marka programlanabilir fırın

## i) Lityum Katkısı İçin Uygulanan Isıl İşlemler

Seramik potada oda sıcaklığındaki fırına konulan lityum katkılı YLi0005 (x=0,005), YLi001 (x=0,01) ve YLi01 (x=0,1) toz numuneler, fırının sıcaklığı Şekil 2.2'de görüldüğü gibi dakikada 5°C hızla artırılarak oda sıcaklığından 915°C'ye kadar ısıtıldı ve bu sıcaklıkta 10 saat bekletildiler. Daha sonra yaklaşık 3°C/dk hızla oda sıcaklığına kadar soğutuldular. Elde edilen bileşiğin sert yapıda olmadığı ve kısmen yeşil renkte olduğu görüldü. Numune tekrar agat havana konulup yaklaşık 4 saat daha öğütüldükten sonra aynı işlemler sırasıyla tekrar uygulandı. Bu kez fırın sıcaklığı 930°C'ye ayarlandı ve fırından çıkan malzemenin sert yapıda ve siyah renkte olduğu gözlendi.



Şekil 2.2 Kalsinasyon işlem süreci

# ii) Sezyum Katkısı İçin Uygulanan Isıl İşlemler

Oda sıcaklığındaki firina konulan sezyum katkılı YCs0005 (x=0,005), YCs001 (0,01) ve YCs01 (0,1) toz numuneler; Şekil 2.2'de görüldüğü gibi dakikada 5°C hızla ısıtılarak 900°C'de 10 saat bekletildi. Daha sonra 3°C/dk hızla oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Elde edilen bileşiğin sert yapıda ve siyah renkte olduğu görüldü.

## iii) Bor Katkısı İçin Uygulanan Isıl İşlemler

Bor katkılı YB0005 (x=0,005), YB001 (x=0,01) ve YB01 (x=0,1) toz numuneler, 5°C/dk hızla 850°C'ye kadar ısıtıldı ve bu sıcaklıkta 10 saat bekletildi. Daha sonra 3°C/dk hızla oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Elde edilen bileşiğin sert yapıda ve siyah renkte olduğu görüldü.

Fırından çıkarılan üç farklı katkı yapılmış siyah renkli numuneler, agat havanda 1 saat kadar daha öğütülüp, toz haline getirildiler.

# 2.2.2. Presleme İşlemi

Toz bileşikler iyice öğütüldükten sonra; bu tozların her biri 1,80 gr gelecek şekilde tartıldı ve Şekil 2.3'de görülen uzunluğu 4 cm olan çelik kalıplara konuldu. TÜMAS (Max. 40 MPa) marka hidrolik pres ile (Şekil 2.4) 20 MPa basınç altında 5 dakika kadar preslendi. Sonuçta ~4 cm uzunluğunda preslenmiş numuneler üretildi (Şekil 2.5). Üretilen bu numuneler daha sonra 3 eşit parçaya bölündüler (2 x 4 x 10 mm).



Şekil 2.3 Yaklaşık 4 cm uzunluğunda, 4 mm genişliğinde, 2 mm derinliğinde olan çelik kalıp



Şekil 2.4 TÜMAS marka, maksimum 40 MPa'lık hidrolik pres



Şekil 2.5 Preslenmiş numuneler

## 2.2.3. Tavlama İşlemi

Numuneler, tavlama işlemleri için Şekil 2.6'da gösterilen Protherm marka silindirik bir fırına oda sıcaklığında konuldu ve 10°C/dk hızla 950°C'ye kadar ısıtıldı. Bu sıcaklıkta 24 saat oksijen atmosferinde bekletilen numunelerin sıcaklığı, daha sonra 3°C/dk hızla 500°C'ye düşürüldü ve bu sıcaklıkta 2 saat oksijen atmosferinde bekletildi. Ardından aynı hızla oda sıcaklığına kadar soğutulan numuneler fırından çıkarıldı.

Sinterlenen bu numunelerin siyah renkli oldukları gözlendi. Bu işlemler, 9 farklı numune için ayrı ayrı tekrarlandı.



Şekil 2.6 Sinterleme işlemi için kullanılan Protherm marka silindirik firin
#### 2.2.4. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) Çalışmaları

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, numunelerin yüzey yapıları, içerdikleri fazlar ve taneciklerin yapı içerisindeki düzenlenimleri hakkında bilgi edinilebilir.

SEM görüntüleri, Bolu İzzet Baysal Üniversitesi'nde bulunan Şekil 2.7'de gösterilen JEOL JSM-6390L marka taramalı elektron mikroskobu kullanılarak 20 kV çalışma voltajında, 1000 ve 5000 kat büyütme ile alındı.



Şekil 2.7 JEOL JSM-6390L model taramalı elektron mikroskobu

### 2.2.5. X-Işını Toz Kırınımı Çalışmaları

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(*hkl*) bilgisine indirger<sup>(45)</sup>.

Üretilen numunelerin x-ışını kırınım analizleri, Bolu İzzet Baysal Üniversitesi'nde bulunan, Şekil 2.8'da gösterilen Rigaku Multiflex marka difraktometre ile CuK<sub>α</sub> ışını kullanılarak, 0,02° adımlarla ve  $2\theta = 5 - 60^\circ$  aralığında 36 kV / 26 mA çalışma şartlarında yapıldı.

YBCO süperiletkenleri ortorombik yapıda olduğundan *a, b, c*-örgü parametreleri, x-ışını kırınım desenlerinden yararlanılarak

$$d(h,k,l) = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2}}$$
(2.1)

bağıntısından hesaplanır. Burada *d*, düzlemler arası uzaklık; *h*, *k*, *l* ise Miller indisleridir.



Şekil 2.8 Rigaku Multiflex model XRD cihazı

# 2.2.6. Elektriksel Özdirenç Ölçümleri

Üretilen numunelerin özdirençlerinin ölçümleri için standart dört nokta yönteminden yararlanıldı. Bunun için numunelere Şekil 2.9'da gösterildiği gibi ultrasonik lehim makinesi kullanılarak, bakır tellerle indiyum lehim kontaklar yapıldı. Ölçüm hatalarını en aza indirebilmek için kontakların aynı hat üzerinde yer almalarına ve kontaklar arası mesafenin de eşit olmasına dikkat edildi. Daha sonra numunelerin özdirençleri Şekil 2.10'da gösterilen deneysel düzenekle, sıcaklığa bağlı olarak

$$\rho = \frac{V}{I} \cdot \frac{A}{\ell} \tag{2.2}$$

bağıntısı ile hesaplandı.

Burada A, numunelerin kesit alanı ( $A = a \cdot h \text{ mm}^2$ );  $\ell$ , iç kontaklar arası mesafe; V, iç kontaklardan ölçülen gerilim ve *I*; numuneye uygulanan akımdır.



**Şekil 2.9** Standart dört nokta yöntemine göre (a) numunelere yapılan kontaklar ve (b) parametrelerin şematik gösterimi<sup>(47)</sup>

Elektriksel özdirenç ölçümleri, Bolu İzzet Baysal Üniversitesi'ndeki Şekil 2.10'da gösterilen 10-300K arasında ölçüm yapabilen Croyogenic marka sıvı helyum, kriyostat sistemi ile yapıldı. Ölçümler sırasında numuneye 5 mA'lik akım uygulandı. Bu ölçümlerle numunelerin süperiletkenlik, kritik geçiş sıcaklığı ve normal bölge özdirenci gibi parametreleri belirlendi.



Şekil 2.10 Özdirenç ölçümlerinin yapıldığı Cryogenic marka sıvı helyum kriyostat sisteminin fotoğrafi

## 2.2.7. Kritik Akım Yoğunluğu Ölçümleri

Süperiletkenlerin önemli parametrelerinden biri de kritik akım yoğunluğudur. Teknolojik uygulama açısından J<sub>c</sub>'nin belirlenmesi önemlidir. Kritik akım yoğunluğu ölçümleri Şekil 2.11'de şematik olarak gösterildiği gibi sıvı azot sıcaklığında (77 K) dört nokta yöntemi kullanılarak yapıldı. Numuneler, sıvı azot sıcaklığında süperiletken durumda iken, güç kaynağından devreye azar azar akım verilir ve iç uçlar arasında gerilim gözlenir. Akım yeterince arttırıldığında, iç uçlar arasında bir gerilim gözlenir ve bu gerilime karşılık gelen akım değeri "kritik akım ( $I_c$ )" olarak adlandırılır. Bu değerin, numune kesit alanına bölümü ile de "kritik akım yoğunluğu ( $J_c$ )" bulunur.



Şekil 2.11 Kritik akım ölçümlerinde kullanılan devrenin şeması

#### 2.2.8. EDS (Energy Dispersive Spectrometry) İle İnceleme

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 xışınları dedektöre ulaşır ve bir bilgisayar yazılımı tarafından işlenerek nicel ve nitel analizler yapılır<sup>(48)</sup>. Üretilen numunelerin nokta analizi ve % olarak atomik dağılımların belirlenmesi, Bolu İzzet Baysal Üniversitesi'nde bulunan JEOL JSM-6390L marka taramalı elektron mikroskobuna ilave edilmiş "EDS2006 Model 550i IXRF System" marka bir dedektör kullanılarak yapıldı (Şekil 2.12).



Şekil 2.12 EDS2006 Model 550i IXRF System isimli EDS cihazı

#### **3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA**

## 3.1. Giriş

Klasik katıhal tepkime yöntemi ile hazırlanan B, Cs ve Li katkılı YBa<sub>2-</sub> <sub>x</sub>B<sub>x</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub>, YBa<sub>2-x</sub>Cs<sub>x</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> ve YBa<sub>2-x</sub>Li<sub>x</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> süperiletken bileşiklerinin, xışını kırınım desenleri, SEM ve EDS analizleri ile elektriksel özdirenç ve kritik akım yoğunluğu ölçümleri yardımıyla; katkı miktarının, numunenin yapısal ve elektriksel özelliklerine etkisi incelendi.

### 3.2. Elektriksel Özdirenç Ölçümleri

Şekil 3.1'de YBa<sub>2-x</sub>B<sub>x</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> süperiletken bileşiğinin x=0,005, 0,01 ve 0,1 katkı oranları için özdirencinin sıcaklıkla değişimi görülmektedir. Buna göre x=0,005 ve x=0,01 katkısında, kritik geçiş sıcaklığı yaklaşık 93,5 K olarak ölçülmesine rağmen x=0,1 katkısında bu değer 65 K'e kadar düşmektedir. Bu durum, katkılanan bor miktarının artmasıyla T<sub>c</sub> değerinin ciddi bir şekilde düştüğünü göstermektedir.

Diğer yandan, x=0,1 katkısının normal bölge özdirenci, diğer iki katkıdan çok daha yüksek çıktığından bunları aynı grafikte gösterebilmek için  $\rho$ =110 K'de değerler normalize edilmiştir. Şekle göre, katkı miktarının artması, T<sub>c</sub> değerini azaltıp, normal bölge özdirencini artırmaktadır.

Yapılan literatür taraması<sup>(49,55)</sup> sonucu elektriksel özdirenç ölçümlerinde, bor katkısının artması ile kritik geçiş sıcaklığının düştüğü görülmektedir. Bu durum, yaptığımız ölçümleri desteklemektedir.



Şekil 3.1 YBa<sub>2-x</sub> $B_xCu_3O_{7-y}$  (x = 0,005, 0,01, 0,1) numunelerinin normalize edilmiş özdirenç-sıcaklık değişim eğrileri

YBa<sub>2-x</sub>Li<sub>x</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> süperiletken bileşiğinin x=0,005, 0,01 ve 0,1 katkı oranları için özdirencinin sıcaklıkla değişimi Şekil 3.2'de görülmektedir. Buna göre x=0,005 lityum katkısında kritik geçiş sıcaklığı yaklaşık 92 K olarak ölçülmüştür. Bu değer, saf hâldeki YBCO bileşiğinin kritik geçiş sıcaklığı mertebesindedir. Öte yandan, lityum katkı miktarını x=0,01 olarak aldığımızda T<sub>c</sub> değeri 90 K'e düşmektedir. Son olarak, katkı miktarını x=0,1 aldığımızda T<sub>c</sub> değeri bu sefer 85 K'e gerilemiştir.

YBa<sub>2-x</sub>Li<sub>x</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> bileşiğinde Li katkısının artmasıyla, kritik geçiş sıcaklığı bir miktar düşmektedir. Bununla birlikte katkı miktarının artmasıyla birlikte normal bölge özdirencinde de artış gözlenmiştir.



Şekil 3.2 YBa<sub>2-x</sub>Li<sub>x</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> (x = 0,005, 0,01, 0,1) numunelerinin özdirençlerinin sıcaklıkla değişim eğrileri

Son olarak YBa<sub>2-x</sub>Cs<sub>x</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> bileşiğinde Ba yerine yüzdece x=0,005, 0,01 ve 0,1 oranlarında sezyum katkılanarak özdirencin sıcaklıkla değişimi Şekil 3.3'deki gibi elde edildi. Buna göre x=0,005 sezyum katkısında kritik geçiş sıcaklığı 92 K olarak ölçüldü. Bu değer, saf YBCO bileşiğinin kritik geçiş sıcaklığı ile hemen hemen aynıdır. Katkı miktarını artırarak üretilen ikinci numune için (x=0,01) de geçiş sıcaklığı yine yaklaşık 92 K olarak ölçüldü. Ancak normal bölge özdirencinin yaklaşık iki kat arttığı anlaşıldı. Sezyum katkısı x=0,1 olarak alındığında ise, T<sub>c</sub> değerinin yaklaşık 90,3 K'e düştüğü görüldü. Yani lityum katkı miktarının artmasıyla birlikte kritik geçiş sıcaklığı nispeten çok az azalmaktadır. Oysa, bu değer, bor katkısı için 65K olarak gözlenmiştir.



Şekil 3.3  $YBa_{2-x}Cs_xCu_3O_{7-y}$  (x = 0,005, 0,01, 0,1) numunelerinin özdirençlerinin sıcaklıkla değişim eğrileri

M. Ausloos ve arkadaşlarının<sup>(50)</sup> Ba yerine 0,05 Cs katarak yaptıkları çalışmada kritik geçiş sıcaklığı 80 K olarak rapor edilmiştir. Oysa 0,005, 0,01 ve 0,1 Cs katarak ürettiğimiz numunelerde bu değer sadece 90,3 K'e kadar inmiştir (Şekil 3.3). J. Bishop ve arkadaşları<sup>(51)</sup> elektriksel özdirenç ölçümlerinde, soğutma sırasında gözüken geçiş sıcaklığının, ısıtma sırasındaki geçiş sıcaklığından genellikle daha düşük olduğundan bahsetmektedir. Bu amaçla, 0,005 Cs katkılı numunenin hem ısıtma hem de soğutma sırasında ölçümleri kaydedildi ve bu durum Şekil 3.4'de gösterildi. Buna göre, ısıtma sırasındaki T<sub>c</sub> değerinin soğutma sırasındaki T<sub>c</sub> değerinden 1 K kadar daha büyük olduğu anlaşıldı.



Şekil 3.4 Cs katkılı YBa<sub>1,995</sub>Cs<sub>0,005</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> numunesinin ısıtma ve soğutma sırasında özdirenç değişim eğrileri

Şekil 3.5'de YBa<sub>1,995</sub> $M_{0,005}$ Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> (M=B, Li, Cs) bileşikleri için özdirencin sıcaklıkla değişimi görülmektedir. Buna göre, aynı katkı miktarı (x=0,005) için bor katkılı bileşikte 93,5 K'de geçiş gözlenirken diğer iki bileşikte yaklaşık 92 K'de bir T<sub>c</sub> değeri gözlenmiştir.

Dikkat edilecek bir diğer nokta ise, lityum katkılı numunenin normal bölge özdirencinin, diğer iki katkıdakinden bir miktar daha yüksek olduğudur.



Şekil 3.5 x=0,005 bor, lityum ve sezyum katkısı için özdirencin sıcaklıkla değişim eğrileri

 $YBa_{1,99}M_{0,01}Cu_3O_{7-y}$  (M=B, Li, Cs) bileşiğinde Ba yerine x=0,01 Bor katıldığında Şekil 3.6'da görüldüğü gibi kritik geçiş sıcaklığı yaklaşık 93,5 K'dir. Bu değer, katkısız YBCO bileşiğinin T<sub>c</sub> değerinden bir miktar daha iyidir.

YBCO bileşiğine yüzdece 0,01 sezyum katıldığında, kritik geçiş sıcaklığı 92 K olmaktadır. Ba yerine aynı oranda lityum katıldığında ise T<sub>c</sub> değeri yaklaşık 90 K'e düşmektedir (Şekil 3.6).

Buna göre Li katkısı, diğer iki katkıya göre kritik geçiş sıcaklığını daha belirgin bir şekilde düşürmektedir. Ancak lityumlu bileşiğin normal bölgedeki özdirencinin sıcaklıkla değişiminin eğimi diğer iki katkıdan daha düşüktür.



Şekil 3.6 x=0,01 bor, lityum ve sezyum katkısı için özdirencin sıcaklıkla değişim eğrileri

YBa<sub>1,9</sub>M<sub>0,1</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> (M=B, Li, Cs) bileşiğinde Ba yerine kütlece yüzde 0,1 oranında bor, lityum ve sezyum katıldığında özdirencin sıcaklıkla değişimi Şekil 3.7'de görüldüğü gibidir. Buna göre, Ba yerine x=0,1 bor katkısı yapıldığında kritik geçiş sıcaklığı yaklaşık 65 K olarak ölçüldü. Aynı oranda lityum katkısı yapıldığında ise T<sub>c</sub> değerinin yaklaşık 85 K'e düştüğü fakat aynı oranda sezyum katıldığında ise T<sub>c</sub>'nin yaklaşık 91 K'de kaldığı gözlendi. Bor katkılı numunenin normal bölge özdirencinin diğer iki katkılı numunenin özdirençlerinden çok daha düşük olması nedeniyle grafiğin daha iyi gözlenebilmesi için özdirenç değerleri 110 K'deki özdirenç değerlerine bölünerek normalize edildi.



Şekil 3.7 x=0,1 bor, lityum ve sezyum katkıları için normalize edilmiş özdirencin sıcaklıkla değişim eğrileri

#### 3.3. Kritik Akım Yoğunluğu Ölçümleri

Kritik akım yoğunlu ölçümleri, standart dört nokta yöntemiyle, sıvı azot sıcaklığında (77 K) ve akım; 5'er mA'lik adımlarla artırılarak uygulandı. YBa<sub>2</sub>. <sub>x</sub>B<sub>x</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> (x=0,005, 0,01) bileşiği için ölçüm sonuçları Şekil 3.8'de görülmektedir. Yapılan ölçümler sonucunda bor katkı miktarının artmasıyla J<sub>c</sub> değerinin azaldığı gözlenmektedir. Kritik akım yoğunluğu x=0,005 katkısı için yaklaşık 65 A/cm<sup>2</sup> iken x=0,01 katkısı için yaklaşık 35 A/cm<sup>2</sup> değerine kadar düşmüştür. Bu da gösteriyor ki bor katkısı, kritik akım yoğunluğunu çok hızlı bir biçimde düşürmektedir.



Şekil 3.8 YBa<sub>2-x</sub>B<sub>x</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> (x=0,005 ve x=0,01) numunelerinin kritik akım yoğunluğu değişim eğrileri

Şekil 3.9'da YBa<sub>2-x</sub>Li<sub>x</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> (x=0,005, 0,01, 0,1) numunelerinin kritik akım yoğunluğu değişim grafikleri görülmektedir. Lityum katkı miktarının en düşük olduğu YBa<sub>1,995</sub>Li<sub>0,005</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> bileşiğinde J<sub>c</sub> yaklaşık 55 A/cm<sup>2</sup> değerinde iken, katkı miktarı x=0,01 alındığında bu değer yaklaşık 22,5 A/cm<sup>2</sup>'ye düşmektedir. En yüksek katkı oranı olan x=0,1'de ise kritik akım yoğunluğu çok hızlı bir şekilde 8 A/cm<sup>2</sup>'ye düşmektedir. Bor katkısında olduğu gibi lityum katkısında da katkı miktarının artması\_kritik akım yoğunluğunun düşmesine sebep olmaktadır.



Şekil 3.9 YBa<sub>2-x</sub>Li<sub>x</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> (x=0,005, 0,01, 0,1) numunelerinin kritik akım yoğunluğu değişim eğrileri

Şekil 3.10'da YBa<sub>2-x</sub>Cs<sub>x</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> (x=0,005 ve x=0,01) bileşikleri için kritik akım yoğunluğunun değişimi görülmektedir. Sezyum katkı miktarı x=0,005'de kritik akım yoğunluğunun değeri yaklaşık olarak 55 A/cm<sup>2</sup>'dir. Sezyum katkısı x=0,01'de ise J<sub>c</sub> değeri bir miktar artış göstererek 65 A/cm<sup>2</sup> seviyesine çıkmaktadır.

Borlu ve lityumlu numunelerde gözlenen, katkı miktarının artmasına bağlı olarak kritik akım yoğunluğunun düşmesi olayı; sezyumlu numuneler için gözlenmedi. Sezyum katkı miktarının artması kritik akım yoğunluğu değerinde bir miktar artışa sebep olmuştur.



Şekil 3.10 YBa<sub>2-x</sub>Li<sub>x</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> (x=0,005, 0,01, 0,1) numunelerinin kritik akım yoğunluğu değişim eğrileri

Şekil 3.11'de YBa<sub>1,995</sub>M<sub>0,005</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> (M=B, Li, Cs) süperiletken bileşikleri için 77 K'deki kritik akım yoğunluğu ölçümleri görülmektedir. Bor katkılı numunede kritik akım yoğunluğu yaklaşık 65 A/cm<sup>2</sup>, lityum ve sezyum katkılı numunelerde ise yaklaşık 55 A/cm<sup>2</sup>'dir. Borlu numunenin J<sub>c</sub> değerinin diğerlerinden belirgin bir şekilde daha yüksek olması, Şekil 3.5'den görülebileceği gibi elektriksel özdirenç değişimleri ile de doğrulanmaktadır.



Şekil 3.11 YBa<sub>1,995</sub>M<sub>0,005</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> (M=B, Li, Cs) numunelerinin kritik akım yoğunluğu değişim eğrileri

Şekil 3.12'de YBa<sub>1,99</sub>M<sub>0,01</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> (M=B, Li, Cs) bileşikleri için 77 K'deki kritik akım yoğunluğu ölçümleri görülmektedir. Bor katkı miktarı x=0,005 için yaklaşık 70 A/cm<sup>2</sup>'lik kritik akım yoğunluğu gözlenirken; katkı miktarının iki katına çıkmasıyla (x=0,01) J<sub>c</sub> değeri yarı yarıya düşmüştür ( $\approx$  37 A/cm<sup>2</sup>). Sezyum katkılı numune için kritik akım yoğunluğu değeri yaklaşık 65 A/cm<sup>2</sup> ve lityum katkılı numune için ise yaklaşık 22,5 A/cm<sup>2</sup> olarak gözlenmiştir. Yani, lityum katkısı için, katkı miktarının iki katına çıkması, kritik akım yoğunluğunu yarıya düşürmüş; sezyumlu katkıda ise 10 A/cm<sup>2</sup>'lik bir artışa sebep olmuştur.



Şekil 3.12 YBa<sub>1,99</sub>M<sub>0,01</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> (M=B, Li, Cs) numunelerinin kritik akım yoğunluğu değişim eğrileri

# 3.4. XRD Ölçümleri

YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> bileşiklerinin karakteristik x-ışınları toz kırınım desenleri, Şekil 3.13'deki gibidir. Şekilden de görülebileceği gibi, oksijen kaybına bağlı olarak kristal yapı, ortorombikten, tetragonale doğru değişmektedir.



Şekil 3.13 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> bileşiğinin (a) ortorombik, (b) tetragonal yapıdaki x-ışını toz kırınım desenleri

Bu değişim, kırınım deseninde yaklaşık olarak  $2\theta=32,5^{\circ}$ 'de bulunan (013) piki ve  $2\theta=32,8^{\circ}$ 'de bulunan (103) pikleri ile  $2\theta=46,7^{\circ}$ 'de bulunan (020) piki ile  $2\theta=47,5^{\circ}$ 'de bulunan (200) piklerinden görülmektedir. Oksijen miktarı azaldıkça ikinci piklerin (103 ve 200) şiddetleri, birincilerden (013 ve 020) büyük olmaktadır.

Buna göre, Şekil 3.14'de bor katkısı yapılmış numunelere ait x-ışını toz kırınım deseni incelendiğinde (103) ve (020) piklerinin (013) ve (200) piklerinden yüksek olduğu görülmektedir. Yani, numunelerde ana faz ortorombiktir. Bu durum, hem Meissner etkisi ile hem de elektriksel özdirenç değişimleri ile doğrulanmıştır.



Şekil 3.14 Bor katkılı (x=0, 0,005, 0,01, 0,1) YBa<sub>2-x</sub>B<sub>x</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> numunelerinin x-ışını toz kırınım desenleri



Şekil 3.15 Bor katkılı (x=0; 0,005; 0,01; 0,1) YBa<sub>2-x</sub>B<sub>x</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> numunelerinin 32–34° aralığındaki x-ışını kırınım desenleri

Şekil 3.15'in incelenmesi sonucu, bor katkı miktarının artmasıyla ortorombik 123-ana fazına ait hem (013) pikinin ve hem de (103) pikinin konumunun gittikçe sola doğru kaydığı gözlenmektedir. Dolayısıyla bor katkı miktarının daha fazla artması, yapıyı tetragonal hâle getirmektedir<sup>(49)</sup>. Bu durum, Azzouz ve arkadaşlarının<sup>(48)</sup> çalışmalarıyla da uyumludur. Şekil 3.16'da lityum katkısı (x=0, 0,005, 0,1) için x-ışınları toz kırınım desenleri görülmektedir. Buna göre, lityum katkısı artmasına rağmen (103) ve (020) piklerinin, (013) ve (200) piklerinden yüksek yani, süperiletken olan ortorombik fazın baskın olduğu görülmektedir. Bu durum, Şekil 3.2'de gösterildiği gibi, elektriksel özdirenç değişimleri ile de doğrulanmaktadır.



Şekil 3.16 Lityum katkılı (x=0, 0,005, 0,1) YBa<sub>2-x</sub>Li<sub>x</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> numunelerinin x-ışını toz kırınım desenleri

Şekil 3.17'de lityum katkısına göre (013) ve (103) piklerinin değişimi görülmektedir. Buna göre, lityum katkı miktarının artmasıyla ortorombik 123-ana fazına ait hem (013) pikinin ve hem de (103) pikinin konumunun, bor katkılı numunelerde olduğu gibi gittikçe sola doğru kaydığı gözlenmektedir. Yani, düzlemler arası *d*-mesafesi bir miktar artmaktadır. Bu da katkının ara yerlere nüfus ettiğini düşündürmektedir.



Şekil 3.17 Lityum katkılı (x=0, 0,005, 0,1) YBa<sub>2-x</sub>Li<sub>x</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> numunelerinin 32–34° aralığındaki x-ışını toz kırınım desenleri

Sezyum katkılı (x=0, 0,005, 0,01, 0,1) YBa<sub>2-x</sub>Cs<sub>x</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> bileşiğine ait x-ışını toz kırınım desenleri de Şekil 3.18'de görülmektedir. Buna göre, numunelerin tavlama sonucunda yapısal faz oluşumlarının tamamlandığı ve ortaya çıkan piklerin literatürde verilen<sup>(52-54)</sup> YBa<sub>2-x</sub>Cs<sub>x</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> pikleri ile uyum içinde oldukları görülmektedir. Süperiletken olmayan tetragonal faza ait pikler, net olarak görülmemektedir. Katkı miktarının artmasıyla birlikte (020) piki sola doğru kaymış; dolayısıyla 20 değerinde bir azalma olmuştur. Yani, d mesafesi, bir miktar artış göstermiştir.

Katkı oranı en yüksek olan x=0,1 numunesi için (013) pikinin şiddetinin (103) piki mertebesine yaklaşmış olması, sezyum katkısının, tetragonal fazın oluşumuna neden olduğunu düşündürmektedir. (100) ve (005) piklerinin konumları da sola doğru bir miktar kaymıştır.

ICDD (The International Centre for Diffraction Data) verilerine dayanılarak, sezyuma ait karakteristik piklerin, numune pikleriyle karşılaştırılması sonucu, herhangi bir karakteristik Cs piki gözlenmemiştir. Bu da, Ba atomları yerine katılan Cs atomlarının, kristal yapıda Ba atomlarının yerine büyük bir olasılıkla yerleştiklerini göstermektedir.



Şekil 3.18 Sezyum katkılı (x=0, 0,005, 0,01, 0,1) YBa<sub>2-x</sub>Cs<sub>x</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> numunelerinin x-ışını toz kırınım desenleri

Şekil 3.19'da sezyum katkılı YBa<sub>2-x</sub>Cs<sub>x</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> bileşiklerinin,  $2\theta$ =32–34° arasındaki x-ışını toz kırınım desenleri görülmektedir. Buna göre sezyum katkı miktarının artmasıyla ortorombik 123-ana fazına ait hem (013) pikinin ve hem de (103) pikinin konumunun bor ve lityum katkılı numunelerde olduğu gibi gittikçe sola doğru kaydığı gözlenmektedir. x=0,1 katkılı örneğin 2 $\theta$ =32–34° aralığındaki iki pikinin şiddetinin hemen hemen eşit çıkmış olması, tetragonal yapıya işaret etmektedir.



Şekil 3.19 Sezyum katkılı (x=0, 0,005, 0,01, 0,1) YBa<sub>2-x</sub>Cs<sub>x</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> numunelerinin 32–34° aralığındaki x-ışını toz kırınım desenleri

# 3.5. Örgü Parametreleri

X-ışını toz kırınım desenlerinden faydalanılarak; borlu, sezyumlu ve lityumlu numunelerin her biri için örgü parametreleri hesaplandı. Şekil 3.20'de bor katkısına karşı örgü parametrelerinin değişimi görülmektedir. Buna göre, katı miktarının artmasıyla birlikte *a* ve *b*-örgü parametrelerinin birbirlerine yakın bir şekilde hareket ettikleri ve azda olsa bir azalma sergiledikleri görülmektedir. Bilindiği gibi oksijen eksikliği y-ekseni boyunca ortaya çıktığından *b*-örgü parametresi *a*-örgü parametresinden daha büyük olmalıdır.



Şekil 3.20 a, b ve c-örgü parametrelerinin bor katkı miktarına göre değişimi

Eğer iyonik yarıçapı küçük olan bir elementle iyonik yarıçapı büyük olan bir element birim hücrede yer değiştirirse ve bu element birim hücrenin uzay boşluğunda yer alıyorsa; *c*-örgü parametresinin küçüleceği söylenebilir. Bu durumda, baryum elementinin iyonik yarıçapının 1,35 Å ve bor elementinin iyonik yarıçapının 0,23 Å olmasından dolayı *c*-örgü parametresinin azalacağı rahatlıkla söylenebilir. Çünkü Şekil 3.20'den görülebileceği gibi *123*-fazının birim hücresinde baryum iyonları, yitriyumun alt ve üst tarafında yer almaktadırlar.

Şekil 3.21'de lityum katkı miktarına bağlı olarak *a*, *b* ve *c*-örgü parametrelerinin değişimi görülmektedir. Buna göre, katkı miktarının artması, lityumlu numunede *a*-örgü parametresinin hızla artmasına sebep olurken; *b*-örgü parametresi nispeten daha az bir artış göstermiştir. Benzer şekilde katkı miktarının artmasıyla birlikte *c*-örgü parametresi de artış göstermiştir.



Şekil 3.21 *a*, *b* ve *c*-örgü parametrelerinin lityum katkı miktarına göre değişimi

Şekil 3.22'de sezyum katkı miktarına bağlı olarak *a*, *b* ve *c*-parametrelerinin değişimi görülmektedir. Buna göre, katkı miktarının artmasıyla *a* ve *b*-örgü parametrelerinin belirgin bir artış göstermediği, buna rağmen *c*-örgü parametresinin bir miktar azaldığı görülmektedir. Buna, baryum atomları yerine giren sezyumun iyonik yarıçapının büyük olması (1,67 Å) nedeniyle O(5) boşluklarından dolayı *a*-eksenini bir miktar genişletmesinin ve böylece *c*-ekseninin bir miktar büzülmesinin neden olduğu tahmin edilmektedir. *b*-ekseninde bulunan O(1) iyonları nedeniyle *a* ve *b*-parametresinde çok fazla bir değişme olmayacağı tahmin edilmektedir. Bu durum 2006 yılında Ö. Bağ<sup>(46)</sup> tarafından hazırlanan yüksek lisans tezinde de ele alınmış ve benzer bulgular ortaya çıkmıştır.



Şekil 3.22 *a*, *b* ve *c*-örgü parametrelerinin sezyum katkı miktarına göre değişimi

## 3.6. SEM İle İnceleme

#### i) Bor Katkılı Numuneler

Şekil 3.23–3.25, klasik katıhal tepkime yöntemiyle üretilmiş olan YBa<sub>2</sub>. <sub>x</sub>B<sub>x</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> (x=0,005, 0,01, 0,1) numunelerin Taramalı Elektron Mikroskobu ile 1000 ve 5000 kez büyütme sonucu elde edilmiş fotoğraflarını göstermektedir. Buna göre; bor katkı miktarının artışının, borun erime sıcaklığının yüksek olmasından dolayı, malzemenin erime sıcaklığının bir miktar yukarı çekilmesine neden olduğu ve böylece büyük tanelerin oluşmasını engellediği düşünülmektedir. Bor katkısı, muhtemelen YBCO'daki sıvı fazın oluşumunu arttırdığından, normalden çok daha iri tanelerin oluşumuna ve bu tanelerin birbirlerine çok iyi temasına neden olmuştur. Katkı miktarı x=0,1 olduğunda ise tane boyutu oldukça küçüldüğünden, taneler arası temas zayıflamakta, dolayısıyla malzeme gözenekli bir hâle gelmekte ve Şekil 3.8'de gösterildiği gibi J<sub>c</sub> değeri de buna bağlı olarak azalmaktadır.



Şekil 3.23 Bor Katkı miktarı x=0,005 olan YBa<sub>2-x</sub>B<sub>x</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> bileşiğinin (a) 1000 kez ve (b) 5000 kez büyütülmüş SEM görüntüsü



Şekil 3.24 Bor Katkı miktarı x=0,01 olan YBa<sub>2-x</sub>B<sub>x</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> bileşiğinin (a) 1000 kez ve (b) 5000 kez büyütülmüş SEM görüntüsü


Şekil 3.25 Bor katkı miktarı x=0,1 olan YBa<sub>2-x</sub>B<sub>x</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> bileşiğinin (a) 1000 kez ve
(b) 5000 kez büyütülmüş SEM görüntüsü

#### ii) Lityum Katkılı Numuneler

Şekil 3.26–3.28, klasik katıhal tepkime yöntemiyle üretilmiş olan YBa<sub>2</sub>.  $_xLi_xCu_3O_{7-y}$  (x=0,005, 0,01, 0,1) numunelerin Taramalı Elektron Mikroskobu ile 1000 kez ve 5000 kez büyütme sonucu elde edilmiş fotoğraflarını göstermektedir. Buna göre, numune yüzeyinde genellikle küçük taneler gözlenirken, iç kısımlarda daha iri tanelerin olduğu görülmektedir. Bor katkılı numuneye kıyasla, taneler arası temas daha zayıftır. Özellikle x=0,01 ve x=0,1 lityum katkılı numunelerde taneler arası boşluklar fazladır. Bu da kritik akım yoğunluğu değerlerinin düşük olmasına neden olmaktadır. Şekil 3.9'daki kritik akım yoğunluğu ölçüm sonuçlarına göre x=0,01 ve x=0,1 katkılı numunelerde J<sub>c</sub> değerlerinin düşük olduğu net bir şekilde görülmektedir.



Şekil 3.26 Lityum katkı miktarı x=0,005 olan YBa<sub>2-x</sub>Li<sub>x</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> bileşiğinin (a) 1000 kez ve (b) 5000 kez büyütülmüş SEM görüntüsü



Şekil 3.27 Lityum katkı miktarı x=0,01 olan YBa<sub>2-x</sub>Li<sub>x</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> bileşiğinin (a) 1000 kez ve (b) 5000 kez büyütülmüş SEM görüntüsü



Şekil 3.28 Lityum katkı miktarı x=0,1 olan YBa<sub>2-x</sub>Li<sub>x</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> bileşiğinin (a) 1000 kez ve (b) 5000 kez büyütülmüş SEM görüntüsü

#### iii) Sezyum Katkılı Numuneler

Şekil 3.29–3.31, YBa<sub>2-x</sub>Cs<sub>x</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> (x=0,005, 0,01, 0,1) numunelerin Taramalı Elektron Mikroskobu ile 1000 kez ve 5000 kez büyütme sonucu elde edilmiş fotoğraflarını göstermektedir. Buna göre, x=0,005 sezyum katkılı numunede taneler arasındaki boşluk diğer iki katkıya göre daha fazladır. Bunun sonucu olarak x=0,005 sezyum katkılı numunenin kritik akım yoğunluğu değerinin daha düşük olması beklenir. Şekil 3.10'da gösterildiği gibi sezyumun kritik akım yoğunluğu değerleri, bu yöndeki varsayımı doğrulamaktadır. Bunun yanında x=0,1 katkılı numunede taneler çok iri yapıda iken x=0,01 katkılı numunede ise taneler daha küçüktür. Katkı miktarının artmasıyla birlikte taneler arası boşluğun azaldığına dair bir şey söylemek güçtür. Çünkü katkı miktarı x=0,01 olan numunede de tane boyutunda bir miktar küçülme söz konusudur. Ancak x=0,1 için; her iki numuneye oranla daha büyük taneler görülmekte ve taneler arası boşluklar da azalmaktadır. Bu da J<sub>c</sub> değerinin yüksek çıkması gerektiğine işaret etmektedir.



Şekil 3.29 Sezyum katkı miktarı x=0,005 olan YBa<sub>2-x</sub>Cs<sub>x</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> bileşiğinin (a) 1000 kez ve (b) 5000 kez büyütülmüş SEM görüntüsü



Şekil 3.30 Sezyum katkı miktarı x=0,01 olan YBa<sub>2-x</sub>Cs<sub>x</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> bileşiğinin (a) 1000 kez ve (b) 5000 kez büyütülmüş SEM görüntüsü



Şekil 3.31 Sezyum katkı miktarı x=0,1 olan YBa<sub>2-x</sub>Cs<sub>x</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> bileşiğinin (a) 1000 kez ve (b) 5000 kez büyütülmüş SEM görüntüsü

### 3.7. EDS Ölçümleri

Şekil 3.32'de katkısız YBCO bileşiğine ait EDS analizi görülmektedir. Buna göre, katkısız YBCO bileşiğinde Y, Ba, Cu ve O elementleri, grafikte keskin pikler göstermektedir. Diğer isimsiz pikler ise nikel yapıdaki numune tutucu kaptan kaynaklanmaktadır.



Şekil 3.32 Katkısız YBCO bileşiğine ait EDS grafiği

YBa<sub>2-x</sub> $M_x$ Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> (M=B, Li, Cs) bileşiğinde x=0,005, 0,01 ve 0,1 katkıları için sırasıyla EDS analizleri incelenmiş ve Şekil 3.33'de gösterilmiştir. Buna göre x=0,005 için ağırlıkça bor katkısı %44,612 iken, bor katkısının x=0,01 olmasıyla bu değer %68,548'e çıkmıştır. Son olarak, katkı miktarın x=0,1 olmasıyla birlikte, ağırlıkça bor oranının %78,399 olduğu görülmüştür.



Şekil 3.33 YBa<sub>2-x</sub>B<sub>x</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> bileşiğinin (a) x=0,005, (b) x=0,01 ve (c) x=0,1 katkıları için EDS analizleri

Bor katkılı numunenin EDS grafikleri incelendiğinde 0,01 katkısı ile 0,1 katkısındaki pikler arasında çok fazla bir artış gözlenmemiştir. Oysa x=0,005 katkılı numunenin grafiğinde Cu pikinin çok şiddetli olduğu gözlenmiştir. Aynı şekilde diğer iki numuneye oranla 0,005 katkılı numunede Ba pikinin şiddetli olması dikkat çekicidir. Bu durum öğütme sırasında yapının tam homojen bir hâle getirilmediğinin ya da kalsinasyon işleminde safsızlıkların uzaklaştırılamadığının bir göstergesi olabilir. Üç katkı için de oksijen konsantrasyonunda çok fazla bir değişiklik gözlenmemiştir.

Şekil 3.34'de YBa<sub>2-x</sub>Cs<sub>x</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> bileşiğinin x=0,005, 0,01 ve 0,1 katkı miktarları için EDS analizleri görülmektedir. Buna göre x=0,005 için sezyum katkısının ağırlıkça oranı %0,671 iken, x=0,01 katkısı için bu değer %0,891'e çıkmıştır. Katkı miktarının x=0,1'e çıkmasıyla numune içersindeki sezyum konsantrasyonun %6,187 değerine çıktığı görülmüştür. Bakır ve baryum piklerinin x=0,01 ve x=0,005 katkılarında şiddetli bir artış göstermesine karşın x=0,1 katkısında bu oran düşmüştür. Üç numunede de en solda görülen şiddetli pik, muhtemelen numune tutucunun nikel alaşımlı pikidir.

EDS cihazındaki dedektörün lityum elementini algılamaması nedeniyle x=0,005, 0,01 ve 0,1 katkıları için yapılan tüm EDS analizlerinde ağırlıkça lityum yüzdesi sıfır olarak çıkmıştır.



Şekil 3.34 YBa<sub>2-x</sub>Cs<sub>x</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> bileşiğinin (a) x=0,005, (b) x=0,01 ve (c) x=0,1 katkıları için EDS analizleri

#### 4. SONUÇ

YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> bileşiğine Ba yerine sırasıyla belli yüzdelerde (x=0,005, 0,01, 0,1) B, Cs ve Li katılarak oluşturulan süperiletken bileşiklerin elektriksel özdirenç ve kritik akım yoğunluğu gibi fiziksel özellikleri incelendi. Ayrıca, x-ışınları toz kırınım desenleri ve elektron mikroskobu görüntüleri elde edildi.

Elde edilen verilere göre, YBCO bileşiğine bor katılmasıyla, katkı miktarının düşük olduğu değerlerde kritik geçiş sıcaklığında hissedilir bir değişme gözlenmezken, katkı değeri %10'a vardığında T<sub>c</sub> değeri yaklaşık 28 K kadar azalmaktadır. Bağlantılı olarak bu numunelerin (x=0,1) SEM fotoğrafları incelendiğinde tane boyutunun, katkı miktarı az olanlardan (x=0,005, x=0,01) çok daha küçük olduğu ve taneler arası boşlukların da önemli ölçüde arttığı görülmektedir. Dolayısıyla numuneye uygulanan bir akım, kendisine rahat ilerleyecek yol bulamayacaktır. Başka bir deyişle, zayıf bağlar (weak links) nedeniyle kritik geçiş sıcaklığı önemli ölçüde düşmüştür. Ayrıca, yine SEM görüntülerinden, bir mikron civarında bol miktarda taneciğin bulunduğu gözlenmektedir.

Bor katkılı numunelerin kritik akım yoğunluğu ölçümleri incelendiğinde, x=0,005 için akım yoğunluğu yaklaşık 35 A/cm<sup>2</sup> iken bu değer x=0,01 için yaklaşık 65 A/cm<sup>2</sup>'ye çıkmaktadır. Bu numunelerin SEM görüntüleri incelendiğinde; numunelerin muhtemelen sıvı fazdan kaynaklanan ve birbirleriyle sıkı temas hâlinde bulunan, ortalama boyları 10µ'dan çok fazla olan tanelerden oluştuğu görülmektedir. x=0,005 katkılı numunenin yüzeyinde küçük boyutlu belli miktarda yabancı fazların

104

bulunduğu görülmektedir. x=0,01 katkılı numunenin yüzeyi ise ilkinkine oranla çok daha temiz gözükmekte ve tanelerin temasının da daha kuvvetli olduğu anlaşılmaktadır. Akım yoğunluğunun yüksek olması da buna atfedilir ve özdirenç ölçümleri de bunu desteklemektedir.

950°C'de 24 saat tavlanarak üretilen bor katkılı YBCO numunelerin x-ışınları toz kırınım desenleri incelendiğinde, 123-fazının karakteristik piklerinden olan ve  $2\theta=32-34^{\circ}$  aralığında gözlenen (013) ve (103) piklerinin konumlarının katkı miktarının artmasıyla orantılı olarak giderek sola doğru kaydıkları; yani, düzlemler arası mesafe olan *d*'nin arttığı anlaşılmaktadır. Diğer yandan, x=0,005 katkısından x=0,1 katkısına kadar, örgü parametrelerinde belirgin bir azalma gözlenirken, bundan sonra hissedilir bir değişme gözlenmemektedir.

950°C'de 24 saat tavlanarak üretilen lityum katkılı YBCO numunelerin elektriksel özdirençleri incelendiğinde; x=0,005 ve x=0,01 katkılı numuneler için kritik geçiş sıcaklığı; 92 K'den 90 K'e ve x=0,1 için de yaklaşık; 85 K'e düştüğü gözlenmektedir. Yani, katkı miktarı arttıkça geçiş sıcaklığı buna bağlı olarak bir miktar azalmaktadır. Ancak buradaki düşüş bor katkılı numune kadar anormal olmamıştır. Benzer şekilde; normal bölge özdirençleri de katkı miktarının artmasıyla artış göstermiştir.

Lityum katkılı numunelerin kritik akım yoğunlukları incelendiğinde; x=0,005 için yaklaşık; 55 A/cm<sup>2</sup> iken, katkı miktarı iki katına çıktığında J<sub>c</sub> değeri yarıya düşmektedir. Katkı miktarının x=0,1'e çıkmasıyla da yaklaşık; 8 A/cm<sup>2</sup> değerine düşmektedir. Bor katkılı numune ile karşılaştırıldığında, x=0,01 katkısı için kritik akım yoğunluğu değerinin bor katkılı numuneden daha düşük olduğu görülmektedir. Bu numunelerin elektron mikroskobu görüntüleri incelendiğinde, katkı miktarının artmasıyla tane boyutunun bir miktar küçüldüğü görülmektedir. Bunların ortalama tane büyüklükleri, bor katkılı numunelerden çok küçüktür. Ayrıca taneler arasında da hissedilir derecede boşluklar dikkat çekmektedir. Buna bağlı olarak, kritik akım yoğunluğundaki azalma anlaşılabilmektedir.

Lityum katkılı numunelerin x-ışınları toz kırınım desenleri incelendiğinde, katkı miktarının artışıyla karakteristik piklerinde sola doğru bir miktar kaydığı gözlenmiştir. Karakteristik desenden farklı olarak az miktarda da olsa yabancı pikler ortaya çıkmıştır. Bu piklerin, muhtemelen lityum fazlalığına bağlı olarak ortaya çıkmış ikili veya üçlü fazlara ait olduğu düşünülmektedir. Bunların örgü parametreleri incelendiğinde; her üç parametresinin de katkı miktarına bağlı olarak arttığı gözlenmiştir. Lityum katkılı numunelerde *c*-örgü parametresi artarken; bor ve sezyum katkılı numunelerde azalmaktadır. Bu da lityum atomlarının, örgüye belli miktarda da olsa girdiğini göstermektedir.

950°C'de 24 saat tavlanarak üretilen sezyum katkılı YBCO numunelerin elektriksel özdirençleri incelendiğinde; x=0,005 ve x=0,01 için yaklaşık 92 K'de kritik geçiş sıcaklığı gözlenirken x=0,1 için T<sub>c</sub>, yaklaşık 90,5 K'de geçiş gözlenmiştir. Katkı miktarının artmasıyla, kritik geçiş sıcaklığında diğer katkıların aksine (B, Li) önemli bir düşüş gözlenmemiştir. Bunların elektron mikroskobu görüntüleri incelendiğinde; ne bor katkısı kadar yoğun ne de lityum katkısı kadar seyrek olmayan taneli yapıda oldukları anlaşılmaktadır. Ayrıca, katkı miktarın artışı ile ortalama tane büyüklüklerinde de hissedilir bir değişme gözlenmemiştir. Bu gözlem, kritik geçiş sıcaklığı verilerini destekler niteliktedir. Sezyum katkılı numunelerin kritik akım yoğunluğu değerleri düşük katkı miktarları için, önemli bir değişiklik göstermemektedir. Bu sonuç, bu numunelerin T<sub>c</sub> değerleri ve SEM görüntüleri ile uyum içindedir.

Örgü parametresi hesabına göre, sezyum katkılı numunelerin a ve b-örgü parametrelerinde önemli bir değişiklik gözlenmezken, c-örgü parametresinde düşük katkılar için bir miktar azalma gözlenmiştir. Buna göre; x=0,01 değerinden sonra örgüye daha fazla sezyum iyonunun girmediği düşünülmektedir.

Sonuç olarak, YBa<sub>2-x</sub>M<sub>x</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> bileşiğine B, Li ve Cs katılması ile bir takım parametreler incelenmiştir. Buna göre düşük miktardaki Cs katkısı 55 – 65 A/cm<sup>2</sup> civarında kritik akım yoğunluğuna neden olmaktadır. x=0,005 için bor katkılı numunede de 65 A/cm<sup>2</sup>'lik J<sub>c</sub> gözlenmektedir. Diğer yandan düşük miktarda bor katkısı, T<sub>c</sub> değerini, katkısız numuneye göre 1 K kadar artırmaktadır. Ancak, hem bor ve hem de lityum katkısının artması, hem J<sub>c</sub> ve hem T<sub>c</sub> değerlerini hızlı bir şekilde azaltmaktadır.

#### KAYNAKLAR

- 1. A. R. Levy, Principles of Solid State Physics, Academic Press, (1972)
- 2. J. Friedel ve A. Guinier, Metallic Solid Solutions, Benjamin, (1963)
- **3.** H. K. Onnes, Leiden Comm, 124, **120**, 121 (1911)
- İ. Avcı, Yüksek Sıcaklık Süperiletken YBCO İnce Filmlerin Hazırlanması ve Josephson Kavşaklarının Elde Edilmesi. Yüksek Lisans Tezi. Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir, (2002)
- C. W. Chu, J. Bechtold, L. Gao, P. H. Hor, Z. J. Huan, R. L. Meng, Y. Y. Sun, Wang ve Y.Y. Xue Superconducting Up To 114 K In the Bi-Al-Ca-Sr-Cu-O Compound System Without Rare-Earth Elements, Phys. Rev. Lett. 60, 941, (1998)
- R. A. Serway, Physics For Scienitsts & Engineers, Third Edition, Part: 44.2, p1291.,(1996)
- 7. W. Meissner and R. Ochsenfeld, Naturwisschaften, 21, 787 (1933)
- J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer, Phys. Rev. Lett. 108, 1175 (1957)
- **9.** B. David Josephson, Phys. Letters **1**, 251 (1962)
- 10. http://www.superconductors.org, (Veri sitesi, Erişim Tarihi: Eylül 2008)
- 11. J. G. Bednorz and K. A. Müller, Z. Phys. B64, 189 (1986)
- J. Akimitsu, Superconductivity Of Metallic Boron In MgB<sub>2</sub> Phys. Rev. Lett.
   86, 4656 (2001)

- E. Kışçam, BiPbSrCaCuO Seramik Süperiletkenlerde Onset Sıcaklığının Katkı Oranlarına Göre Değişimi. Yüksek Lisans Tezi. Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir, (2005)
- V. L. Ginzburg and E. A. Andryushin, Superconductivity Revised Edition, p137, (2007)
- M. E. Yakıncı, Thick Film Glass Ceramic Superconductors Fabrication, Phd Thesis, University of Warwick, (1992)
- H. Boğaz, Bi<sub>1,6</sub>Pb<sub>0,4</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2-x</sub>Sm<sub>x</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (x=0,0 ve 1,0) Süperiletkenlerin Elektriksel Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi. Gazi Üniversitesi, Ankara, (2006)
- R. Hampshie, J. Suttan, and M. T. Taylor, Superconductors Critical Flux Density and Magnnetical Effects, http://teachers.web.cern.ch/teachers/, (2003)
- C. Deniz, M. Tepe ve D. Abukay, II. Ulusal Yüksek Sıcaklık Süperiletkenler Sempozyumu, 23: 106–108 (2001)
- N. Doğan, YBCO(123) Sisteminin Co / Mo Katkılı Kalın Film Üretimi ve Genel Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi. İnönü Üniversitesi, Malatya, (2005)
- 20. C. P. Bean, Magnetizasyon Of Hard Superconductors, Phys. Rev. Let. 8, 250 (1962)
- A. C. Rose-Innes, and E. H. Rhoderick, Introduction To Superconductivity Second Edition, p19, Chapter: 2.21, Pergamon Press, 1978.
- G. Çimen, Bizmut Tabanlı Süperiletken Seramiklerde Katkı Atomları ile Yapı Analizi. Yüksek Lisans Tezi. Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir, (2006)
- 23. M. A. Aksan, M. E. Yakıncı, Y. Balcı, Supercond. Sci. Techonol. 13, 955–963, (2000)

- 24. http://phys.kent.edu/pages/cep.htm, (Veri sitesi, Erişim Tarihi: Kasım 2008)
- A. Şentürk, Investigation Of Current-Voltage Properties Of YBCO and BSCCO Superconductors. Doktora Tezi. Hacettepe Üniversitesi, Ankara, (2006)
- 26. S. Nezir, Amonyum Nitrat Yöntemiyle Hazırlanmış Yüksek Sıcaklık Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O Süperiletken Bileşiklerin Bazı Elektriksel, Yapısal ve Magnetik Özellikleri. Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon, (1996)
- A. Ekicibil, BSCCO Süperiletkenlerinde Yapılan Katkıların Yapısal ve Fiziksel Özelliklerine Etkileri, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana, (2005)
- R. Zan, Bi<sub>2-x</sub>Tb<sub>x</sub>Pb<sub>x</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>3</sub>Cu<sub>4</sub>O<sub>y</sub> Süperiletken Malzemesine Tb Katkısının Etkileri. Yüksek Lisans Tezi. Çukurova Üniversitesi, Adana, (2006)
- 29. H. Okuyucu, Yiterbiyum-Baryum-Bakır Oksit Süperiletken Şeritlerin Sol-Jel Metodu ile Üretimi ve Karakterizasyonu. Doktora Tezi. Gazi Üniversitesi, Ankara, (2002)
- 30. K. Çolakoğlu, Serway Fizik Üçüncü Baskı, Palme Yayıncılık, Bölüm: 44.7, 1305s, Şekil 44.13, Ankara,(1996)
- T. N. Durlu, Katıhal Fiziğine Giriş Üçüncü Baskı, s235–236, Bilim Yayınları, Ankara, (1996)
- 32. M. Yılmazlar, Elektrodifüzyon Yoluyla Ag Katkısının
   Bi<sub>1,6</sub>Pb<sub>0,4</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2,3</sub>Cu<sub>3,3</sub>O<sub>10</sub> (2223) Süperiletkenlerin Yapısal Özellikleri Üzerine
   Etkisi. Yüksek Lisans Tezi. K.T.Ü.,Trabzon, (1997)
- B. Özkurt, Nd ve Gd Katkılı BSCCO Cam Seramik Süperiletken Sisteminin Fiziksel ve İletim Özellikleri. Doktora Tezi. Çukurova Üniversitesi, Adana, (2007)

- M. Koçan, Şakiroğlu, K. Kocabaş, İ. Ercan, II. Ulusal Yüksek Süperiletkenler Sempozyumu, 14, 67–71 (2001)
- 35. R. P. Cogollo, A. C. Mariňo, and H. M. Sánchez, Transport Properties Of YBCO Superconducting Films at Different Oxygen Concentration, IEEE Trans. On Appl. Supercond, Vol.13, pp.2789–2791 (2003)
- 36. S. Nezir, Katmanlı Süperiletkenler, Süperiletkenliğin Temel Prensipleri, Teorileri ve Teknolojik Uygulama Alanları Kış Okulu, Antalya, (2009)
- 37. M. Murakami, T. Oyama, H. Fujimoto, S. Gotoh, K. Yamaguchi, Y. Shiohara, N. Koshizvaka, and S. Tanaka, Melt Processing Of Bulk High Tc Superconductors and Their Aplication, IEEE Trans. Mag., 27, 2, 1479-1486 (1991)
- M. Murakami, Processing Of Bulk YBaCuO, Supercond.Sci.Technol.,5, 185-203 (1992)
- 39. A. Ateş, YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> Süperiletkenlerin "Eritme-Hızlı Soğutma-Büyütme" Metodu ile Üretilmesi, Yapısal ve Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon, (1998)
- **40.** D. Dew-Hughes, Met. Mater. **4**, 741(1988)
- E. Yanmaz, MgB<sub>2</sub> Nano Parçacık Üretimi, Süperiletkenliğin Temel Prensipleri,
   Teorileri ve Teknolojik Uygulama Alanları Kış Okulu, Antalya, (2009)
- **42.** D. Sing, Ceramic Superconductors Developments and Prospects, Ceramics, p741–745, (1998)
- **43.** K. Asada, Met. Mater., **4**, 741 (1988).
- 44. J. H. Kase, S. Sakka, K. Kamiya, K. Makita and Y. Yamomoto, J. Non-Cryst. Solids 63, 223 (1990)

- 45. Zhengquan Tan, Z. I. Budnick, J. L. Peng, L. Zhang and R. N. Shelton, X-Ray Absorption Studies Of Atomic and Electronic Structures Of Nd<sub>2-x</sub>M<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> (M= Ce and Th), Phys. B163, 13–16 (1990)
- 46. Ö. Bağ, Sezyum katkılı Yitriyum 1 Baryum 2 Bakır 3 Oksijen 7
  Süperiletkenlerinin Bazı Fiziksel ve Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi.
  Yüksek Lisans Tezi. Kırıkkale Üniversitesi, Kırıkkale, (2006)
- **47.** Keithley, Low Level Measurements, Precision DC Current, Voltage and Resistance Measurements, 5th Edition, (1993)
- 48. S. Altın, Production of Glass-Seramics BSCCO Superconducting Whiskers and Determination of Physical, Magnetic and Electrical Properties. Yüksek Lisans Tezi. İnönü Üniversitesi, Malatya, (2005)
- F. Ben Azzouz, M. Zouaoui, K. D. Mani, M. Annabi, G. Vantendeloo, M. Ben Salem, Physica C 442, 13–19 (2006)
- **50.** M. Ausloos, Physical Review B, **39**, 2729 (1989)
- David J. Bishop, L. Gammel Peter and A. Huse David, Scientific American Feb., p24, 48 (1993)
- K. Yvon, M. Francois, Crystal Structures Of High-Tc Oxides, Z.Phys. B-Condansed Matter, 76, 413–444 (1989)
- 53. G. Alecu, Romanion Reports of Physics, 56, 404 (2004)
- R. J. Cava, B. Batlogg, R. B. Van Dover, D. V. Murphy, S. Sunshine, T. Siegrist, J. P. Remeika, E. A. Rietman, S. Zahurak and G. P. Espinosa, Physical Review Letter, 59, 1676 (1987)
- 55. U. Topal, H. Ozkan, Supercond. Sci. Technol. 18, 82–86 (2005)

## EK

# YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6,8</sub> bileşiğinin XRD verileri

Card No. : 39-0486 Quality : *	
File Name Super conducting materials	
Formula :Ba2 Cu3 Y O6.8	
Name :Barium Copper Yttrium Oxide	
Elements :Ba Cu Y O	
System :Orthorhombic	
a:3.821 b:3.888 c:11.693	
Alpha:90.000 Beta:90.000 Gamma:90.000	
Lambda:1.54050 Target:Cu	
Relative intensity	
100	
80-	
60-	
10	
40	
المتعادية والمتعادية المتعادية والمتعاد المتعاد المعالية والمتعاد والمتعا	
0.000 20.000 40.000 60.000 80.000	
2Theta	
The Official different terminan is in a little Official different intervalue in the	i
<b>EVEL 21 DETAIL OF VALUE INCENSITY IN K I NO. 21 DETAIL OF VALUE INTERSITY IN K</b> <b>1</b> 7 535 11 723 1 0 0 1 26 59 217 1 592 20 1 2	2
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	- 0 - 12
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	7
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	7
5 27,529 3,237 5 0 1 2 30 62,020 1,495 2 0 2	5
<u>6 27.830 3.203 5 1 0 2 31 62.236 1.490 3 1 2</u>	4
7 30.546 2.924 1 0 0 4 32 62.766 1.479 3 2 1	4
8 32.506 2.752 58 0 1 3 33 65.493 1.424 3 1 1	7
9 32.806 2.728 100 1 0 3 34 68.092 1.376 5 0 2	6
10 33.739 2.654 1 1 1 1 35 68.541 1.368 5 0 1	8
11         36.325         2.471         3         1         1         2         36         68.661         1.366         8         1         0	8
12 38.449 2.339 11 0 0 5 37 68.803 1.363 11 2 2	0
13 38.776 2.320 5 1 0 4 38 72.943 1.296 1 0 3	0
14         40.348         2.233         17         1         1         3         39         73.508         1.287         1         2         1	6
<u>15 45.445 1.994 1 1 0 5 40 74.884 1.267 1 0 2</u>	7
16         46.539         1.950         13         0         0         6         41         75.535         1.258         1         2         0	7
17         46.705         1.943         20         0         2         0         42         77.182         1.235         1         2         2           10         45.575         1.010         10         0         0         0         10	4
<b>18</b> 4/.5/5 <b>1.910 13 2 0 0</b> 43 77.376 <b>1.232 1 0 1</b>	2
$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	3
20         32.570         1.737         3         0         2         3         7         7         1         1         5         1         3         1         7         1         1         1         5         1         3         1         7         1         1         1         5         2         0         1         3         1         1         1         1         5         2         0         1         3         1         1         1         1         1         5         2         0         1         3         1         3         1         3         1         3         1         3         1         3         1         3         1         3         1         3         1         3         1         3         1         3         1         3         1         3         1         3 <th1< th="">         3         1         3         1         3         1         3         1         3         1         3         1         3         1         3         1         3         1         3         1         3         1         3         <th1< th="">         3         1         3</th1<></th1<>	2
$\begin{bmatrix} 21 & 32.737 \\ 1.734 \\ 2 & 1 & 2 & 40 \\ 79.007 \\ 1.211 \\ 3 & 3 & 0 \end{bmatrix}$	- 3
	- 77
22         53.342         1.716         2         2         0         3         47         79.658         1.203         1         1         2           23         53.410         1.714         2         1         2         1         2         1.85         1         0         3	7
22     53.342     1.716     2     2     0     3     47     79.658     1.203     1     1     2       23     53.410     1.714     2     1     2     1     48     81.082     1.185     1     0     3       24     54.909     1.671     2     0     0     7     49     81.682     1.178     2     2     2	745

