

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FİZİK ANABİLİM DALI**

**MEKANİK ALAŞIMLAMA YÖNTEMİNİN  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  SÜPERİLETKENİN**  
**YAPISI ÜZERİNE ETKİLERİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Mehmet BAŞOĞLU**

**AĞUSTOS 2007**

**TRABZON**

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FİZİK ANABİLİM DALI**

**MEKANİK ALAŞIMLAMA YÖNTEMİNİN  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  SUPERİLETKENİN  
YAPISI ÜZERİNE ETKİLERİ**

**Mehmet BAŞOĞLU**

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde  
“Yüksek Lisans (Fizik)”  
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarihi: 15.06.2007  
Tezin Savunma Tarihi : 06.08.2007**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Ekrem YANMAZ  
Jüri Üyesi : Prof. Dr. Mustafa ALTUNBAŞ  
Jüri Üyesi : Yrd. Doç. Dr. Tefik KÜÇÜKÖMEROĞLU**

**Enstitü Müdürü: Prof. Dr. Emin Zeki BAŞKENT**

**Trabzon 2007**

## ÖNSÖZ

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışmanın gerçekleşmesinde değerli görüş ve yardımlarını esirgemeyen çok değerli hocam ve danışmanım sayın Prof. Dr. Ekrem YANMAZ'a en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca her türlü imkânı sağlayan K.T.Ü. Fizik Anabilim Dalı Başkanı sayın Prof. Dr. Ali İhsan KOBYA'ya teşekkür eder saygılarımı sunarım.

Yüksek lisans öğrenimim boyunca değerli görüş ve ilgilerini benimle paylaşan ve her zaman bana destek olan sayın Yrd. Doç. Dr. Alev AYDINER'e teşekkürü bir borç bilirim.

Fizik Bölümünde gerekli araç ve gereç bulmamda yardımlarını ve ilgilerini esirgemeyen Öğr. Gör. Dr. Tayfur KÜÇÜKÖMEROĞLU'na; Yrd. Doç. Dr. Süleyman BOLAT'a; Öğr. Gör. Dr. Kemal ÖZTÜRK'e; bölümdeki tüm hocalarıma ve araştırma görevlisi arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Ayrıca maddi ve manevi destekleriyle bu günlere gelmemi sağlayan aileme en içten saygı, teşekkür ve minnetlerimi sunarım.

Mehmet BAŞOĞLU

Trabzon 2007

## İÇİNDEKİLER

|   | <u>Sayfa No</u> |
|---|-----------------|
| ÖNSÖZ.....  | II              |
| İÇİNDEKİLER.....  | III             |
| ÖZET .....  | V               |
| SUMMARY .....   | VI              |
| ŞEKİLLER DİZİNİ .....   | VII             |
| TABLolar DİZİNİ.....  | IX              |
| SEMBOLLER DİZİNİ .....  | X               |
| 1. GENEL BİLGİLER.....  | 1               |
| 1.1. Giriş .....  | 1               |
| 1.2. Süperiletkenlerin Temel Özellikleri .....  | 2               |
| 1.2.1. Kritik Sıcaklık ve Kritik Manyetik Alan .....  | 2               |
| 1.2.2. Kritik Akım .....  | 5               |
| 1.2.3. Nüfuz Derinliği.....   | 6               |
| 1.2.4. Meissner Olayı.....  | 7               |
| 1.3. Süperiletkenlerin Manyetik Özellikleri .....   | 9               |
| 1.3.1. I. Tip Süperiletkenlerin Manyetik Özellikleri .....  | 11              |
| 1.3.2. II. Tip Süperiletkenlerin Manyetik Özellikleri .....   | 12              |
| 1.4. $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ Süperiletkeni ve Temel Özellikler .....   | 12              |
| 1.5. Mekanik Alaşımlama.....  | 14              |
| 1.5.1. Öğütme Makinesi Modelleri.....   | 17              |
| 1.6. Literatür Özeti ve Çalışmanın Amacı.....   | 21              |
| 2. YAPILAN ÇALIŞMALAR.....  | 23              |
| 2.1. Agad Öğütme Değirmeni Kullanılarak Hazırlanan Örnekler.....  | 23              |
| 2.1.1. $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ Bileşimini Hazırlanması .....   | 23              |
| 2.1.2. $Y_2O_3$ , $BaCO_3$ ve $CuO$ Tozlarının 1:2:3 Oranlarında Karıştırılarak Farklı Sürelerde Öğütülmesi ..... | 24              |
| 2.1.3. Sinterlenmiş $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ Süperiletkeninin Farklı Sürelerde Öğütülmesi .....                         | 24              |
| 2.2. Düzlemsel Bilyeli Değirmen Kullanılarak Hazırlanan Örnekler .....  | 26              |
| 2.2.1. $Y_2O_3$ , $BaCO_3$ ve $CuO$ Tozlarının 1:2:3 Oranlarında Karıştırılarak Farklı Sürelerde Öğütülmesi ..... | 26              |

|   |    |
|---|----|
| 2.2.2. Sinterlenmiş $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ Süperiletkeninin Farklı Sürelerde Öğütülmesi ..... | 26 |
| 2.3. Yapısal Analiz .....   | 27 |
| 2.3.1. Diferansiyel Termal Analiz (DTA) .....   | 27 |
| 2.3.2. X-Işınımı Kırınımı (XRD).....  | 28 |
| 2.3.3. Yüzey Fotoğraflarının Alınması.....  | 29 |
| 2.3.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi.....                                    | 29 |
| 2.4. Fiziksel Analiz.....   | 30 |
| 2.4.1. Düşük Sıcaklık Direnç Ölçümü.....  | 30 |
| 2.4.2. Düşük Sıcaklık Manyetizasyon Ölçümü .....  | 32 |
| 3. BULGULAR VE TARTIŞMA.....  | 34 |
| 3.1. Giriş .....  | 34 |
| 3.2. Agad Öğütme Sistemi.....   | 34 |
| 3.2.1. Diferansiyel Termal Analiz (DTA) .....   | 34 |
| 3.2.2. X-Işınımı Kırınımı (XRD).....  | 36 |
| 3.2.3. Yüzey Fotoğrafların Alınması .....   | 41 |
| 3.2.4. Düşük Sıcaklık Direnç Ölçümü.....  | 43 |
| 3.2.5. Düşük Sıcaklık Manyetizasyon Ölçümleri .....                                       | 45 |
| 3.3. Bilyeli Değirmen Sistemi .....   | 51 |
| 3.3.1. X-Işını Kırınım Desenleri (XRD).....   | 51 |
| 3.3.2. Düşük Sıcaklık Direnç Ölçümü.....  | 56 |
| 3.3.3. Düşük Sıcaklık Manyetizasyon Ölçümleri .....                                       | 58 |
| 4. SONUÇLAR.....  | 64 |
| 5. ÖNERİLER .....   | 65 |
| 6. KAYNAKLAR.....   | 66 |
| ÖZGEÇMİŞ.....   | 69 |

## ÖZET

Bu çalışmada, parçacık boyutu düşürmenin YBCO (Y123) süperiletkenin yapısı üzerine olan etkileri araştırıldı. Agad öğütme ve bilyeli değirmen sistemi kullanılarak parçacık boyutu düşürülen örneklerin yapısal analizleri XRD, DTA ve SEM, fiziksel ve manyetik özellikleri ise düşük sıcaklık direnç ve manyetizasyon ölçümleri kullanılarak yapıldı.

Parçacık boyutu düşürme mekanik alaşımlama yöntemi ile yapıldı. Bu işlem iki aşamada gerçekleştirildi. Birincisi, Y123 stokiometrik oranlardaki tozlar farklı sürelerde öğütme işlemine tabi tutuldular. Buradaki amaç, ısı işlem yapmadan süperiletkenliğin elde edilmesidir. İkinci aşama ise, standart yöntemle üretilen Y123 süperiletkeninin farklı sürelerde öğütme işlemidir. Bu iki aşama agad öğütme sistemi ve bilyeli değirmen sistemi kullanılarak ayrı ayrı yapılarak aralarındaki farklar incelendi.

Agad öğütme ve bilyeli değirmen sistemiyle uzun süre öğütme işlemine tabi tutulan ısı işlem yapılmamış Y123 tozların 20-300 K sıcaklık aralığında süperiletkenlik göstermedikleri M-H eğrilerinden belirlendi. Buna ek olarak, agad öğütme sisteminde öğütülen örneklerin ferromanyetik ve bilyeli değirmenle öğütülen örneklerin paramanyetik oldukları bulundu. Her iki öğütme sisteminde de uzun süre öğütme işlemine tabi tutulan Y123 süperiletken tozlarının öğütme sonucunda yapısının bozulduğu ve belli bir süreden sonra süperiletkenlik özelliğini tamamen kaybettiği bulundu. Ayrıca, önceden süperiletken olan ve agad öğütme sisteminde uzun süre öğütülen örneklerin de ferromanyetik özellik kazandığı bulundu. Uzun süre öğütme sonucunda süperiletkenliği kaybeden örnekler, başlangıçtaki özelliklerini geri kazandırmak amacıyla yapılan ısı işlem sonucunda süperiletkenlik geçiş sıcaklığının önemli ölçüde düştüğü gözlemlendi.

**Anahtar Kelimeler:** Y123 Süperiletkeni, Mekanik Alaşımlama, Parçacık Boyutu, Agad Öğütme Makinesi, Bilyeli Değirmen.

## SUMMARY

### **The Effects of Mechanical Alloying on Structural Properties of YBCO Superconductors**

In this study, the effects of the reduction of particle size on the Y123 superconductor were investigated. The structural analysis of the samples whose particle size were reduced by using an agad mortar machine and planetary ball mills were performed by benefiting from XRD, DTA and SEM, and physical and magnetic properties of the samples were determined using the low temperature resistance and magnetization measurements.

The reduction of particle size was made by means of method of mechanical alloying. This process was performed in two ways. The first, the nominal composition of Y123 powders was ground for different times. The aim of this way is to get superconductivity without heat process. The latter process is to ground for different times on Y123 superconductor produced with standard way. These two processes were carried out by using both agad mortar machine and planetary ball mills, and also the differences between these systems were investigated.

It was seen from M-H curves that Y123 powders which were not subjected to any heat treatment, which were exposed to long time grinding by using agad mortar machine and planetary ball mills showed no sign of superconductivity between 20-300 K. In addition, the samples ground with agad mortar machine showed a ferromagnetic properties while the samples ground with planetary ball mills indicated a paramagnetic properties. It was found that when Y123 superconductor powders were subjected to long time grinding process through both systems, these grinding processes caused decomposition of the compound and also Y123 powders showed no sign of superconductivity after the a notable time. It was determined that the samples which were superconductors before grinding process and ground by using an agad mortar machine for a long time gained ferromagnetic properties. The samples showed no sign of superconductivity after the long time grinding were subjected to heat process to recover the pre-superconductivity properties. After this process, it was seen that superconductor transition temperature of samples decreased considerably to the low temperatures.

**Key words:** Y123 Superconductor, Mechanical Alloying, Particle Size, Agad Mortar Machine, Planetary Ball Mills.

## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa No

|  |    |
|--|----|
| Şekil 1.1. (a) Metallerin öz direncinin sıcaklık ile değişimi, (b) Düşük sıcaklıkta süperiletken öz direncinin sıfıra düşmesi (Rose ve Rhoderick, 1980). ....  | 3  |
| Şekil 1.2. Kritik manyetik alanın sıcaklığa bağlılığı (Müler ve Ustinov, 1997).....  | 4  |
| Şekil 1.3. Manyetik akının süperiletken yüzeyinden içeri nüfuz etmesi (Rose ve Rhoderick, 1980). ....  | 7  |
| Şekil 1.4. İdeal bir iletkenin manyetik davranışı (a)-(b) Örnek dışardan manyetik alan uygulanmadan soğutulularak dirençsiz hale getirildi, (c) Dirençsiz örneğe manyetik alan uygulandı, (d) Manyetik alan kaldırıldı ( Rose ve Rhoderich, 1980). ....  | 8  |
| Şekil 1.5. Süperiletkenin manyetik davranışı (a)-(b) Örnek dışardan manyetik alan uygulanmadan soğutulularak süperiletken hale getirildi, (c) Süperiletken örneğe manyetik alan uygulandı, (d) Manyetik alan kaldırıldı ( Rose ve Rhoderich, 1980). .... | 10 |
| Şekil 1.6. I. Tip süperiletkenlerin mıknatıslanma eğrileri. (a) Dış alan $H_0$ 'ın fonksiyonu olarak B manyetik indüksiyonunun değişimi, (b) Birim hacimdeki manyetik moment M'nin $H_0$ 'a göre değişimi (Müler ve Ustinov, 1997). ....                 | 11 |
| Şekil 1.7. II. Tip süperiletkenlerin mıknatıslanma eğrileri. (a) Dış alan $H_0$ 'ın fonksiyonu olarak B manyetik indüksiyonunun değişimi, (b) Birim hacimdeki manyetik moment M'nin $H_0$ 'a göre değişimi (Müler ve Ustinov, 1997). ....                | 13 |
| Şekil 1.8. Karışık halde örneğe akı nüfuz etmesi (Cyrot ve Pvuna, 1992). ....  | 13 |
| Şekil 1.9. Ortorombik yapıdaki $YBa_2Cu_3O_7$ 'nin birim hücresi (Rothman and Routbort, 1989). ....  | 15 |
| Şekil 1.10. Bilyelerin çarpışması ile öğütülen tozlar (Harris, 2002). ....   | 16 |
| Şekil 1.11. Benjamin ve Volin tarafından tanımlanan mekanik alaşımlamanın beş aşaması (Harris, 2002). ....   | 16 |
| Şekil 1.12. Geleneksel bilyeli değirmenin şematik gösterimi (Harris, 2002). ....   | 18 |
| Şekil 1.13. Geleneksel bilyeli değirmene mıknatıs eklenmesi (Harris, 2002). ....   | 19 |
| Şekil 1.14. Düzlemsel bilyeli değirmenin şematik gösterimi (Harris, 2002). ....  | 19 |
| Şekil 1.15. Çalkalayıcı veya titreştirici değirmen çeşitleri (a) Spex8000 öğütme değirmeni şematik şekli, (b) Yatay silindir şeklindeki değirmen (Harris, 2002). ....  | 20 |
| Şekil 1.16. Aşındırmalı değirmenin şematik gösterimi (Harris, 2002). ....  | 20 |
| Şekil 2.1. Öğütmede kullanılan Retsch marka öğütme makinesi .....  | 24 |



|   |    |
|---|----|
| Şekil 2.2. (a) $Y_2O_3$ , $BaCO_3$ ve $CuO$ tozlarının kalsine edilme grafiği, (b) $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ bileşiğinin sinterleme grafiği .....  | 25 |
| Şekil 2.3. Öğütmede kullanılan Retsch PM100 düzlemsel bilyeli değirmen ve $ZrO_2$ 'ten yapılmış öğütme kabı ve bilyeleri .....  | 27 |
| Şekil 2.4. (a) Diferansiyel Termal Analiz (DTA) sisteminin şematik gösterimi (S: örnek, R: referans örneği), (b) Bilgisayar ortamında çizilen DTA eğrisi (Brown, Michael E., 2001). ..... | 28 |
| Şekil 2.5. Rikagu D/Max III difraktometresi .....   | 29 |
| Şekil 2.6. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) .....   | 30 |
| Şekil 2.7. Düşük sıcaklık direnç ölçümü sisteminin şematik gösterimi .....  | 31 |
| Şekil 2.8. El yapımı kriyostat .....  | 31 |
| Şekil 2.9. Quantum Design PPMS sistemi (URL-1,2007). .....  | 32 |
| Şekil 2.10. PPMS sisteminin VSM modülü (URL-1,2007). .....  | 33 |
| Şekil 3.1. A serisi örneklerin DTA eğrileri .....   | 35 |
| Şekil 3.2. B serisi örneklerin DTA eğrileri .....   | 36 |
| Şekil 3.3. A serisi örnekler için X-ışını kırınım desenleri (XRD) .....   | 37 |
| Şekil 3.4. B serisi örneklerin X-ışını kırınım desenleri .....  | 38 |
| Şekil 3.5. C serisi örneklerin X-ışını kırınım desenleri .....  | 40 |
| Şekil 3.6. A50 örneğinin optik fotoğrafı .....  | 41 |
| Şekil 3.7. A50 örneğinin SEM fotoğrafları .....   | 42 |
| Şekil 3.8. C serisi örneklerin direncinin sıcaklığa bağlılığı .....   | 44 |
| Şekil 3.9. A serisi örneklerin M-H eğrileri .....   | 46 |
| Şekil 3.10. B serisi örneklerin M-H eğrileri .....  | 48 |
| Şekil 3.11. C serisi örneklerin M-H eğrileri .....  | 49 |
| Şekil 3.12. C serisi örneklerin M-H eğrileri .....  | 50 |
| Şekil 3.13. D serisi örneklerin X-ışını kırınım desenleri .....   | 52 |
| Şekil 3.14. E serisi örneklerin X-ışını kırınım desenleri .....   | 53 |
| Şekil 3.15. F serisi örneklerin X-ışını kırınım desenleri .....   | 54 |
| Şekil 3.16. G serisi örneklerin X-ışını kırınım desenleri .....   | 55 |
| Şekil 3.17. E serisi örneklerin normalize direnç-sıcaklık eğrileri .....  | 57 |
| Şekil 3.18. G serisi örneklerin normalize direnç-sıcaklık eğrileri .....  | 57 |
| Şekil 3.19. D serisi örneklerin M-H eğrileri .....  | 59 |
| Şekil 3.20. E serisi örneklerin M-H eğrileri .....  | 60 |
| Şekil 3.21. F serisi örneklerin M-H eğrileri .....  | 62 |
| Şekil 3.22. G serisi örneklerin M-H eğrileri .....  | 63 |

## TABLolar DİZİNİ

|  | <b><u>Sayfa No</u></b> |
|--|------------------------|
| Tablo 1.1. Süperiletken elementlerin kritik sıcaklık ve kritik manyetik alanları.....          | 4                      |
| Tablo 2.1. Başlangıç kompozisyonu hazırlamasında kullanılan toz bileşikler ve miktarları ..... | 23                     |

## SEMBOLLER DİZİNİ

|           |  |
|-----------|--|
| B         | : Manyetik indüksiyon  |
| E         | : Elektrik alan  |
| H         | : Manyetik alan  |
| $H_c$     | : 1. tip süperiletkenlerde termodinamik kritik manyetik alan |
| $H_{c1}$  | : II. tip süperiletkenlerde alt kritik manyetik alan         |
| $H_{c2}$  | : II. tip süperiletkenlerde üst kritik manyetik alan         |
| $I_c$     | : Kritik akım  |
| J         | : Akım yoğunluğu   |
| $J_c$     | : Kritik akım yoğunluğu                                      |
| $J_i$     | : İletim akım yoğunluğu                                      |
| $J_s$     | : Perdeleme akım yoğunluğu                                   |
| M         | : Miknatıslanma  |
| R         | : Direnç   |
| $T_c$     | : Kritik geçiş sıcaklığı                                     |
| $\mu_0$   | : Boşluğun manyetik geçirgenlik katsayısı                    |
| $\lambda$ | : Nüfus derinliği  |
| $\rho$    | : Özdirenç   |

## 1. GENEL BİLGİLER

### 1.1. Giriş

H. Kammerlingh Onnes 1908 yılında helyum gazını sıvılaştırarak düşük sıcaklıklarda çalışma imkânı bulmuştur. 1911 yılında Onnes cıvanın elektriksel öz direncinin sıcaklığa bağımlılığını incelerken 4,19 K'de örneğin direncinin aniden sıfıra düştüğünü ve bu sıcaklığın altındaki sıcaklıklarda bu şekilde kaldığını buldu. En önemlisi, sıcaklık azaldığında direncin dereceli olarak değil de aniden yok olmasıdır. Açıkça bellidir ki, örnek henüz bilinmeyen bir değişime uğramıştır ve sadece elektriksel direnci sıfır olarak karakterize edilmektedir. Bu olay “süperiletkenlik” olarak adlandırılmaktadır. Bu normal durumdan süperiletken duruma geçiş sıcaklığına da kritik sıcaklık denir ve  $T_c$  olarak gösterilir.

Cıvada süperiletkenliğin keşfinden hemen sonra kurşun ve kalay metallerinin de benzer özelliklere sahip olduğu bulundu. Elementler arasında en yüksek geçiş sıcaklığına Nb (9,3 K) sahiptir. Diğer birçok manyetik olmayan metal ve alaşımlar da süperiletken özellik göstermektedir. 1986 yılında yüksek sıcaklık süperiletkenleri keşfedilmeden önce en yüksek geçiş sıcaklığı 23,2 K ile Nb<sub>3</sub>Ge bileşiğine aittir.

Süperiletkenliğin keşfinden kısa bir süre sonra süperiletkenliğin sadece örneği ısıtarak değil, ayrıca örneği bir manyetik alana yerleştirerek de yok edilebileceği bulundu. Bu alan, külçe malzemenin kritik alanı  $H_c$  olarak adlandırılmaktadır. (Seeber, 1998).

Süperiletkenlerin keşfinden 22 yıl sonra W. Meissner ve R. Ochsenfeld manyetik alan altında soğutulan süperiletken bir örneğin manyetik akıyı dışarıladığını gözlemlediler (Müler ve Ustinov, 1997). 1935 yılında London kardeşler Meissner olayını açıkladılar. 1950'de Ginzburg ve Landau süperiletkenliğin düzen parametrelerini tanımlayan makroskobik teori geliştirdiler ve London denklemlerini türettiler. Aynı yıl Fröhlich süperiletkenlik geçiş sıcaklığının, atomal kütle artmasıyla düştüğünü gözledi (Fröhlich, 1950) ve bu Maxwell tarafından doğrulandı (Maxwell, 1950). Bardeen, Cooper ve Schrieffer süperiletkenliğin doğasının teorik olarak anlaşılmasını sağlayan mikroskobik bir teori geliştirdiler (Bardeen vd.,1957). Bu teoriye kısaca “BCS” teorisi adı verildi. Bu teoriye göre süper akımı Cooper çifti adı verilen bağlı elektronlar taşımaktadır ve normal durumla süperiletken durum arasında enerji aralığı vardır. Daha sonra Bean 1962 yılında,

süperiletkenlerin manyetik özellikleriyle ilgili çalışmalarında, süperiletkenleri karakterize eden kritik akım yoğunluğunun, alınganlık ve manyetizasyon eğrilerinden bulunabileceğini gösterdi (Bean, 1962).

Metalik maddelerde ve alaşımlarda kritik sıcaklığı yükseltme çalışmaları uzun süre almasına karşın en yüksek kritik sıcaklık 1973 yılında Nb<sub>3</sub>Ge alaşımında 23,2 K değerine kadar çıkartılabılmıştır ki bu hala süperiletkenliğin gözlenmesinde sıvı helyuma bağımlılığı gerektirmektedir. Sıvı azot sıcaklığının (77 K) üzerinde ve oda sıcaklığına yakın kritik sıcaklığa sahip süperiletken hazırlama çalışmaları metallerde ve metal alaşımlarında bir sonuca ulaşmamıştır. Ancak metaller haricindeki malzemelerde başlangıçta çok düşük olan kritik sıcaklık, 1986'da, IBM Laboratuvarında, G. Bednorz ve A. Muller tarafından hazırlanan La<sub>2-x</sub>Ba<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> seramiğinde 30 K'de süperiletkenliğin gözlenmesi yeni bir çığır açmıştır. Bu çalışmanın ardından "bakır oksit seramikler" veya "yüksek kritik sıcaklık süperiletkenler" adı verilen bu grupta önce Ba yerine Sr ve Ca katkılayarak La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>CaCuO<sub>4</sub> ile 60 K'e ulaşıldı. Daha sonraki çalışmalarda YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (YBCO) ile 92 K, Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>10</sub> (BSCCO) ile 110 K, Tl<sub>2</sub>Ba<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>10</sub> (TBCCO) ile 125 K, HgBa<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>8+x</sub> ile 132 K kritik sıcaklıklarına ulaşıldı.

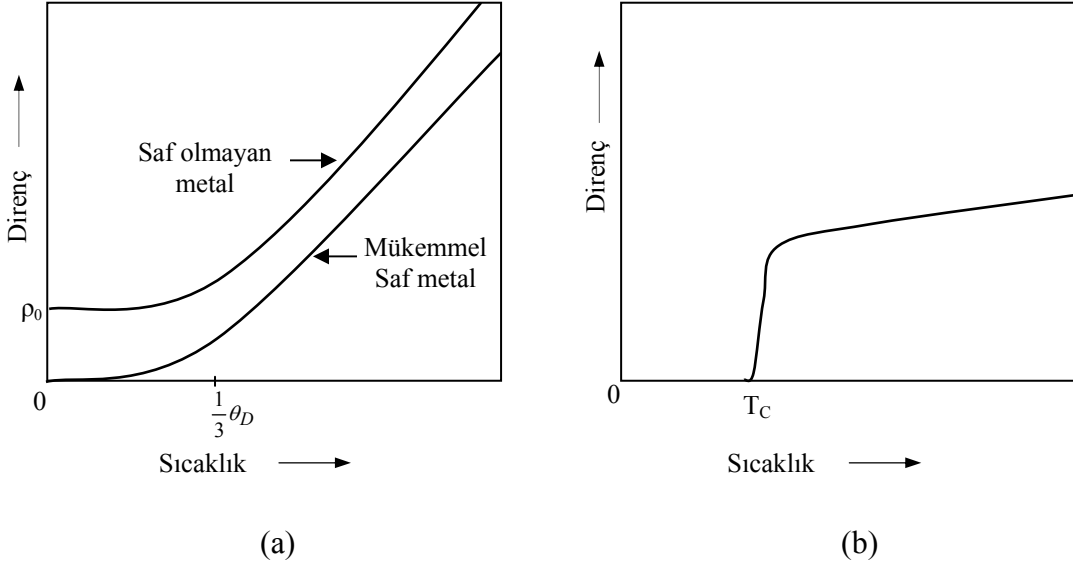
## 1.2. Süperiletkenlerin Temel Özellikleri

### 1.2.1. Kritik Sıcaklık ve Kritik Manyetik Alan

Soğutulduğunda metallerin ve alaşımların elektriksel direnci azalmaktadır. Bunun nedeni, sıcaklık düştüğünde, atomdaki termal titreşimlerin ve dolayısıyla iletim elektronlarının saçılma frekanslarının azalmasıdır. Bu azalma malzemenin karakteristik Debye sıcaklığının yaklaşık 1/3'üne eşit olan sıcaklığa kadar lineerdir, daha aşağıdaki sıcaklıklarda ise T<sup>5</sup> şeklinde değişir. Mükemmel bir saf metal düşünüldüğünde iletim elektronları sadece örgü titreşiminden etkilenecektir ve sıcaklık 0 K'e düştüğünde direnç sıfır olacaktır (Şekil 1.1(a)). Bu mükemmel saf örneğin sıfır direnci süperiletkenlik olayı değildir. Elde edilen hiçbir metal mükemmel saflıkta değildir, az da olsa safsızlık içerir. Bu nedenle iletim elektronları atomların termal titreşiminden saçılacağı gibi bu safsızlıklardan da saçılacaktır. Bu safsızlıklardan saçılma sıcaklığa çok az bağlıdır. Sonuç olarak, çok düşük sıcaklıklara inilse bile metalde bir artık direnç olacaktır (Şekil 1.1(a)).

Bazı elementlerin veya alaşımların sıcaklıkla olan direnç değişimi farklıdır. Bu element veya alaşımların sıcaklığı düşürüldüğünde belirli bir sıcaklıkta ve birkaç Kelvin

sıcaklık aralığında elektriksel direnç aniden sıfıra düşmektedir (Şekil 1.1(b)). Böyle maddelere süperiletken maddeler denir ve bu geçiş sıcaklığına kritik sıcaklık adı verilmektedir. Örnek kritik sıcaklığın altında süperiletken haldedir, kritik sıcaklığın üstünde normal metal gibi davranır (Rose ve Rhoderick, 1980).



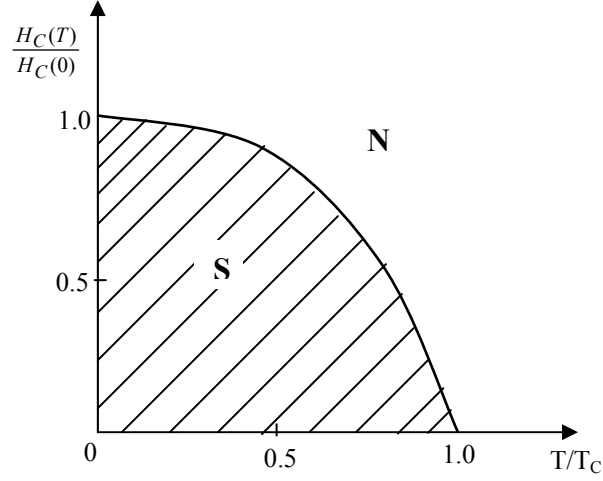
Şekil 1.1. (a) Metallerin öz direncinin sıcaklık ile değişimi, (b) Düşük sıcaklıkta süperiletken öz direncinin sıfıra düşmesi (Rose ve Rhoderick, 1980).

$T_c$  kritik sıcaklığın altına soğutulan bir süperiletken örneğe yeteri kadar büyük manyetik alan uygulandığında süperiletkenliğin bozulduğu görülmüştür. Süperiletkenliğin yok olduğu ve örneğin normal hale geçmesi için gereken bu manyetik alan değerine kritik manyetik alan denir ve  $H_c$  ile gösterilir. Kritik manyetik alanın sıcaklıkla

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

şeklinde değiştiği bulunmuştur.

Burada görüleceği gibi, kritik alanın değeri  $T=0$  K'de maksimumdur.  $H_c(0)$ 'ın değerini bulmak için,  $H_c$ 'nin değeri, belli sıcaklıklarda bulunmakta ve elde edilen eğri 0 K'e uzatılmaktadır (ekstrapole edilmektedir) (Şekil 1.2).



Şekil 1.2. Kritik manyetik alanın sıcaklığa bağlılığı (Müler ve Ustinov, 1997).

Tablo 1.1’de bazı süperiletken elementlerin  $T_c$  ve  $H_c$  değerleri görülmektedir (Müler ve Ustinov, 1997).

Tablo 1.1. Süperiletken elementlerin kritik sıcaklık ve kritik manyetik alanları

| Element         | $T_c / K$          | $H_c(0) / Oe$    | Element | $T_c / K$           | $H_c(0) / Oe$   |
|-----------------|--------------------|------------------|---------|---------------------|-----------------|
| Al              | $1.175 \pm 0.002$  | $104.9 \pm 0.03$ | Pa      | 1.4                 |                 |
| Be              | 0.026              |                  | Pb      | $7.196 \pm 0.006$   | $803 \pm 1$     |
| Cd              | $0.517 \pm 0.002$  | $28 \pm 1$       | Re      | $1.697 \pm 0.006$   | $200 \pm 5$     |
| Ga              | $1.083 \pm 0.001$  | $59.2 \pm 0.3$   | Ru      | $0.49 \pm 0.015$    | $69 \pm 2$      |
| Hf              | 0.128              |                  | Sn      | $3.722 \pm 0.001$   | $305 \pm 2$     |
| Hg ( $\alpha$ ) | $4.154 \pm 0.001$  | $411 \pm 2$      | Ta      | $4.47 \pm 0.04$     | $829 \pm 6$     |
| Hg ( $\beta$ )  | 3.949              | 339              | Tc      | $7.8 \pm 0.01$      | 1410            |
| In              | $3.408 \pm 0.001$  | $281.5 \pm 2$    | Th      | $1.38 \pm 0.02$     | $160 \pm 3$     |
| Ir              | $0.1125 \pm 0.002$ | $16 \pm 0.05$    | Ti      | $0.40 \pm 0.04$     | 56              |
| La ( $\alpha$ ) | $4.88 \pm 0.02$    | $800 \pm 10$     | Tl      | $2.38 \pm 0.04$     | $178 \pm 5$     |
| La ( $\beta$ )  | $6.0 \pm 0.1$      | 1096,1600        | V       | $5.40 \pm 0.05$     | 1408            |
| Lu              | 0.1                | <400             | W       | $0.0154 \pm 0.0005$ | $1.15 \pm 0.03$ |
| Mo              | $0.915 \pm 0.005$  | $96 \pm 3$       | Zn      | $0.850 \pm 0.01$    | $54 \pm 0.3$    |
| Nb              | $9.25 \pm 0.02$    | $2060 \pm 50$    | Zr      | $0.61 \pm 0.15$     | 47              |

### 1.2.2. Kritik Akım

Süperiletkenin kayıpsız taşıyabileceği akım miktarı sınırlıdır. Akım bu kritik miktarı aşarsa süperiletkenlik bozulur ve direnç ortaya çıkar. Süperiletkenlik kaybolmadan örneğin geçirebileceği en yüksek akım değerine kritik akım denir ve  $I_c$  ile gösterilir.

Genelde, bir süperiletkenin yüzeyinde akan akıma iki katkı olur. Örneğin, süperiletken bir telden herhangi bir d.c. akım geçirilsin. Bu akım, yükleri telin içine ve dışına taşıdığı için iletim akımı olarak adlandırılır. Tele dışarıdan bir manyetik alan uygulanırsa, perdeleme akımı oluşur ve alanın tel içine girmesini önler (Meissner olayı). Perdeleyici akımlar iletim akımının üzerine ilave olurlar ve herhangi bir noktadaki akım yoğunluğu  $\vec{J}$ , iletim akımından kaynaklanan  $\vec{J}_i$  ve perdeleme akımlarından kaynaklanan  $\vec{J}_s$  bileşenlerinin toplamı olarak düşünülebilir.

$$\vec{J} = \vec{J}_i + \vec{J}_s \quad (1.2)$$

Herhangi bir noktadaki toplam akım yoğunluğu  $\vec{J}$  kritik akım yoğunluğunu  $\vec{J}_c$  değerini aşarsa süperiletkenlik yok olur.

Bir süperiletken üzerinden akan toplam akım yeterince büyükse, yüzeydeki akım yoğunluğu  $\vec{J}_c$  kritik değerine ulaşacak ve bununla ilişkili olarak yüzeydeki manyetik alan şiddeti kritik manyetik alan  $H_c$  değerine sahip olacaktır. Bunun tersi şekilde, yüzeydeki bir  $H_c$  manyetik alan şiddeti daima yüzey süper akım yoğunluğu  $\vec{J}_c$  ile ilişkilidir. Bu şu genel hipoteze gider: yüzeyde herhangi bir noktada, iletim akımı ve uygulanan manyetik alandan kaynaklanan toplam manyetik alan şiddeti, kritik alan şiddeti  $H_c$ 'yi aştığında süperiletken sıfır direncini kaybeder. Bir süperiletken boyunca direnç olmaksızın geçirilebilen maksimum iletim akımı miktarı, bu süperiletkenin kritik akımının ne olduğuna bağlıdır. Açıkça görülür ki, uygulanan manyetik alan ne kadar güçlü ise kritik akım o kadar küçüktür.

Dışardan uygulanan manyetik alan yoksa sadece iletim akımının oluşturduğu manyetik alan varsa, bu durumda kritik akım, iletkenin yüzeyinde kritik manyetik alan şiddeti  $H_c$ 'yi oluşturan akım olacaktır.

Kritik manyetik alan şiddeti  $H_c$ 'nin sıcaklığa bağlı olduğu, sıcaklık yükseldikçe azaldığı ve geçiş sıcaklığı  $T_c$ 'de sıfıra düştüğü bilinmektedir. Buna benzer şekilde kritik



akım yoğunluğu yüksek sıcaklıklarda azalır. Bunun tersi şekilde, bir süperiletken bir akım taşıyorsa onun geçiş sıcaklığı azalır (Rose ve Rhoderick,1980).

### 1.2.3. Nüfuz Derinliği

Süperiletken mükemmel bir diamanyetik maddedir. Süperiletken örneğin yüzeyinde oluşan yüzey akımları uygulanan manyetik alana ters yönde bir manyetik alan oluştururlar. Manyetik alanın örneğe girmesini engelleyen yüzey akımının tamamı yüzeyde oluşmaz. Eğer akımın sadece yüzeyde olduğu varsayılır ve kalınlığı yok kabul edilirse, akım yoğunluğu sonsuz olur ve bu fiziksel açıdan imkânsızdır. Akım farklı metallere göre değişiklik gösteren yaklaşık olarak  $10^{-5}$  cm kalınlıklı çok ince bir yüzey tabakasından akar. Bu tabaka çok ince olmasına rağmen, süperiletkenin özelliklerini tanımlamada önemli rol oynar.

Süperiletken bir örneğe manyetik alan uygulandığında, içerdeki manyetik akıyı yok edecek şekilde dolaşan perdeleme akımı bu yüzey tabakasının içinden akar. Sonuçta, akı yoğunluğu birden bire örneğin yüzeyinde sıfıra düşmez. Akı, perdeleme akımının aktığı yüzey tabakası içinde sıfıra düşer. Bu nedenle, perdeleme akımının aktığı bu derinliğe nüfuz derinliği denir. Bu derinlikte uygulanan alan yok olur.

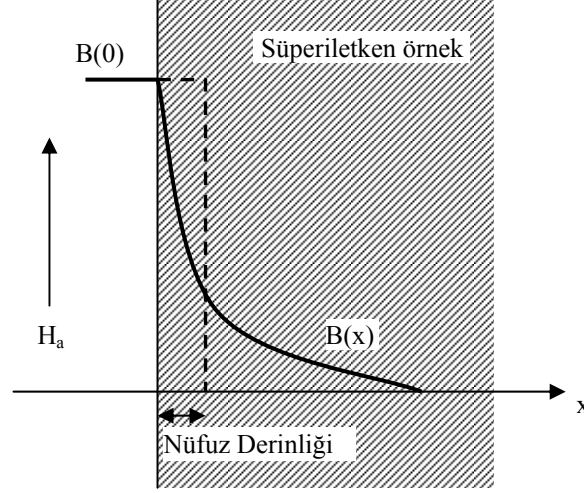
Yarı-sonsuz bir tabakada (Şekil 1.3), sınırdan  $x$  kadar uzaklıkta akı yoğunluğu  $B(x)$  değerine düşerse, nüfuz derinliği  $\lambda$  aşağıdaki gibi tanımlanabilir.

$$\int_0^{\infty} B(x)dx = \lambda B(0) \quad (1.3)$$

Burada  $B(0)$  örneğin yüzeyindeki akı yoğunluğudur.

London teoremine göre, örnek nüfuz derinliğinden daha kalın ise manyetik alan üssel olarak yok olur (Rose ve Rhoderick, 1980).

$$B(x) = B(0)e^{-x/\lambda} \quad (1.4)$$



Şekil 1.3. Manyetik akının süperiletken yüzeyinden içeri nüfuz etmesi (Rose ve Rhoderick, 1980).

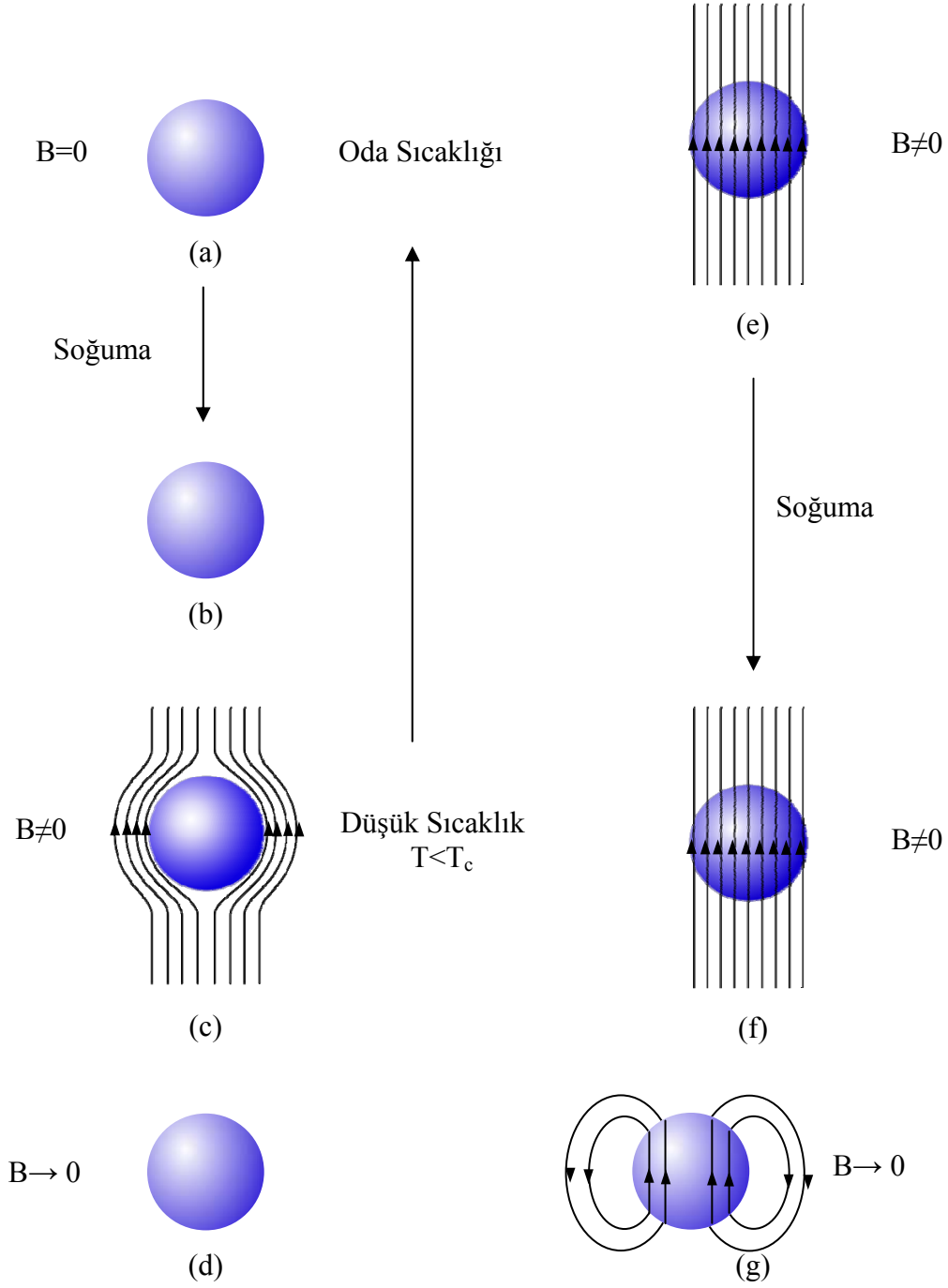
#### 1.2.4. Meissner Olayı

1933 yılına kadar bilim adamları süperiletkenin sıfır dirence sahip ideal bir iletken olduğuna inanıyorlardı. İdeal bir iletkenin sıfır direnç özelliğini bozmayacak şekilde dışarıdan uygulanan zayıf bir manyetik alan içindeki davranışını incelediler.

Önce ideal iletken manyetik alan uygulamadan kritik sıcaklığın altına soğutulur (Şekil 1.4). Sonra dışardan manyetik alan uygulanır. Manyetik alanın örneğin içine nüfuz etmeyeceği kolayca gösterilebilir. İdeal iletkenin yüzey tabakasına manyetik alan nüfuz ettiğinde, Lenz kanununa göre oluşan akım dış manyetik alanın tersi yönünde bir manyetik alan oluşturur. Bunun sonucunda ideal iletkenin içindeki toplam manyetik alan sıfır olur.

Bunu Maxwell denklemleri ile açıklamak mümkündür. Değişen manyetik alan örneğin içinde bir elektrik alan oluşturur.

$$\text{curl}\vec{E} = -\frac{\partial B}{\partial t} \quad (1.5)$$



Şekil 1.4. İdeal bir iletkenin manyetik davranışı (a)-(b) Örnek dışardan manyetik alan uygulanmadan soğutularak dirençsiz hale getirildi, (c) Dirençsiz örneğe manyetik alan uygulandı, (d) Manyetik alan kaldırıldı ( Rose ve Rhoderich, 1980).

Manyetik alan uygulanmadan önce  $\vec{B} = 0$  ve uygulandıktan sonra  $\vec{B} = \text{sabit}$  olduğundan ideal iletkenin içinde  $\vec{E} = 0$  olur. Bu olay farklı bir şekilde açıklanabilir. İdeal iletkenin kritik sıcaklık altındaki öz direnç değeri sıfırdır ( $\rho = 0$ ).  $\vec{E} = \rho \vec{j}$  denkleminde  $j$  oluşan yüzey akımı olmak üzere  $\vec{E} = 0$  olur. Böylece dışardan bir manyetik alan uygulandığında ideal iletkenin herhangi bir noktasında manyetik alanın sıfır olacağı bulunur. Fakat aynı koşullardaki bir ideal iletken manyetik alan altında soğutulduğunda elektrodinamik verilerden tamamıyla farklı sonuçlar elde edilir.  $T > T_c$  sıcaklığında örnek sonlu bir öz dirence sahiptir ve manyetik alan örneğin içine nüfuz eder. Örnek kritik sıcaklığın altına soğutulduğunda manyetik alan örneğin içinde kalır.

1933 yılında W. Meissner ve R. Ochsenfeld yukarıda elde edilen sonuçların ideal bir iletken için geçerli olduğunu, süperiletken için bunun doğru olmadığını buldular.  $T < T_c$  sıcaklığında süperiletken bir örnek içindeki manyetik alan nasıl soğutulduğuna bakılmaksızın her zaman sıfırdır ( $\vec{B} = 0$ ) (Şekil 1.5). Süperiletkenin belirli büyüklükteki bir manyetik alana kadar manyetik alanı içine almaması olayına Meissner olayı denir.

Bu buluş çok önemlidir. Gerçekten,  $\vec{B} = 0$  örneğin geçmişinden bağımsız ise, sıfır indüksiyon  $H < H_c$  durumunda süperiletkenin temel özelliğiymiş gibi davranır. Bu nedenle, durum süperiletkenlik geçişine bir hal dönüşümü olarak bakmayı gerektirir ve sonuç olarak, süperiletkenlik halini incelemek için bütün termodinamik yaklaşımlar uygulanabilir. Böylece süperiletken durum aşağıdaki denklemlere uyar: (Müler ve Ustinov, 1997)

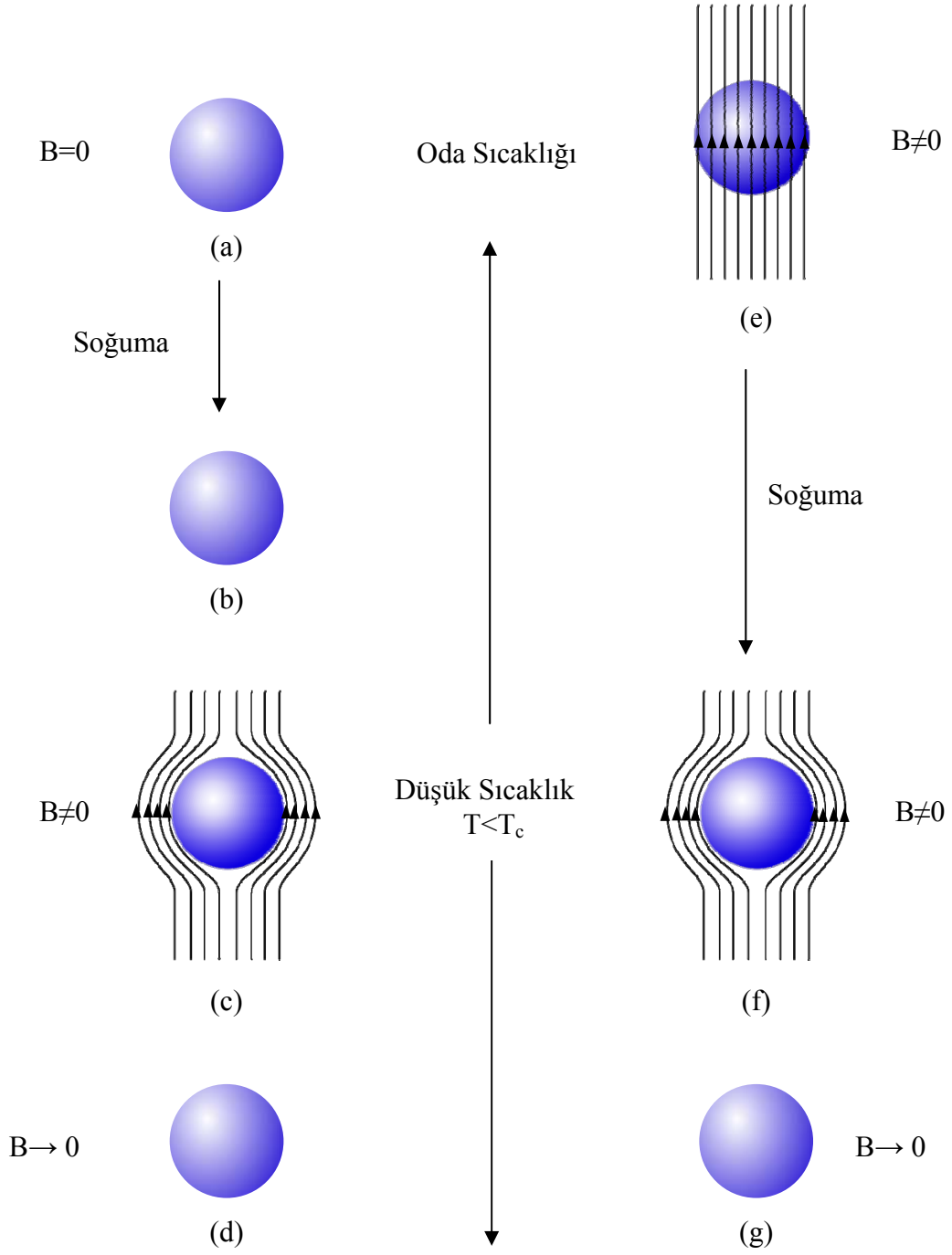
$$\vec{B} = 0 \quad (1.6)$$

$$\rho = 0 \quad (1.7)$$

### 1.3. Süperiletkenlerin Manyetik Özellikleri

Manyetik özelliklerine göre süperiletkenler I. Tip ve II. Tip olmak üzere ikiye ayrılırlar. I. Tip süperiletkenler neobyum hariç tüm süperiletkenlik özellik gösteren elementlerden oluşur. Neobyum, süperiletken alaşımlar ve kimyasal bileşikler II. Tip süperiletkenleri oluşturur. Yüksek sıcaklık süperiletkenleri bu tip süperiletken grubuna girer.

İki grup arasındaki en büyük fark dış manyetik alandaki davranışlarıdır.



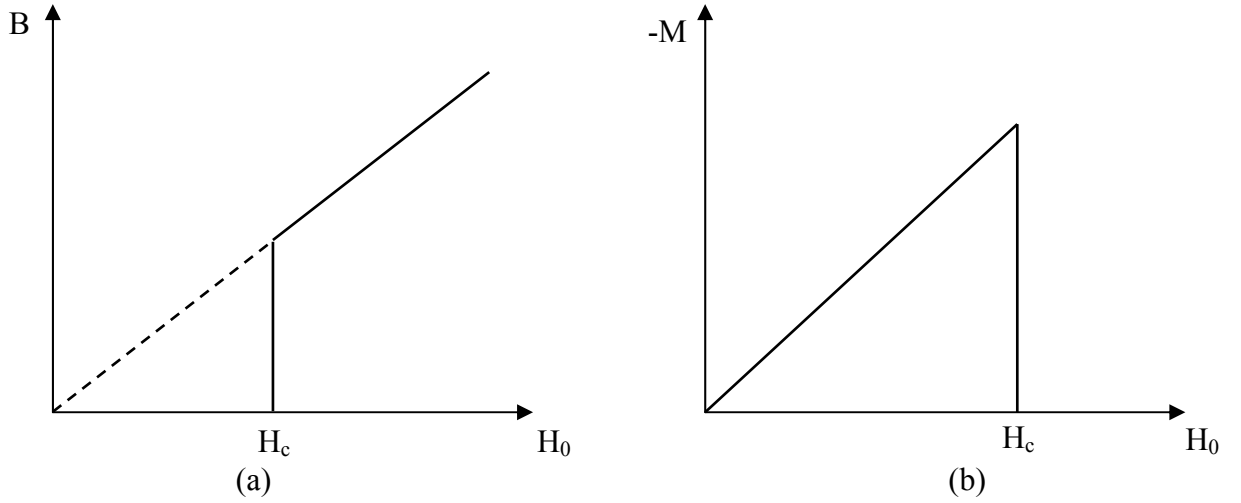
Şekil 1.5. Süperiletkenin manyetik davranışı (a)-(b) Örnek dışardan manyetik alan uygulanmadan soğutulularak süperiletken hale getirildi, (c) Süperiletken örneğe manyetik alan uygulandı, (d) Manyetik alan kaldırıldı ( Rose ve Rhoderich, 1980).

### 1.3.1.I. Tip Süperiletkenlerin Manyetik Özellikleri

Uzun bir silindire paralel olarak dışardan bir manyetik alan  $\vec{H}_0$  uygulansın.  $\vec{H}_0$  artarken, ilk önce silindirin içindeki manyetik alan değişmez ve  $\vec{B} = 0$ 'dır.  $H_0$  değeri  $H_c$  değerine ulaştığında süperiletkenlik bozulur ve manyetik alan silindirin içine nüfuz ederek  $\vec{B} = \vec{H}_0$  olur. Bu silindir örneğın, mıknatıslanma eğrisi ( $B = B(H_0)$ ) Şekil 1.6(a)'da görüldüğü gibidir. Manyetik indüksiyon  $\vec{B}$  ve manyetik alan  $\vec{H}_0$  birbirlerine aşağıdaki gibi bağlantılıdır.

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H}_0 + \vec{M}) \quad (1.8)$$

Burada  $\vec{M}$  birim hacimdeki manyetik momenttir. Mıknatıslanma eğrisinin  $-M$ ,  $H_0$  karşı çizimi Şekil 1.6(b)'deki gibidir.



Şekil 1.6. I. Tip süperiletkenlerin mıknatıslanma eğrileri. (a) Dış alan  $H_0$ 'ın fonksiyonu olarak  $B$  manyetik indüksiyonunun değişimi, (b) Birim hacimdeki manyetik moment  $M$ 'nin  $H_0$ 'a göre değişimi (Müler ve Ustinov, 1997).

### 1.3.2. II. Tip Süperiletkenlerin Manyetik Özellikleri

Uzun bir silindire paralel olarak dışardan bir manyetik alan  $\vec{H}_0$  uygulansın. Başlangıçta, alan artarken silindirin içindeki manyetik indüksiyon sıfır olur. Yani Meissner etkisi gözlenir. Ancak manyetik alan belirli bir değere ulaştığında, silindirin içindeki manyetik indüksiyon belirli bir değer olur, yani manyetik alan örneğe nüfuz eder. Bu alan değerine alt kritik alan denir ve  $H_{c1}$  ile gösterilir. Dışardan uygulanan alan  $\vec{H}_0$ 'ın daha da artırılmasıyla, indüksiyon  $H_0$ 'a eşit olacak ve belirli bir değerde örnek normal duruma geçecektir. Örneğin normal hale geçtiği bu manyetik alan değerine üst kritik alan denir ve  $H_{c2}$  ile gösterilir.

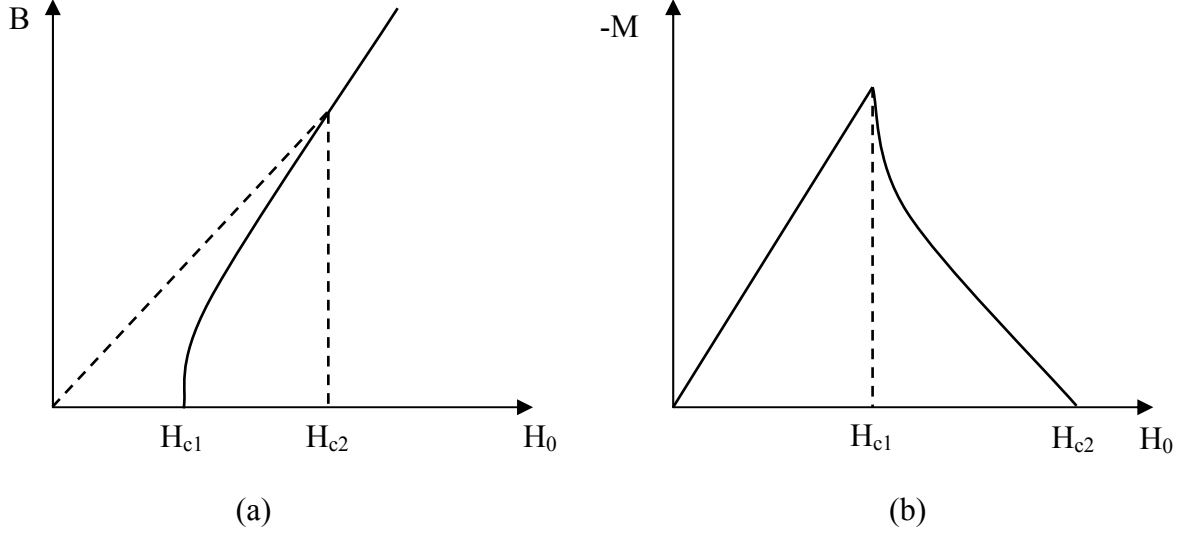
Uzun bir silindire dışardan paralel olarak uygulanan bir alanın oluşturduğu II. tip bir süperiletkenin mıknatıslanma eğrisi Şekil 1.7'deki gibidir. Uygulanan alan değeri  $H_0 < H_{c1}$  iken, silindir içindeki ortalama alan  $\vec{B} = 0$ 'dır. Ancak  $H_{c1} < H_0 < H_{c2}$  iken, düzenli olarak artan B süperiletkenin içine nüfuz eder. Bu alan değeri her zaman uygulanan manyetik alan  $H_0$ 'dan düşüktür ve süperiletkenlik bozulmaz.  $H_0 = H_{c2}$  olduğunda ise, silindirin içinde indüklenen B alanı ortalama olarak  $H_0$ 'a eşit olur ve süperiletkenlik bozulur.

Böylece,  $H_{c1}$ 'in üstünde, II. tip bir süperiletkende Meissner olayı gözlenmez ve süperiletken "Girdaplı hal" (Vorteks hali) olarak bilinen karışık halde bulunur. Uygulanan alan alt kritik alan değerini geçtiğinde, girdaplı bölgeler, normal kısımlardan oluşan fitiller şeklinde olur (Şekil 1.8). Uygulanan alanın şiddeti artırıldığında fitil sayıları artar ve alan üst kritik alana ulaştığında, örnek normal hale geçer. Süperiletken örneğe bu kısmî akı girmesi sayesinde, örnek, normal hale dönmeksizin, uygulanan güçlü manyetik alana dayanabilir (Müler ve Ustinov, 1997).

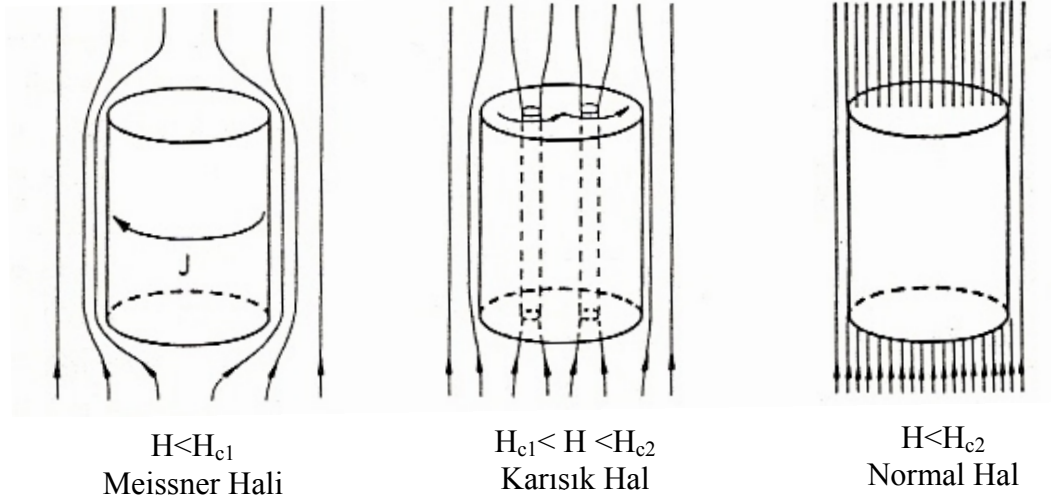
### 1.4. $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ Süperiletkeni ve Temel Özellikler

Süperiletken oksitler, perovskit kristallerle ilişkili bir yapıya sahiptir. Şimdiye kadar keşfedilen bütün yüksek kritik sıcaklığa ( $T_c$ ) sahip oksitlerin hepsi iki veya üç metal oksitle birlikte bakır içermektedir. Günümüzde en çok dikkati çeken süperiletken madde, YBCO (Y123) bileşiği olarak sembolize edilen,  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  bileşiğidir. Bu bileşiğin kristal yapısı içerdiği oksijen miktarına göre ortorombik-tetragonal olarak değişmektedir.  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  bileşiğindeki oksijen miktarı  $0,0 < x < 0,5$  ise kristal yapı ortorombik,  $0,5 < x < 1,0$  ise kristal yapı tetragonaldir (Jorgensen vd., 1987). Kristal yapı (oksijen

miktarı) değişiklik gösterdikçe Y123 bileşiğinin süperiletkenlik kritik sıcaklığı değişmektedir.



Şekil 1.7. II. Tip süperiletkenlerin mıknatıslanma eğrileri. (a) Dış alan  $H_0$ 'ın fonksiyonu olarak  $B$  manyetik indüksiyonunun değişimi, (b) Birim hacimdeki manyetik moment  $M$ 'nin  $H_0$ 'a göre değişimi (Müler ve Ustinov, 1997).



Şekil 1.8. Karışık halde örneğe akı nüfuz etmesi (Cyrot ve Pvuna, 1992).

Y123 süperiletken fazı, çevredeki atmosfere (hava, oksijen vs.) ve oksijen basıncının değerine bağlı olarak 600 °C'den 750 °C'ye kadar ısıtma işlemi boyunca ortorombik-tetragonal faz geçişi gösterir (Specht vd., 1988).



$YBa_2Cu_3O_{7-x}$  ortorombik birim hücresi (Şekil 1.9) c-ekseni boyunca Y, Cu(2), BaO, Cu(1), BaO ve Cu(2) 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. İtiryumun en yakın 8 oksijen komşusu, baryumun ise en yakın 10 oksijen komşusu vardır. Ayrıca, 2-tane perovskite yapıya sahip bakır (Cu) düzlemleri vardır. Oksijen boşluğu ise Y düzleminde 4-tane, Cu(1) düzlemlerinde ikişer tane olmak üzere toplam sekiz tanedir.

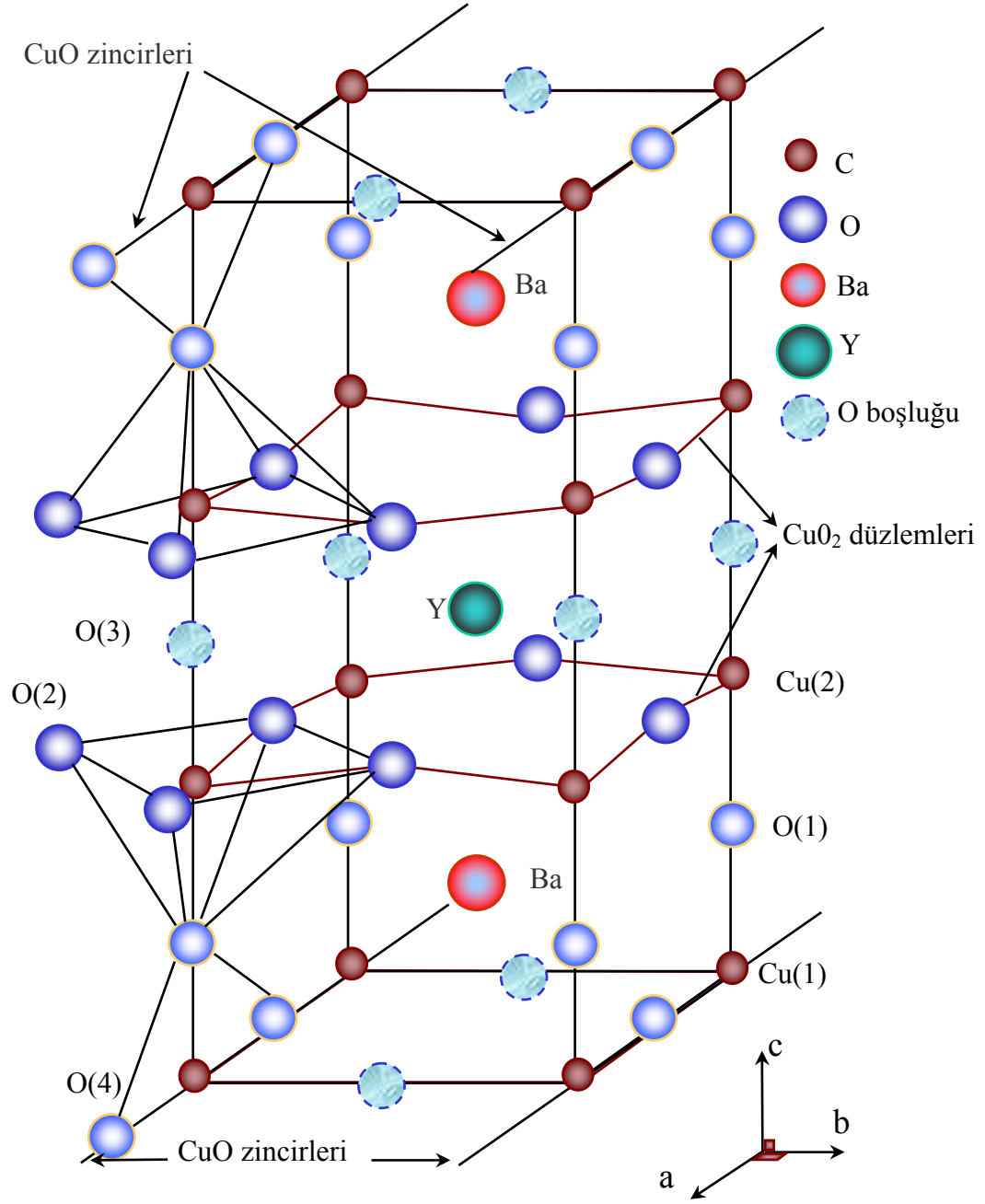
### 1.5. Mekanik Alaşımlama

Mekanik alaşımlama, yaygın olarak kullanılan kimyasal reaksiyon metodu ve ısı işlemin tersine malzemelerin (alaşımı oluşturan maddelerin) deformasyonu işlemine dayanmaktadır. Mekanik alaşımın en önemli noktası maddelerin aşırı deformasyonudur.

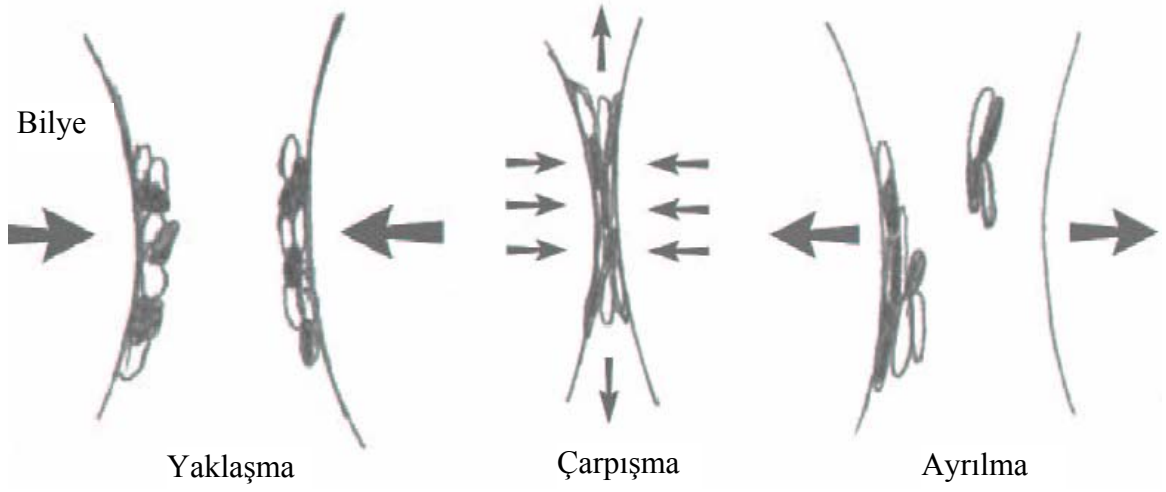
Bu yöntem ilk olarak boya ve mürekkepleri karıştırmak için tasarlanmıştır. Daha sonraları, saf karışımları, ön alaşımlama işleminden geçirilmiş metal tozlarını ve küçük boyutlu seramik tozları alaşım yapmak için kullanılmış ve bu işleme mekanik alaşımlama adı verilmiştir.

Şekil 1.10'da detayları daha sonra tartışılacak olan bilyeli öğütme makinesinde öğütülen tozlar gösterilmektedir. Burada tozlar bilyeler tarafından yakalanarak deforme olmakta ve devam eden öğütme ile karıştırılmaktadır.

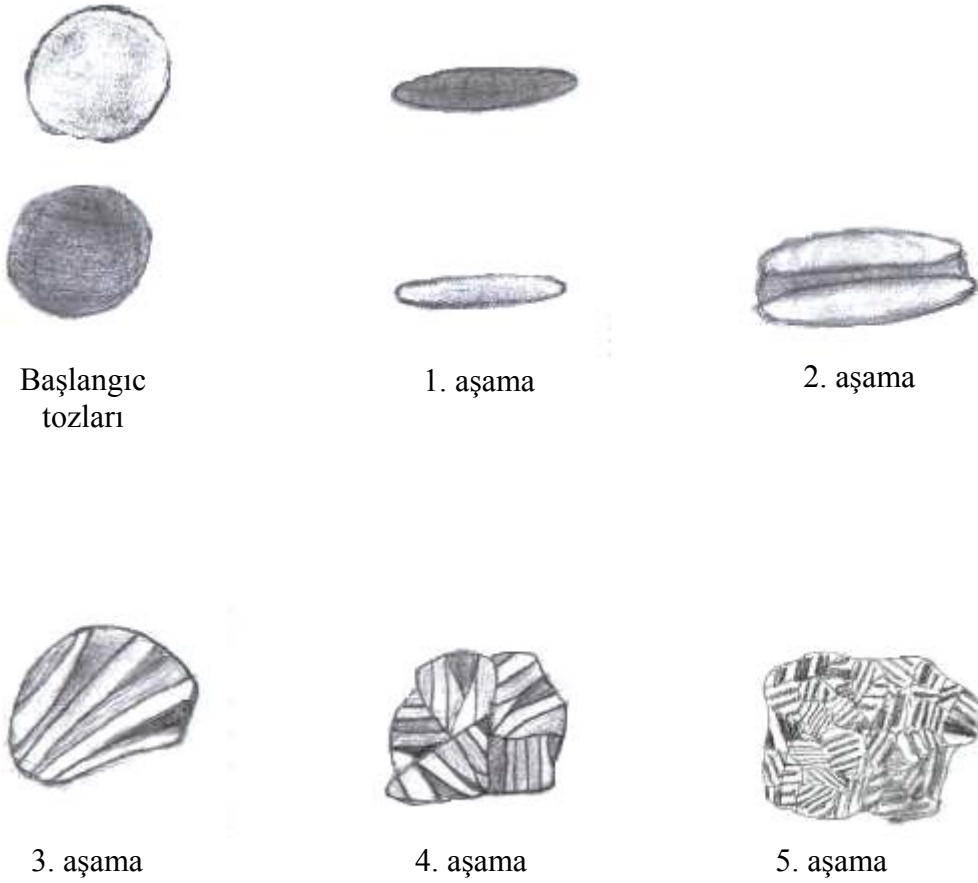
Mekanik alaşımlama birçok farklı toz karışımlara uygulanmıştır. Kullanılan öğütme malzemesinin tipine, bileşenlerin mekanik, karşılıklı reaksiyona girme ve çözünebilme özelliklerine göre farklı alaşım sistemleri bulunmuştur. Benjamin ve Volin alaşımlamanın beş ilerleme aşamasını aşağıdaki gibi tanımlamışlardır (Şekil 1.11).



Şekil 1.9. Ortorombik yapıdaki  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 'nin birim hücresi (Rothman and Roubort, 1989).



Şekil 1.10. Bilyelerin çarpışması ile öğütülen tozlar (Harris, 2002).



Şekil 1.11. Benjamin ve Volin tarafından tanımlanan mekanik alaşımlamanın beş aşaması (Harris, 2002).

1. *Parçacıkların yassılaştırılması*: Parçacıklar ince bir tabaka halinde ezilirler.
2. *Parçacıkların birleşmeye başlaması*: Yassılaştıran parçacıklar ince tabakalı yapıları veya tabakalaştırmış bileşik parçacıklarını oluşturmak için birleşirler.
3. *Eşit boyutlu parçacıkların oluşumu*: Tabakalı yapılar artık düz değil, daha ince ve yuvarlaktır. Bu şekil değişimi tozların aşırı deformasyonundan sonra oluşur.
4. *Gelişigüzel birleşme yönelimi*: Boyutları birbirine yakın olan parçacıklardan oluşan parçalar farklı yönlerde birleşmeye ve tabakalı yapılar küçülmeye başlar.
5. *Kararlı hale gelme*: Farklı yönlerde oluşan parçacıkların birleşmesiyle maddenin yapısı yavaş yavaş oluşmaya başlar (Harris, 2002).

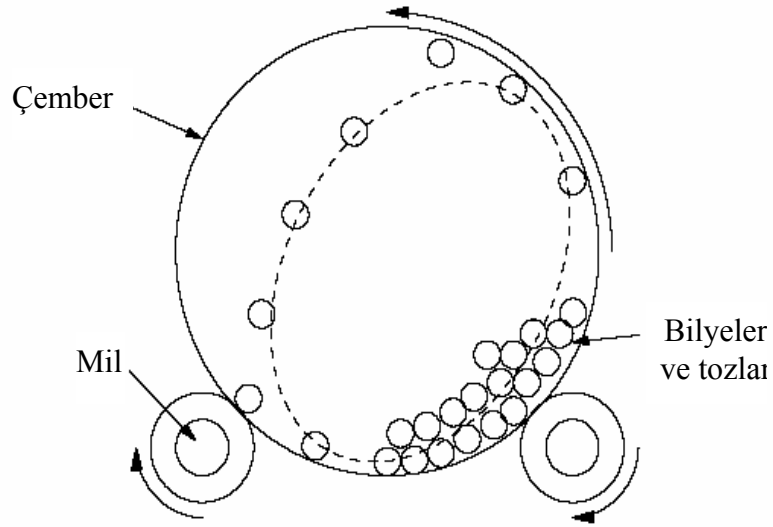
### 1.5.1. Öğütme Makinesi Modelleri

Malzeme bilimciler, öğütme koşullarının değişiminin alaşım üzerindeki etkisini gözlemlemek için farklı öğütme tipleri tasarlamışlardır. Yaygın olarak kullanılan öğütme tiplerinden bilyeli öğütme bunların en önemlisidir. Bilyeli öğütme, kullanılan mekanizmalara göre 4 gruba ayrılır.

- ❖ Geleneksel bilyeli değirmen
- ❖ Düzlemsel bilyeli değirmen
- ❖ Çalkalayıcı veya titreştiren değirmen
- ❖ Aşındırmalı değirmen

Her bir makinenin özellikleri, dönme hızı, açısı ve çarpma frekansı kullanılarak belirlenebilir.

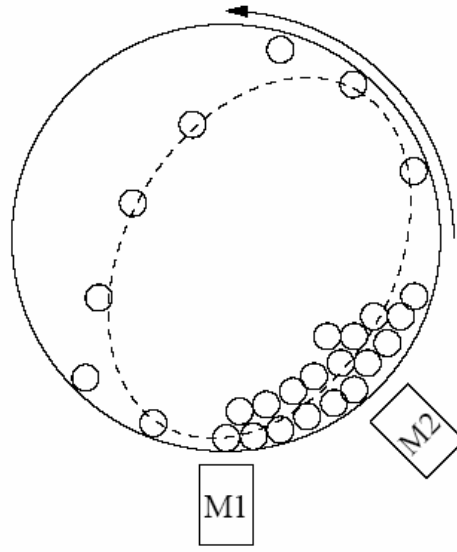
*Geleneksel Bilyeli Değirmen*: Şekil 1.12’de görüldüğü gibi geleneksel bilyeli değirmende öğütme ortamı, dönen çember ve bu çemberin dönmesini sağlayan mil veya şaftlardan oluşur. Bu sistem basitçe 10–20 cm çaplı öğütme bilyeleri ve birkaç metre çaplı bir çemberden oluşur. Daha büyük çaplı çemberler daha yüksek şiddetli çarpışma üretmektedir. Öğütme ortamındaki hareket incelendiğinde, çarpışma şiddeti çok düşük olduğundan küçük öğütme çemberli sistemlerde tozlardan alaşımın oluşmadığı görülmüştür. Yapılan çalışmalarda mekanik alaşımın oluşabilmesi için bu çember çapının en az 1 metre olması gerektiği belirtilmiştir.



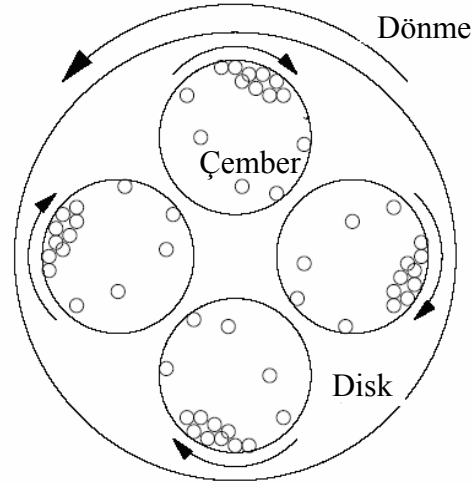
Şekil 1.12. Geleneksel bilyeli değirmenin şematik gösterimi (Harris, 2002).

Sadece yer çekiminin, gerekli öğütme şiddetini sağlayamadığı durumlarda ortama ek bir kuvvet uygulayarak daha yüksek çarpışma şiddeti üretebilecek değişiklikler tasarlanabilir. Bir değişiklik olarak Şekil 1.13'te gösterildiği gibi sisteme mıknatıslar eklenmiştir. Mıknatıslar demir olan öğütme bilyelerini çekerek topların kütlelerinin yapacağı etkiyi 80 kat artırır. M1 mıknatısı topların düşme hızını ve aşındırma etkisini artırırken M2 mıknatısı öğütücünün tabanına yakın dönme aşınmalarına yardım ederek, topların çember etrafındaki hareketini hızlandırır. Öğütme koşulları, mıknatısların konumlarını ve güçlerini ayarlayarak değiştirilebilir.

*Düzlemsel Bilyeli Değirmen:* Düzlemsel bilyeli değirmende öğütme şiddetini destekleyici bir merkezkaç kuvveti kullanılır ve Şekil 1.14'te gösterildiği gibi birbirine bitişik birden fazla çembere sahiptir. Her çember yatay mil gibi işler ve büyük dönen bir diskin üzerine konur. Bu disk, merkezinden uzağa konulmuş çemberin duvarının en dışta kalan kısmında öğütme şiddetini artırır. Çemberler diske göre zıt yönde dönerler. Kapağı saydam şişeler kullanılarak bilyelerin izlediği yol ve çarpışmalar gözlenir.



Şekil 1.13. Geleneksel bilyeli değirmene mıknatıs eklenmesi (Harris, 2002).

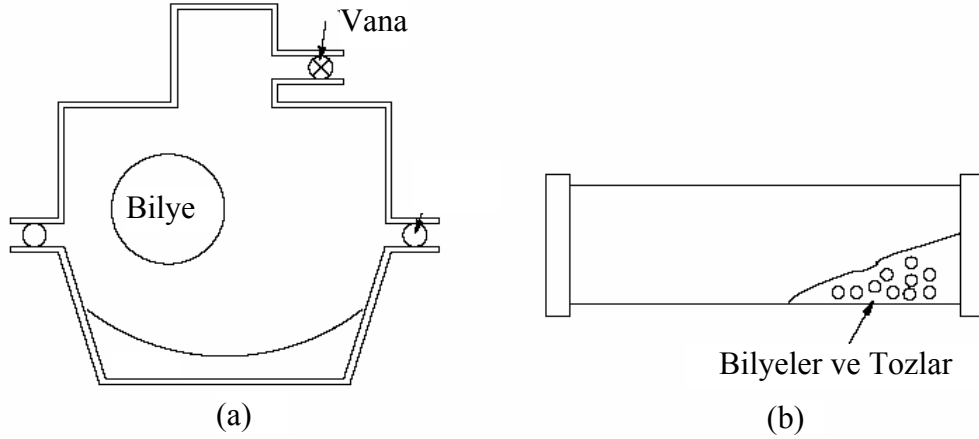


Şekil 1.14. Düzlemsel bilyeli değirmenin şematik gösterimi (Harris, 2002).

*Çalkalayıcı veya Titreştiren Değirmen:* Bu öğütme tipinde öğütme şiddeti diğerlerine göre daha yüksektir. Öğütme çemberinin salınım hareketi dönen mil kullanılarak elde edilen vuruştan daha fazla etkiye sebep olur.

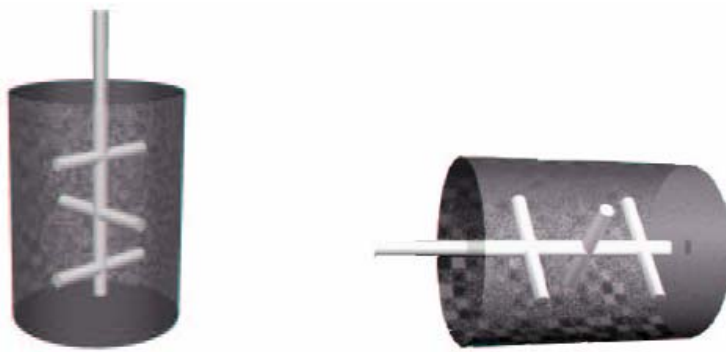
Şekil 1.15(a)'da SPEX CertiPrep tarafından üretilen SPEX8000 değirmende kullanılan öğütme çemberinin özellikleri gösterilmektedir. Çember 50–60 Hz frekanslı bir salınım hareketi yapar. Bu salınım hareketi topların çember duvarına daha hızlı çarpmasına

neden olur. Şekil 1.15(b) çoğunlukla kullanılan silindir şeklindeki bir öğütme çemberini göstermektedir. Çember 2mm genişliğinde 60 Hz frekanslı titretilmektedir. Öğütme şiddetini değiştirmek için titreşim genişliği ayarlanabilir.



Şekil 1.15. Çalkalayıcı veya titreştirici değirmen çeşitleri (a) Spex8000 öğütme değirmeni şematik şekli, (b) Yatay silindir şeklindeki değirmen (Harris, 2002).

*Aşındırmalı Değirmen:* Son öğütme tipi olan aşındırmalı değirmen silindir şeklinde bir çembere sahiptir. Çember içinde bulunan toprak bir pervane yardımıyla karıştırılmaktadır. Şekil 1.16'da dikey ve yatay olmak üzere iki aşındırmalı değirmen gösterilmektedir. İki öğütme tipi de birbirine benzer olmasına rağmen, öğütme çemberlerinin yönünün değişmesi ile öğütme şiddeti önemli derecede değişmektedir (Menary , 2004; Harris, 2002).



Şekil 1.16. Aşındırmalı değirmenin şematik gösterimi (Harris, 2002).

## 1.6. Literatür Özeti ve Çalışmanın Amacı

Y123 süperiletkeninin bulunuşundan günümüze kadar bu süperiletkenin yapısal ve fiziksel özelliklerinin iyileştirilmesi amacı ile değişik araştırmacılar tarafından tane boyutunun etkisinin incelendiği çalışmalar yapılmıştır.

Li ve Vipulanandan'ın yaptıkları çalışmada mikroyayma (microemulsiyon) metodu ile 117 nm çapında Y123 taneleri ürettiler. Onlar, tane boyutunun azaltılmasıyla Y123 süperiletken fazı üretim sıcaklığının 900 °C'nin üstünden 800 °C'ye düşürülmesi gerektiğini tespit ettiler (Li ve Vipulanandan, 2003; Nagy, 1999). Kezuka vd. nano boyutta Y123 üretmenin diğer bir yolu olarak "jet mill" yöntemini kullandılar. Bu metotla tane boyutunun 40-100 nm'ye kadar düştüğü gözlemlendi (Kezuka vd., 1997). Ayrıca mekanik alaşımlama yöntemi, nano boyutta tanecik elde etmek için kullanıldı. Bu yöntem, nano kristal MgB<sub>2</sub> tozlarının tel ve teyp süperiletkenlerin yapımında kullanıldı ve yapılan çalışmalarda kritik akım yoğunluğunun arttığı gözlemlendi (Perner vd., 2005; Schultz ve Eckert, 1994; Gümbel vd., 2002). Nariki vd. yaptıkları çalışmada Gd-Ba-Cu-O külçe süperiletkenini eritme yöntemiyle hava ortamında ürettiklerinde, inceltmiş Gd211 parçacıklarını başlangıç malzemesi olarak kullandılar. Onlar Gd211 parçacık boyutu azaltıldığında T<sub>c</sub>'nin azaldığını gözlediler. Ayrıca Gd211 parçacık boyutunun azaltılmasının kritik akım yoğunluğu gelişiminde etkili olmadığını buldular. Gd211 parçacık boyutunun azaltılmasının kötü etkisi Ag ilavesi ile azaltıldı ve böylece kritik akım yoğunluğunun yükselmesi sağlandı. 0.7 µm boyutundaki Gd211 parçacık içeren Gd-Ba-Cu-O/Ag külçe örneği 77 K'de 6×10<sup>5</sup> A/cm<sup>2</sup>lik kritik akım yoğunluğu gösterdi (Nariki vd., 2001). Z.M. Yu vd. Y211 parçacık boyutunun ve düzenli dağılımının Y123 külçe süperiletkenliğin manyetik kaldırma kuvveti özellikleri üzerinde etkili olduğunu belirttiler. Yüksek kaliteli Y123 süperiletkeni hazırlamada, oksijenleme sıcaklığı, külçe Y123'nun hem kritik sıcaklığı hem de mikro yapısında önemli rol oynamaktadır. Onlar ön sinterleme sıcaklığının azaltılmasının Y211 parçacık boyutunun azaltılmasında CeO<sub>2</sub> ilavesinden daha etkili olduğunu buldular (Yu vd., 2003 ). Toz eritme yöntemiyle (PMP) üretilen YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> ve Y<sub>0,4</sub>Gd<sub>0,6</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> örneklerinin karşılaştırmalı manyetizasyon ölçümlerinde, farklı sıcaklıklardaki kritik akım yoğunluğu ve akı çivileme kuvveti değerlerinin Gd eklenmiş örnekte daha büyük olduğu saptandı. Bu çalışmada örneğe Gd eklenmesi ile Y123'deki Y211 parçacık boyutlarının 3.2 µm'den 0,96 µm'ye azaldığı görüldü. Y211 parçacıklarının boyutlarındaki azalma ise, örnekteki mikro çatlakların



azalmasını ve Y123 ile Y211 fazları arasındaki etkileşim yüzeyinin artmasına neden oldu. Etkin akı çivileme merkezi özelliğine sahip olan Y123 ile Y211 fazları arasındaki ara yüzeyin artması ise kritik akım yoğunluğu ( $J_c$ ) ve akı çivileme merkez yoğunluğunun artmasına sebep oldu (Feng vd., 1998). Xu vd. aseton, etanol veya toluen gibi farklı ortamlarda bilyeli öğütme yöntemi ile hazırlanmış B tozlarının  $MgB_2$  süperiletkeni üzerine etkilerini araştırdılar. Yapılan çalışmada, özellikle bu yöntemle toluen ortamında hazırlanan B tozları daha küçük boyutlu  $MgB_2$  taneleri oluşumuna neden olduğu ve bu durum yüksek manyetik alan altında daha yüksek kritik akım yoğunluğuna ulaşılmasına imkân sağladığı görüldü. 8 T ve 5 K'de hesaplanan  $J_c$   $5 \times 10^3$  A/cm<sup>2</sup> olarak bulundu (Xu vd., 2006; Fischer, 2003). Xu vd. sitrik asitli püskürtme kullanılarak nano boyutta süperiletken oksit malzeme hazırlamak için yeni bir teknik geliştirildiler. Bu çalışmada elde edilen Y123 tanelerinin ortalama boyutu tavlansız örneklerde 40-60 nm ve tavlansız örneklerde 100-150 nm olarak tespit edildi (Xu vd., 2002).

Yukarıda bahsedilen süperiletkenin yapısal ve fiziksel özelliklerinin iyileştirilmesinde kullanılan yöntemlere, mekanik alaşımlama metodunun alternatif bir yöntem olabileceği düşünüldü. Bu nedenle, bu çalışmanın amacı uzun süre öğütme yöntemi (mekanik alaşımlama) kullanılarak  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  bileşiğinin parçacık boyutunu azaltmak ve böylece parçacık boyutunun üretilen külçe süperiletkenin yapısal ve fiziksel özellikleri üzerindeki etkisini araştırmaktır.

## 2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

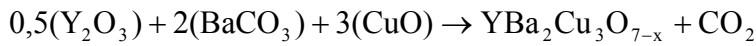
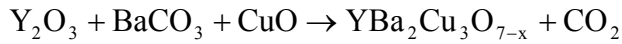
Bu bölümde, çalışmada kullanılan örnek hazırlama yöntemleri, yapısal ve fiziksel özellikleri araştırmak için kullanılan araç-gereçlerin özellikleri ve çalışma prensipleri detaylı bir şekilde verildi.

Mekanik öğütmenin, i) ısı işlem görmemiş başlangıç tozları, ii) sinterlenmiş Y123 bileşiği üzerindeki etkisini görmek için iki ayrı sistem kullanıldı. Önce tozlar “agad öğütme değirmeni”nde karıştırıldı ve daha sonra aynı işlemler “düzlemsel bilyeli değirmen” üzerinde tekrarlandı. Aşağıda önce agad öğütme değirmeniyle yapılan işlemler anlatılacak ve ardından düzlemsel bilyeli değirmen ile yapılan işlemler verilecektir.

### 2.1. Agad Öğütme Değirmeni Kullanılarak Hazırlanan Örnekler

#### 2.1.1. $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ Bileşiğini Hazırlanması

$YBa_2Cu_3O_{7-x}$  bileşiğini elde etmek için stokiyometrik oranlarda  $Y_2O_3$ ,  $BaCO_3$  ve  $CuO$  tozlarının miktarları aşağıdaki kimyasal tepkime kullanılarak hesaplandı ve tartıldı.

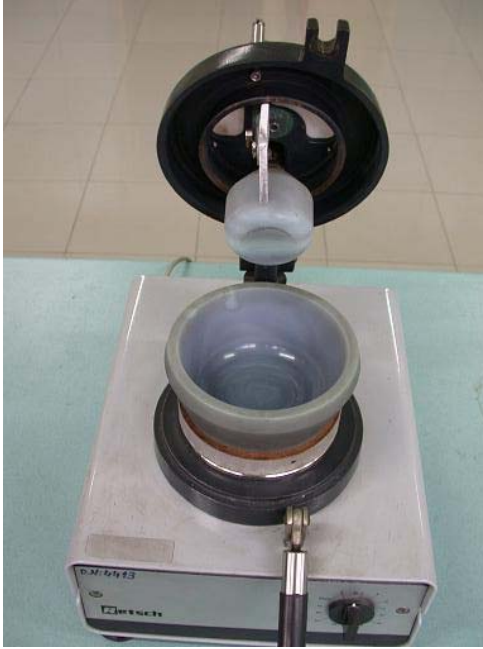


Kullanılan başlangıç tozlarının saflık dereceleri, molekül ağırlıkları ve 80 g'lık toplam kütle için gereken toz bileşik miktarları Tablo 2.1'de verildi.

Tablo 2.1. Başlangıç kompozisyonu hazırlamasında kullanılan toz bileşikler ve miktarları

| Tozun Adı       | Sembolü  | Saflık Derecesi (%) | Molekül Ağırlığı (a.u.) | Bileşik Miktarı (g) |
|-----------------|----------|---------------------|-------------------------|---------------------|
| Yttriyum Oksit  | $Y_2O_3$ | 99,99               | 225,81                  | 12,1041             |
| Baryum Karbonat | $BaCO_3$ | 99,7                | 197,35                  | 42,3143             |
| Bakır Oksit     | $CuO$    | 99,9                | 79,54                   | 25,5816             |

Tartılan tozlar, homojen bir karışım elde etmek için akik taşından yapılmış Retsch marka havan (Şekil 2.1) içerisine konuldu ve 1 saat karıştırıldı. Karıştırılan 80 g toz ikiye bölündü.



Şekil 2.1. Öğütmede kullanılan Retsch marka öğütme makinesi

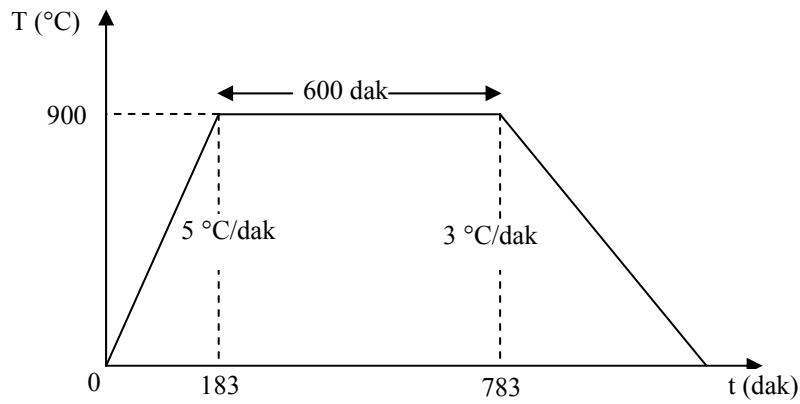
### 2.1.2. $Y_2O_3$ , $BaCO_3$ ve $CuO$ Tozlarının 1:2:3 Oranlarında Karıştırılarak Farklı Sürelerde Öğütülmesi

Yukarıda sözü edilen 80 gramlık başlangıç tozunun 40 gramı tekrar aynı öğütme kabına (Şekil 2.1) konularak 10, 15, 20, 25, 30, 40 ve 60 sa. süreyle atmosfer ortamında ve oda sıcaklığında öğütüldü. Yapılacak deneysel ölçümler için her zaman dilimi için, öğütülen tozlardan 5 g ayrıldı. Kolaylık için bu örnekler A10, A15,...,A60 sembolleriyle adlandırıldı.

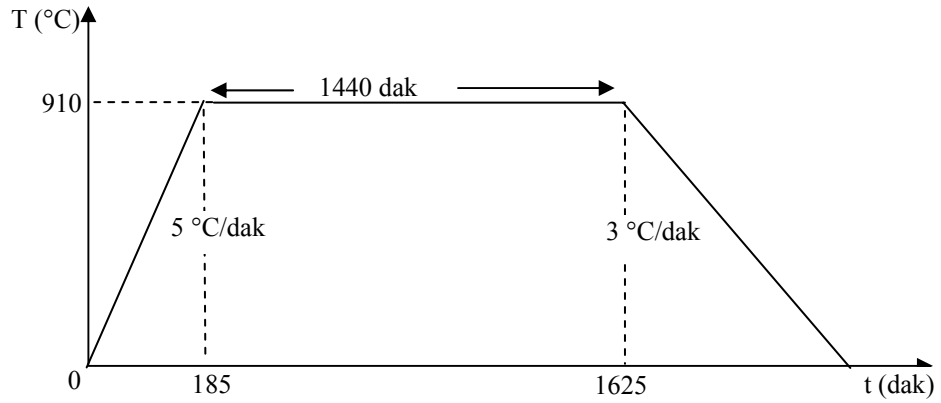
### 2.1.3. Sinterlenmiş $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ Süperiletkeninin Farklı Sürelerde Öğütülmesi

1 saat öğütülen 40 g toz alümina ( $Al_2O_3$ ) pota içine konarak tüp fırında  $900\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 10 sa. süreyle kalsine edildi. Kalsine edilen tozlar 1 sa. karıştırıldıktan sonra  $910\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 24 sa. süreyle sinterlendi. Fırından çıkarılan tozlar tekrar öğütme makinesine konularak yine oda

sıcaklığında ve atmosfer ortamında 1.5, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50 ve 60 sa. süreyle öğütüldü. Yapılacak deneysel ölçümler için her zaman dilimi için 5 g toz ayrıldı. Bu örnekler de B1.5, B5, B10,...,B60 olarak adlandırıldı. Ayrılan her 5 g tozun 2 g'ı 13 mm çapında 3 ton basınç altında tablet yapıldı. Bu tabletler tüp fırında 900 °C'de 20 sa. süreyle sinterlendi. Sinterlenen tabletlere sırasıyla C15, C20,..., C60 adları verildi. Son olarak süperiletken etkinin iyileşmesi için bu tabletlere 450 °C'de 5 sa. süreyle oksijen verildi. Kalsinasyon ve sinterleme aşamalarında kullanılan sıcaklık-zaman grafikleri şematik olarak Şekil 2.2'de verildi.



(a)



(b)

Şekil 2.2. (a)  $Y_2O_3$ ,  $BaCO_3$  ve  $CuO$  tozlarının kalsine edilme grafiği, (b)  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  bileşiğinin sinterleme grafiği

## 2.2. Düzlemsel Bilyeli Değirmen Kullanılarak Hazırlanan Örnekler

### 2.2.1. $Y_2O_3$ , $BaCO_3$ ve $CuO$ Tozlarının 1:2:3 Oranlarında Karıştırılarak Farklı Sürelerde Öğütülmesi

Hazırlanan 60 gramlık Y123 tozunun 30 g'ı düzlemsel bilyeli değirmene (Şekil 2.3) konularak 20, 40, 60, 80, 100, 120,140 ve 160 sa. süreyle atmosfer ortamında ve oda sıcaklığında öğütüldü. Öğütme işleminde 20 mm çapında 30 g ağırlığında 6 adet top kullanıldı. Yapılacak deneysel ölçümler için her zaman dilimi için, öğütülen tozlardan 5 g ayrıldı. Kolaylık için bu örnekler D20, D40,...,D160 sembolleriyle adlandırıldı. 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140 ve 160 sa. öğütme işlemine tabi tutulan başlangıç tozlarının her birinden 1,5 g tartılarak 13 mm çapında 3 ton basınç altında tablet basıldı. Basılan tabletler silindirik şeklindeki tüp fırında 900 °C'de 24 sa. süreyle sinterlendi. Üretilen bu örneklere E20, E40,...,E160 adı verildi.

### 2.2.2. Sinterlenmiş $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ Süperiletkeninin Farklı Sürelerde Öğütülmesi

Önceden ayrılmış 30 g başlangıç tozu alümina ( $Al_2O_3$ ) pota içine konularak tüp fırında 900 °C'de 10 sa. süreyle kalsine edildi. Kalsine edilen tozlar 1 sa. karıştırıldıktan sonra 910 °C'de 24 sa. süreyle sinterlendi. Fırından çıkarılan tozlar tekrar düzlemsel bilyeli değirmene konarak yine oda sıcaklığında ve atmosfer ortamında 10, 20, 40 ve 60 saat süreyle öğütüldü. Yapılacak deneysel ölçümler için her zaman diliminden 5 g toz ayrıldı. Bu örnekler de F10, F20,..., F60 olarak adlandırıldı. Ayrılan her 5 g tozun 2 g'ı 13 mm çapında 3 ton basınç altında tablet yapıldı. Bu tabletler tüp fırında 900 °C'de 20 sa. süreyle sinterlendi. Sinterlenen tabletlere sırasıyla G10, G20,..., G60 adları verildi. Son olarak süperiletken etkinin iyileşmesi için bu tabletlere 450 °C de 5 sa. süreyle oksijen verildi.



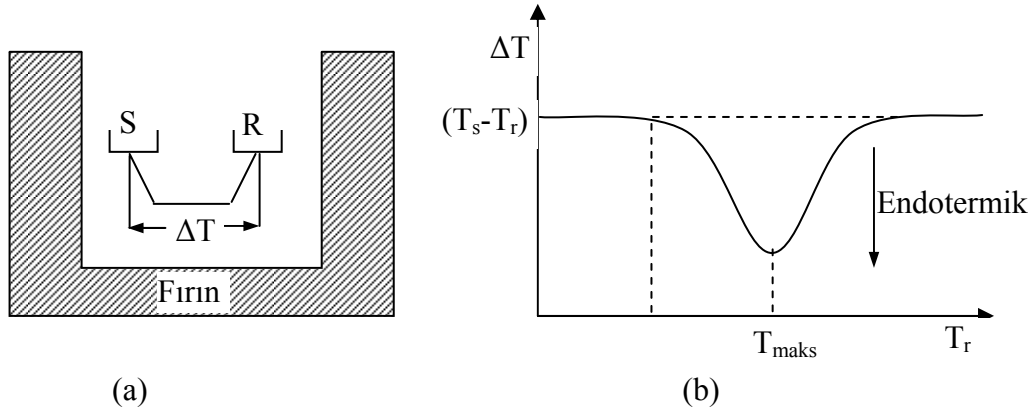
Şekil 2.3. Öğütmede kullanılan Retsch PM100 düzlemsel bilyeli değirmen ve  $ZrO_2$ 'ten yapılmış öğütme kabı ve bilyeleri

## 2.3. Yapısal Analiz

### 2.3.1. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

Diferansiyel termal analiz, DTA, basit fakat yaygın olarak kullanılan termal analiz yöntemidir. Toz halindeki örnek ve yine toz halindeki referans örneği aynı fırın tarafından ısıtılır. Örnek ile referans örneği arasındaki sıcaklık farkı,  $\Delta T$ , kaydedilir. Şekil 2.4(a)'da şematik olarak verilen DTA sisteminde, birbiri ile aynı olan iki potanın birine örnek diğerine ise referans örneği konulur ve ısıtılır.

Örnekte endotermik bir termal olay gerçekleştiğinde (erime gibi), örneğin sıcaklığı,  $T_s$  referans örneği sıcaklığından,  $T_r$  veya fırın sıcaklığından,  $T_f$  geri kalır. Eğer  $\Delta T = T_s - T_r$  referans örnek sıcaklığına,  $T_r$  (veya fırın sıcaklığı  $T_f - T_r$ ) karşı kaydedilirse sonuç Şekil 2.4(b) şekline benzer olacaktır. Aynı şekilde eğer ekzotermik bir olay gerçekleştiğinde (oksitlenme gibi) tepe yukarı yönde olacaktır.



Şekil 2.4. (a) Diferansiyel Termal Analiz (DTA) sisteminin şematik gösterimi (S: örnek, R: referans örneği), (b) Bilgisayar ortamında çizilen DTA eğrisi (Brown, Michael E., 2001).

DTA sisteminde kullanılan referans örneğinde, sıcaklık farkında hiçbir termal olay gözlenmemeli ve örnek tutucu veya termoçift ile herhangi bir reaksiyona girmemelidir. Bunlar göz önünde bulundurularak DTA ölçümlerinde, referans örneği olarak alümina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) tozu kullanıldı. Fırın sıcaklığı oda sıcaklığından  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{dak}$  hızla yükseltildi. Sıcaklık ölçümlerinde Pt-Pt/Rh%13 termoçift kullanıldı. Ölçümler geliştirilen bir program yardımıyla bilgisayar ortamına aktarıldı.

### 2.3.2. X-Işınımı Kırınımı (XRD)

X-ışını kırınımı, kristal yapı malzemelerin, yapısını karakterize etmekte kullanılan bir metottur. Katı ve toz örneklerin yapılarındaki kristal fazları hakkında bilgi veren önemli bir analiz cihazıdır.

Üretilen bütün örneklerin, Rikagu D/Max III difraktometresinde  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda=1,5418\text{ \AA}$ ,  $40\text{ kV}$ ,  $30\text{ mA}$ ) ışınımı kullanılarak (Şekil 2.5), X-ışınımı kırınım desenleri elde edildi. Ölçümler atmosfer ortamında ve oda sıcaklığında  $20^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$  aralığında,  $3^\circ/\text{dak}$ . tarama hızında ve  $0,02^\circ$  adımlarla yapıldı.



Şekil 2.5. Rikagu D/Max III difraktometresi

### 2.3.3. Yüzey Fotoğraflarının Alınması

Zamana bağlı olarak öğütme işlemine tabi olmuş tozların yüzey fotoğrafları Nikon marka dijital kamera yardımıyla çekildi. Dijital olarak çekilen fotoğraflar bilgisayara aktarıldı.

### 2.3.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi

Yüzey fotoğraflarına paralel olarak tozların boyutunu tahmin edebilmek için en son zaman diliminde alınmış tozların SEM fotoğrafları Jeol JSM-5600 marka taramalı elektron mikroskobu (Şekil 2.6) kullanılarak alındı. SEM örnek tutucusu üzerine iki tarafı yapışkan olan bir bant çekildi ve üstte kalan tarafı toz örneğine dokunduruldu. Bu işlem sonucunda tozlar yapışkan bant üzerine tutturuldu. Görüntünün net olabilmesi için örnek tutucu üzerindeki tozların yüzeyi Au ile kaplandı ve değişik büyütmelerde fotoğraflar çekildi. Fakat SEM fotoğrafı üzerine düşen bar uzunluğu 1µm değerine gelecek şekilde büyütme ayarlandığında net bir görüntünün alınmadığı gözlemlendi.





Şekil 2.6. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

## 2.4. Fiziksel Analiz

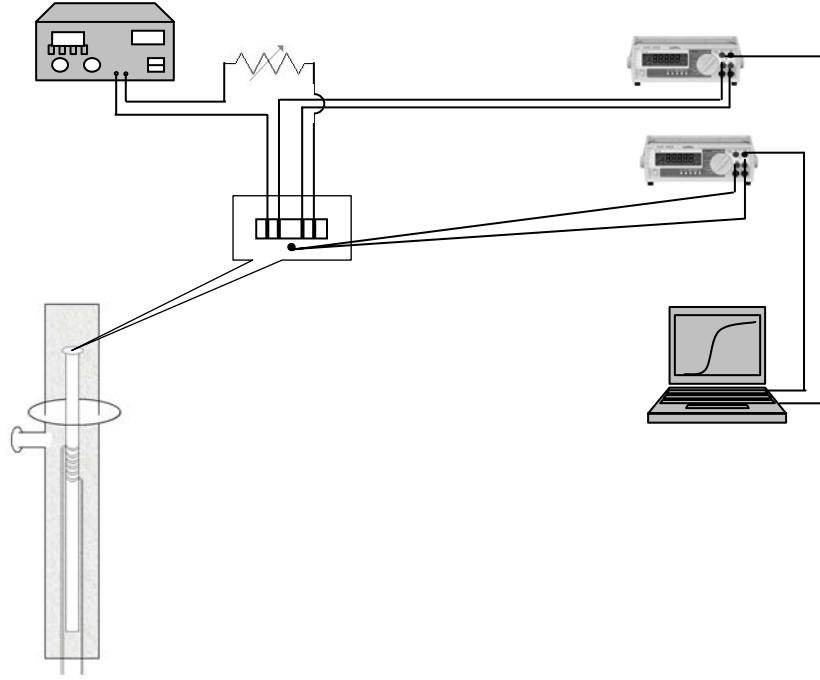
### 2.4.1. Düşük Sıcaklık Direnç Ölçümü

Uzun süre öğütüldükten sonra tablet olarak basılan ve tavlanan C serisi örneklerin dc. direnç-sıcaklık değişimleri, standart dört nokta yöntemi kullanılarak, Şekil 2.7 ve 2.8’de gösterilen el yapımı kriyostat kullanılarak, 80-290 K ve Şekil 2.9’deki PPS sistemini ile 20-290 K aralığında yapıldı.

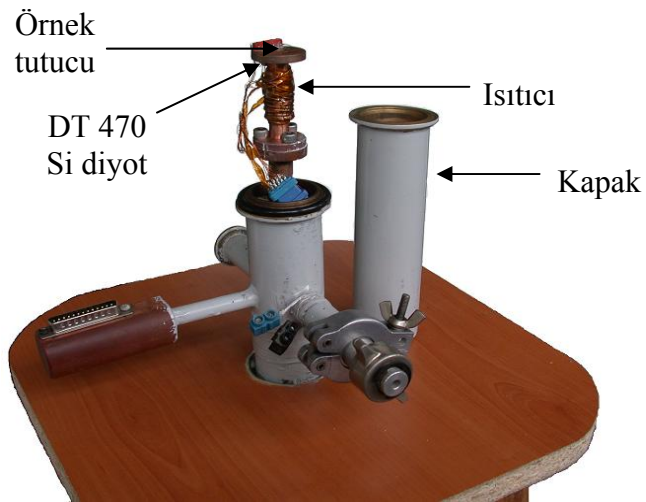
Kalınlığı 1,5 mm dikdörtgen şeklinde kesilen örnekler, yüksek iletkenliğe sahip gümüş boya kullanılarak, ince bakır tellerle dört adet kontak yapıldı. Ölçüm hatalarını en aza indirmek için kontaklar arasındaki mesafenin eşit olmasına dikkat edildi. Örnek üzerine gümüş boya ile yapıştırılan dış iki bakır telden sabit bir direnç kullanılarak sabit bir akım (20 mA) geçirildi ve içteki iki bakır tel arasındaki gerilim ölçüldü.

Bir rotary pompa yardımıyla vakumlanan sistem, sıvı azotun bir pompa yardımıyla bakır kafa içinde dolaştırılmasıyla, 80 K sıcaklığına düşürüldükten sonra, bakır kafa

üzerine sarılmış olan 50 watt'lık bir ısıtıcı ile kontrollü bir şekilde ısıtıldı. Burada bir Lakeshore 331 marka kontrolör kullanıldı. Örnek ısınırken DT 470 Si diyot sıcaklık sensörü yardımıyla ölçülen sıcaklık ile iç kontaklar arasındaki gerilim farkı veri olarak bir bilgisayar programı kullanılarak toplandı.



Şekil 2.7. Düşük sıcaklık direnç ölçümü sisteminin şematik gösterimi



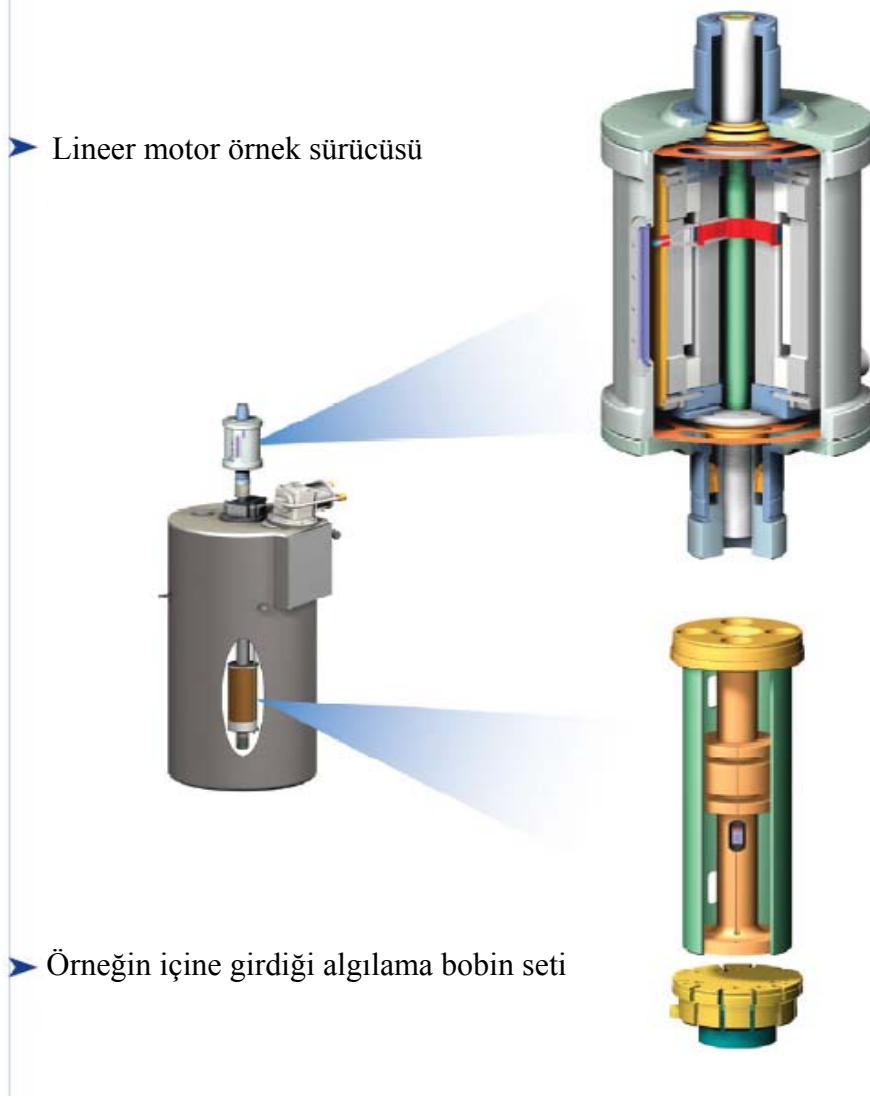
Şekil 2.8. El yapımı kriyostat

#### 2.4.2. Düşük Sıcaklık Manyetizasyon Ölçümü

Manyetizasyon ölçümlerinde “Quantum Design PPMS” sistemi kullanıldı (Şekil 2.9). Bu sistem, ilgili modülü değiştirilerek çeşitli ölçüm sistemlerine dönüştürülebilmektir. Bu modüllerden manyetizasyon ölçümünde kullanılan VSM modülü Şekil 2.10’da görülmektedir. Fiziksel ölçüm sistemi, manyetik alan akım kaynağı, sıvı azot ceketli helyum tankı ve tüm bu bileşenleri hassas bir şekilde kontrol edebilen Quantum Design Model 6000 ana kontrolcüsünden meydana gelmektedir. Bu kontrolcüde ise sıcaklık kontrolcüsü (1,9 K-400 K) ve manyetik alan kontrolcüsü ((-7 T)-(+7 T)) bulunmaktadır. Ana kontrolcü bilgisayar tarafından kontrol edilebilmekte ve veriler bilgisayar ortamına aktarılmaktadır.



Şekil 2.9. Quantum Design PPMS sistemi (URL-1,2007).



Şekil 2.10. PPMS sisteminin VSM modülü (URL-1,2007).

### **3. BULGULAR VE TARTIŞMA**

#### **3.1. Giriş**

Mekanik alaşımlama yönteminin Y123 süperiletkenin yapısı üzerine etkilerini görmek için agad öğütme sistemi ve bilyeli değirmen sistemi kullanılarak üretilen örneklerin yapısal analizleri XRD, DTA ve SEM, fiziksel ve manyetik özellikleri ise düşük sıcaklık direnç ve manyetizasyon ölçümleri kullanılarak yapıldı.

#### **3.2. Agad Öğütme Sistemi**

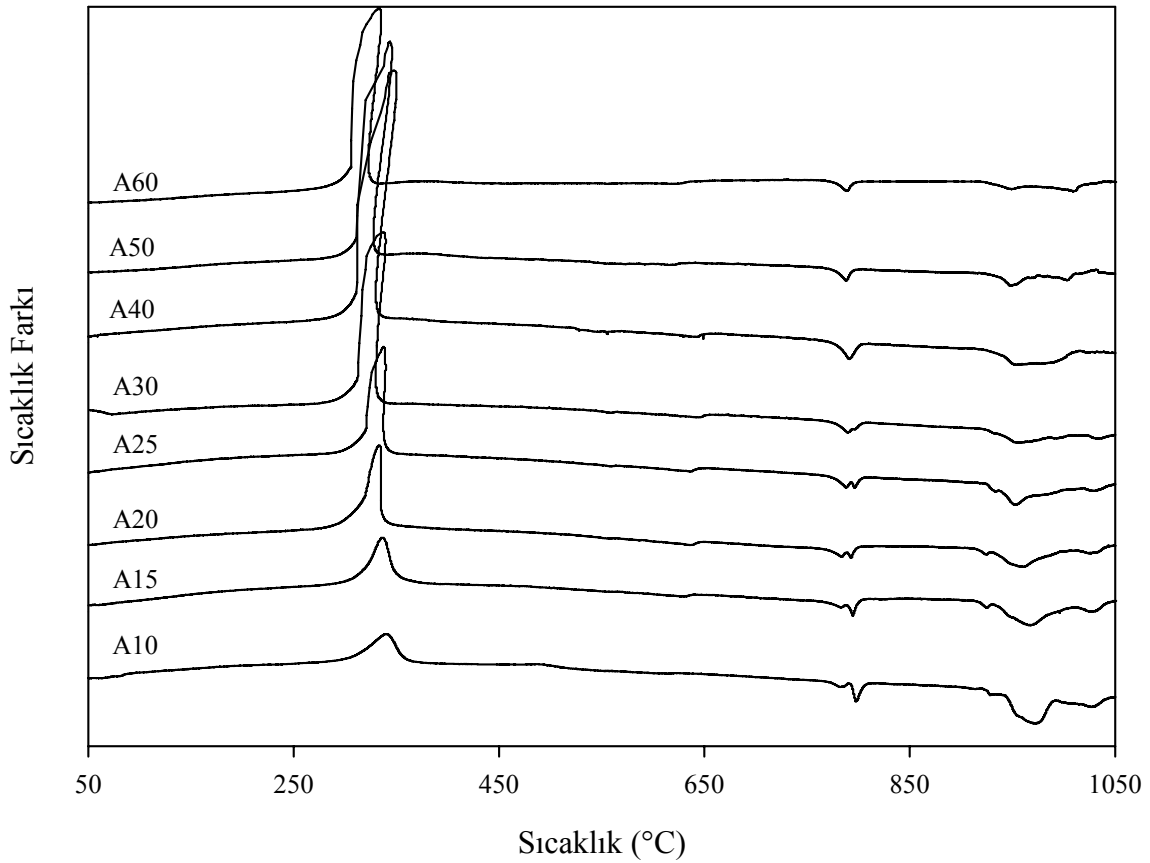
##### **3.2.1. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)**

Sıcaklık değişimine bağlı katıhal faz geçişini görmek için üretilen iki grup örneğin (A serisi ve B serisi) DTA ölçümleri yapıldı.

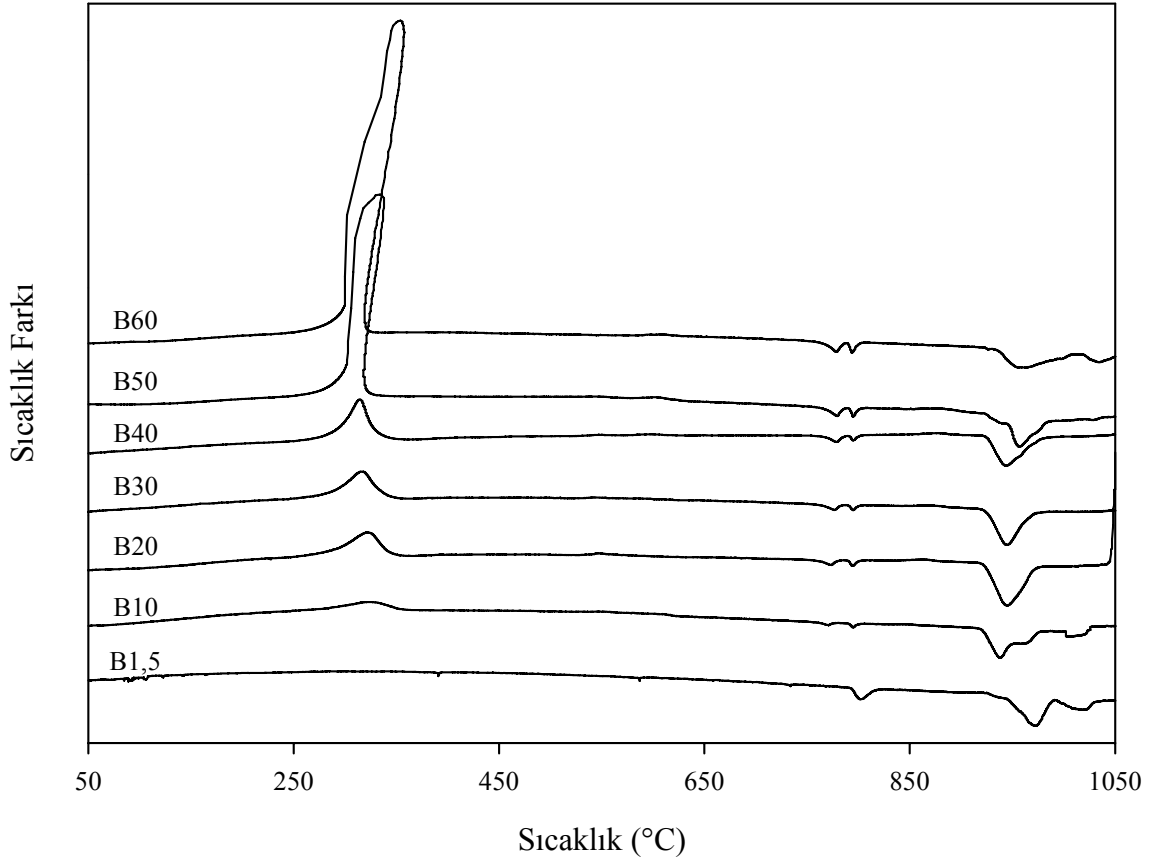
Mekanik alaşımlama yönteminin etkisini gözlemek için stokiyometrik oranda başlangıç tozları tartıldı (A serisi) ve agad öğütme değirmeninde öğütme işlemine tabi tutuldu. Şekil 3.1, A serisi örneklerin DTA ölçümlerinin sonuçlarını göstermektedir. 330 °C civarında ekzotermik bir pik, 800 °C ve 970 °C civarında ise iki tane endotermik pik gözlemlendi. 330 °C’de meydana gelen ekzotermik pikin, örneğe uygulanan zorun serbest kalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. A10 ve A15 örneklerinde pik şiddetine ve genişliğine bakıldığında, şiddeti düşük ve geniş bir pik gözlenmekte, öğütme zamanının artmasıyla bu şiddet değerinin artıp pik genişliğinin daraldığı görülmektedir. Bunun sebebi öğütme süresince tanelere veya parçacıklara indüklenen zorun artmasıdır. Ayrıca 330 °C civarında oluşan bu piklerin öğütme süresinin artmasıyla daha düşük sıcaklıklara kaydığı gözlemlendi. Diğer endotermik pikler sırasıyla Y123 süperiletkeninin sıvı faz oluşumu ve erime sıcaklığına aittir.

Standart katıhal tepkime yöntemi ile üretilen ve süperiletken olduğu düşünülen (Meissner etkisi) Y123 örnekleri (B serisi) agad öğütme değirmeni kullanılarak farklı sürelerde öğütme işlemine tabi tutuldular ve öğütmenin parçacık boyutu ve süperiletkenlik özelliklerine etkileri araştırıldı. B serisinin DTA eğrileri Şekil 3.2’de verildi. Şekilde, B1.5 örneğinde 800 °C’nin altında hiçbir değişim gözlenmemektedir. Bunun nedeni kısa öğütme işlemi sonucunda tanelerin boyutlarında çok fazla bir değişimin olmadığı ve sürtünme ile

parçacıklara yüklenen zorun çok az olduğu düşünülmektedir. A serisi örneklerde görüldüğü gibi, B10 örneğinde de 330 °C civarında geniş ve düşük şiddetli bir pik gözlemlendi. Yine bu piklerin A serisi örneklerde olduğu gibi öğütme süresi arttıkça şiddeti artmakta ve pik genişliği daralmaktadır. A serisindeki pik kayması B serisinde de gözlemlendi. Endotermik pikler Şekil 3.1'deki A serisi örneklerdeki ile aynıdır. Şekil 3.1 ve 3.2 kıyaslandığında agad öğütme değirmeninin ısı işlem görmemiş başlangıç toz karışımı ve ısı işlem görmüş Y123 süperiletken tozları üzerine etkileri hemen hemen aynı olmuştur. Yani mekanik öğütmenin DTA faz geçişleri aynı olmuştur.



Şekil 3.1. A serisi örneklerin DTA eğrileri

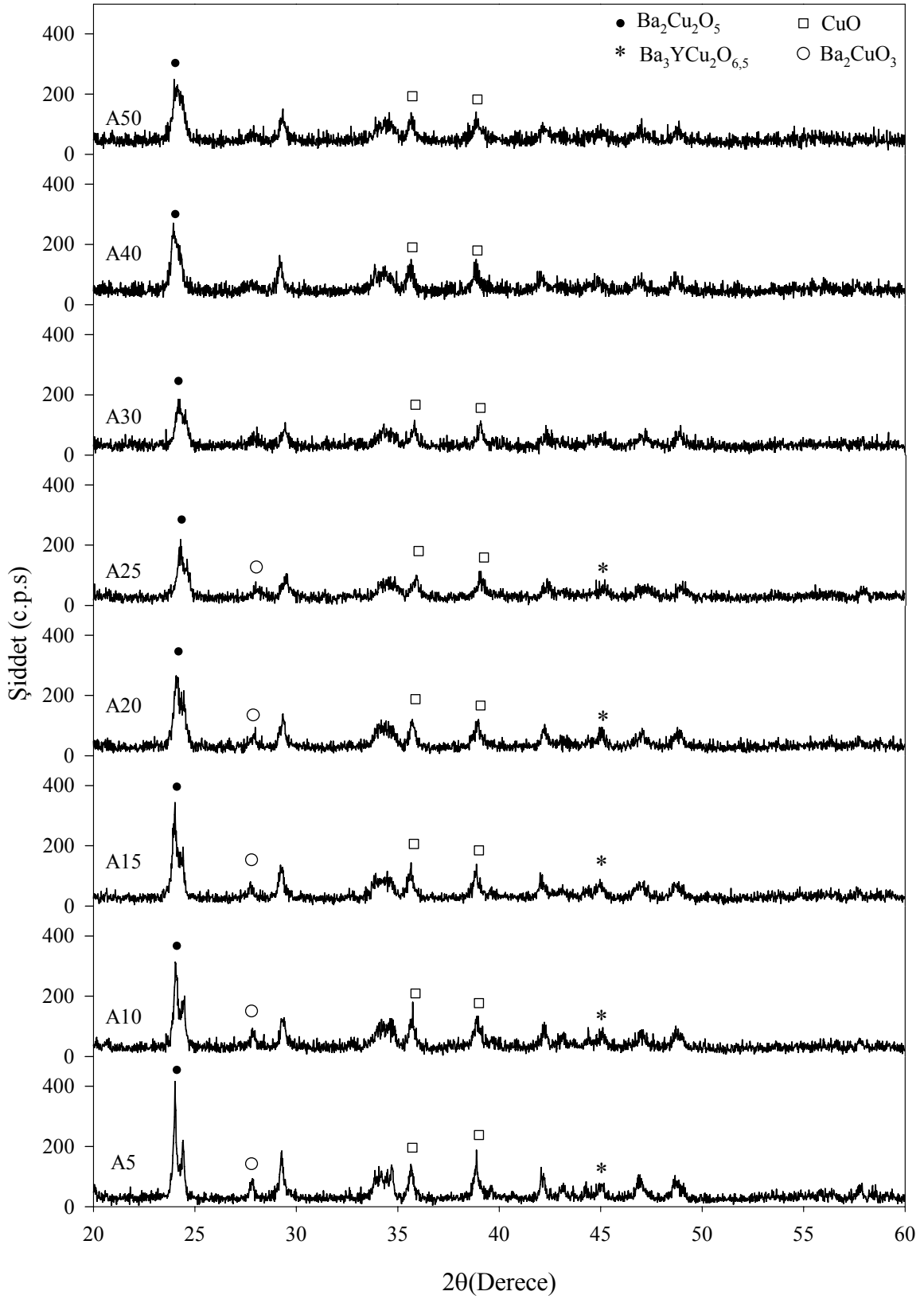


Şekil 3.2. B serisi örneklerin DTA eğrileri

### 3.2.2. X-Işınımı Kırınımı (XRD)

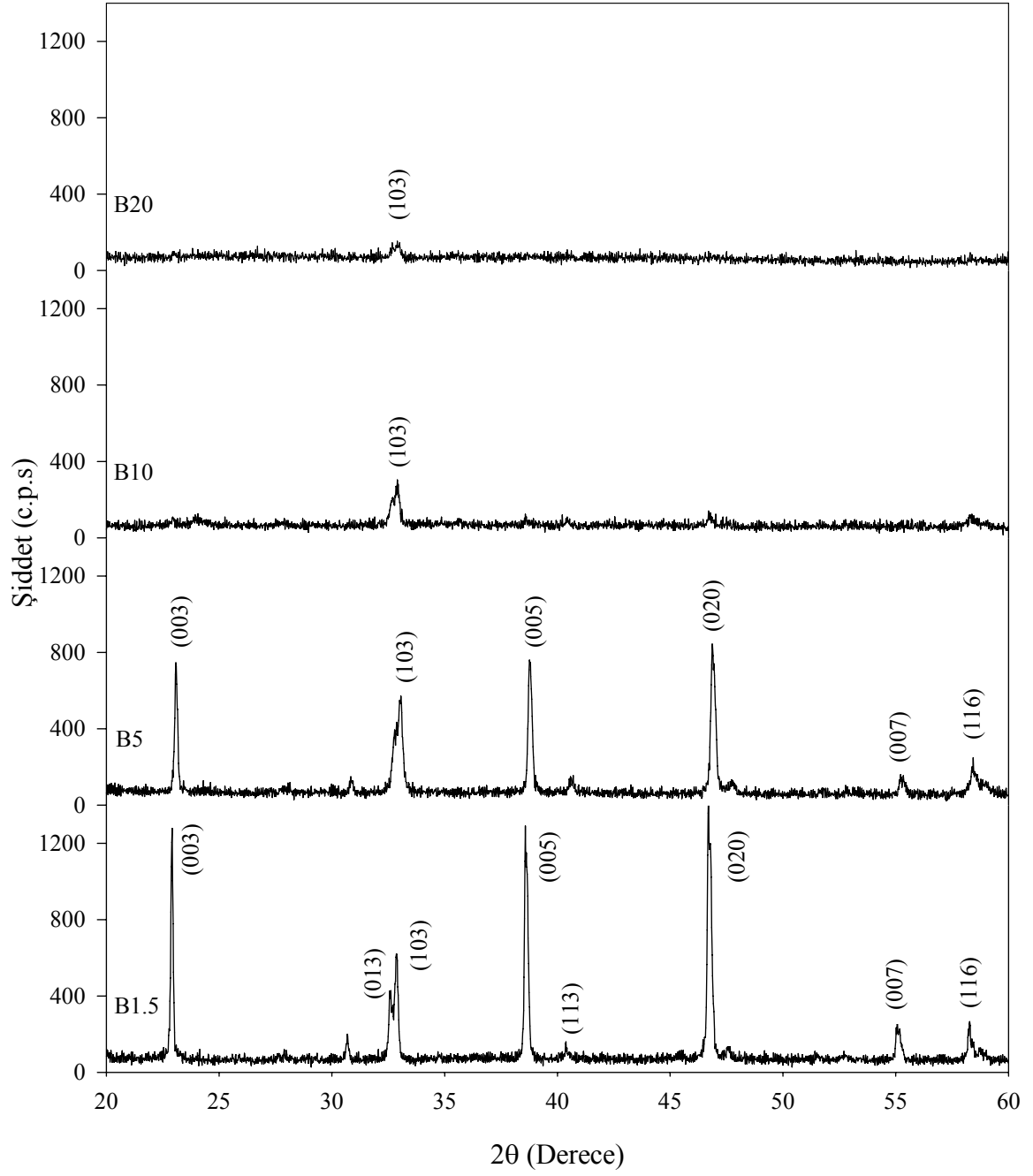
Isıl işlem yapılmadan agad öğütme değirmeninde 15, 20, 25, 30, 40, 50 ve 60 sa. öğütülen A serisi örneklerin X-ışını kırınımı desenleri (XRD) Şekil 3.3'te görülmektedir. Kırınım desenlerine bakıldığında, uzun süre öğütme işlemi süresince oluşan bütün pikler  $Y_2O_3$ ,  $BaCO_3$ ,  $CuO$  ve ikili-üçlü fazlara ait piklerdir. Agad öğütme değirmeninde uzun süre öğütülen örneklerin kırınım desenleri standart Y123 deseninden farklı olduğu için yüksek sıcaklık süperiletken fazının oluşmadığı görüldü. Kullandığımız agad öğütme değirmeni parçacık boyutunu düşürmüştür, fakat yüksek sıcaklık faz oluşumu için yeterli enerjiyi parçacığa aktaramadığı düşünülmektedir.

Şekil 3.4, B serisi (910 °C'de sinterlenmiş ve 1,5, 5, 10, 20 sa. öğütülmüş örnekler) örneklerinin XRD kırınım desenlerini göstermektedir. B1.5 örneğinin kırınım deseni tercihli yönlendirilmiş standart Y123 deseni ile aynıdır. Pik şiddetlerinin öğütme süresi ile azaldığı B5 ve B10 örneklerinde açıkça görülmektedir.



Şekil 3.3. A serisi örnekler için X-ışını kırınım desenleri (XRD)

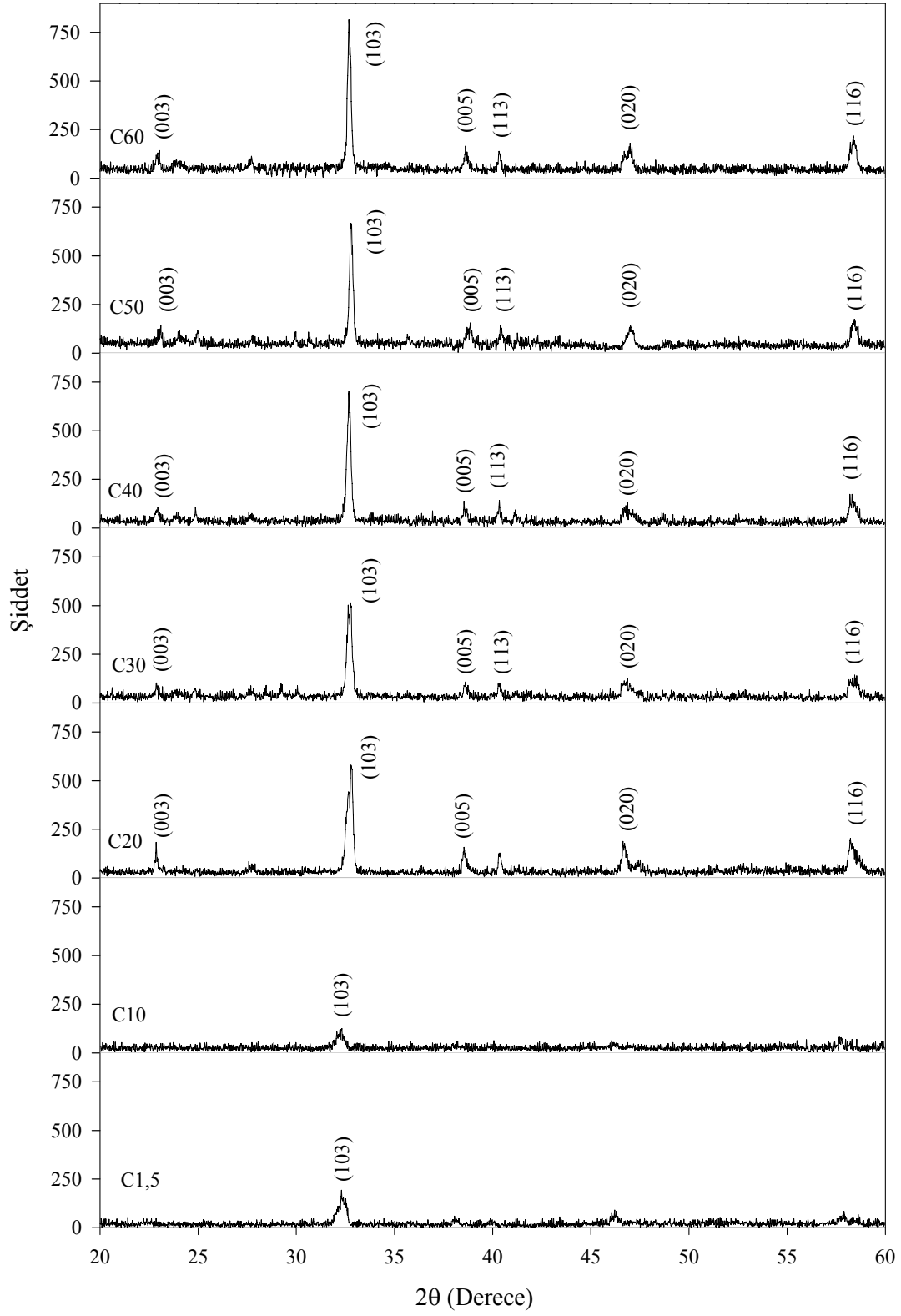




Şekil 3.4. B serisi örneklerin X-ışını kırınım desenleri

Ayrıca B10 ve B20'ye bakıldığında sadece 2θ 32-33° arasındaki standart (103) pikinin görüldüğü, fakat diğer piklerin tamamen kaybolduğu sonucu elde edildi. Böylece Y123 yapısının tamamen bozulduğu ve büyük oranda amorfik bir yapıya (düzensiz) dönüştüğü söylenebilir. Ayrıca standart piklerin kaybolmuş olması, öğütme ile tane boyutunun küçüldüğü sonucunu gösterir.

B serisi örneklerden 2 g tartılarak, 13 mm çapında ve 3 ton basınç altında basılan tabletlerin tüp fırında hava ortamında 900 °C'de 20 sa. sinterlenmesi ile elde edilen örneklerin (C serisi) XRD kırınım desenleri Şekil 3.5'te görülmektedir. B serisi örneklerin sinterlenmesindeki amaç; uzun süre öğütme işlemiyle oluşan kusurların yok edilmesi, birli ve ikili fazların Y123 yapısına dönüştürülmesi ve süperiletkenliğin tekrar geri kazandırılmasıdır. C serisi örneklerin XRD kırınım desenlerinde, ana fazın Y123 yapısında olduğu ve bilinmeyen ikincil fazlarında bulunduğu görüldü. Ayrıca kırınım desenlerine bakıldığında (103) pik şiddetinin düzenli olarak arttığı görüldü. Bunun nedeni, uzun süre öğütme işlemiyle parçacık boyutunun veya tanecik boyutunun azaldığı ve tekrar ısı işlem sonucunda taneler arası teması daha iyi ve daha yoğun olan bir külçe örneğin oluşmasıdır. Kırınım desenlerine bakıldığında C serisi örneklerin süperiletkenlik gösterebileceği düşünülmektedir. Fakat her ne kadar yapı benzerliği olsa da, kristal yapının oksijen miktarının ne olduğu bilinmemektedir. Ayrıca öğütme yardımıyla başka fazlara bölünen yapının tekrar süperiletken faza dönüşmesinin mümkün olamayacağı da göz önünde bulundurulmalıdır (Ayyup vd., 1995).



Şekil 3.5. C serisi örneklerin X-ışını kırınım desenleri

### 3.2.3. Yüzey Fotoğrafların Alınması

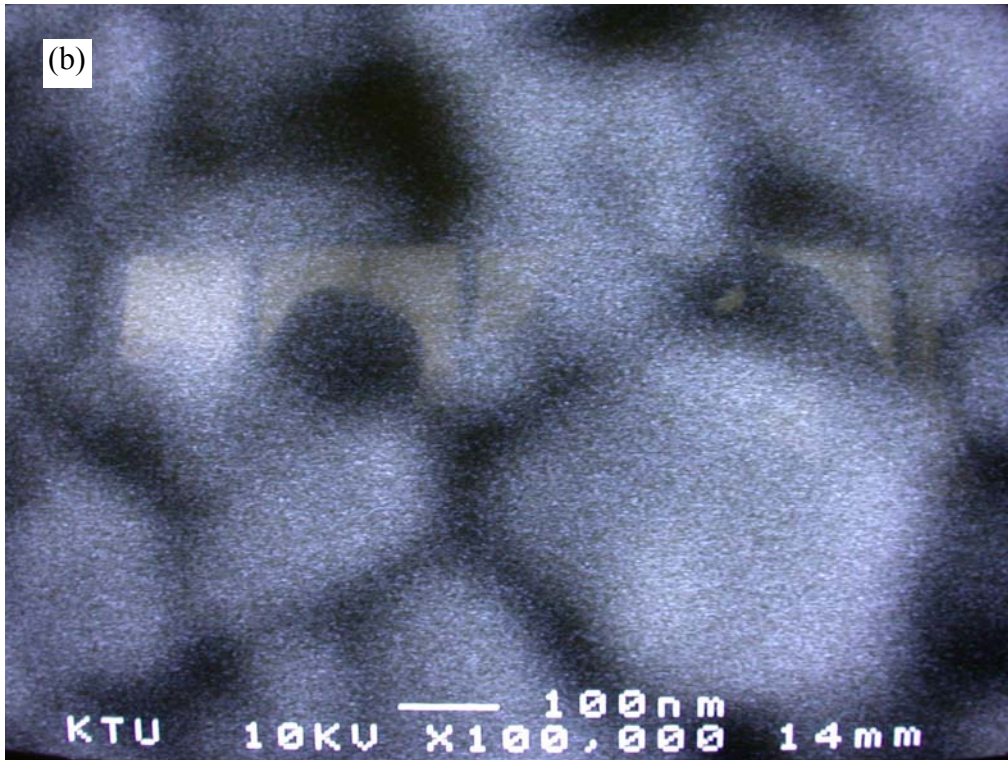
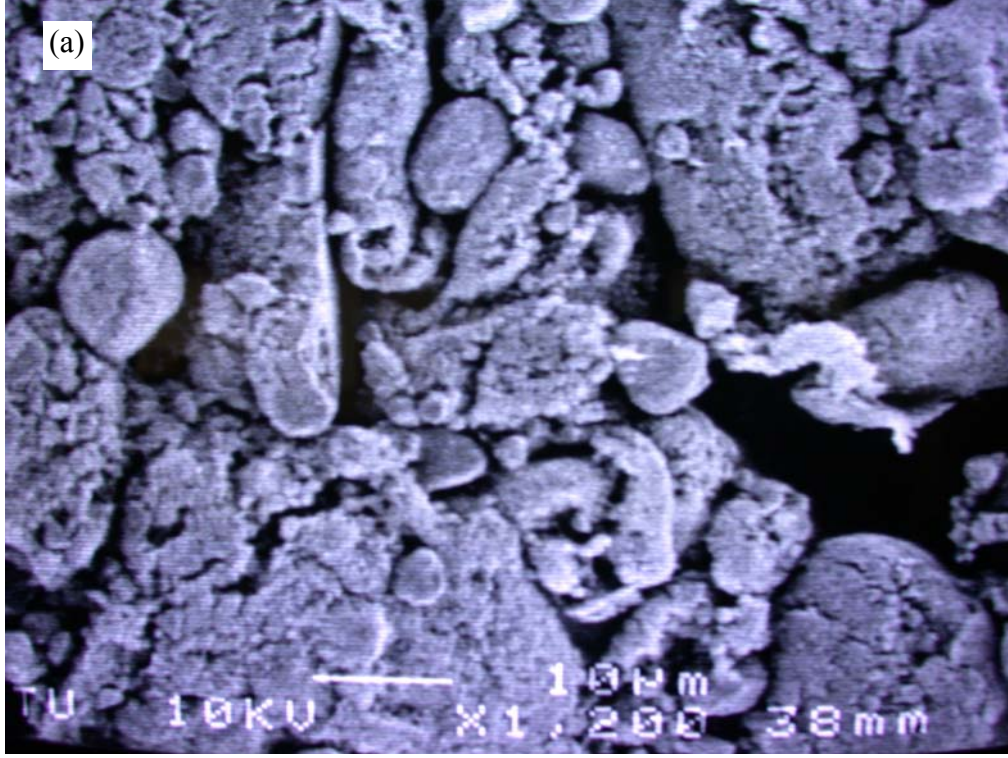
Agad öğütme değirmeni yardımıyla tanecik boyutunun azaldığı yukarıda belirtildi. Öğütme süresince tozların morfolojik yapısının sürekli değişiklik gösterdiği gözlemlendi. Başlangıç zamanlarında tozların agad tabanına yapıştığı görüldü. Bilindiği gibi öğütme işlemi ile toz parçacıklarına enerji aktarılmaktadır ve bu enerji parçacıkların plastik deformasyona uğramasına sebep olmaktadır (Menary, 2004). Öğütmeye devam edildiğinde tozların pulcuklar şeklinde birbirine yapıştıkları görüldü ve lameller şeklindeki bu pulcukların kalınlığı belli bir süre sonra sabitlendi. Böylece bu yöntemle, daha fazla tane boyutunun küçültülemeyeceği söylenebilir. Şekil 3.6'da 50 sa. öğütme işlemine tabi tutulmuş ısıl işlem görmemiş Y123 karışımının optik fotoğrafı görülmektedir.



Şekil 3.6. A50 örneğinin optik fotoğrafı

Agad sisteminde öğütülen tozların parçacık boyutları hakkında bilgi edinebilmek için tozların Şekil 3.7'de verilen SEM fotoğrafları alındı. Şekil 3.7(a)'da görüldüğü gibi tozların tahmini parçacık boyutlarının 10  $\mu\text{m}$ 'nin altında olduğu düşünülmektedir. Yüksek

büyütmede alınan fotoğrafta (Şekil 3.7(b)) tozların parçacık boyutunun 10  $\mu\text{m}$  ile 250 nm arasında olduğu tahmin edilmektedir.

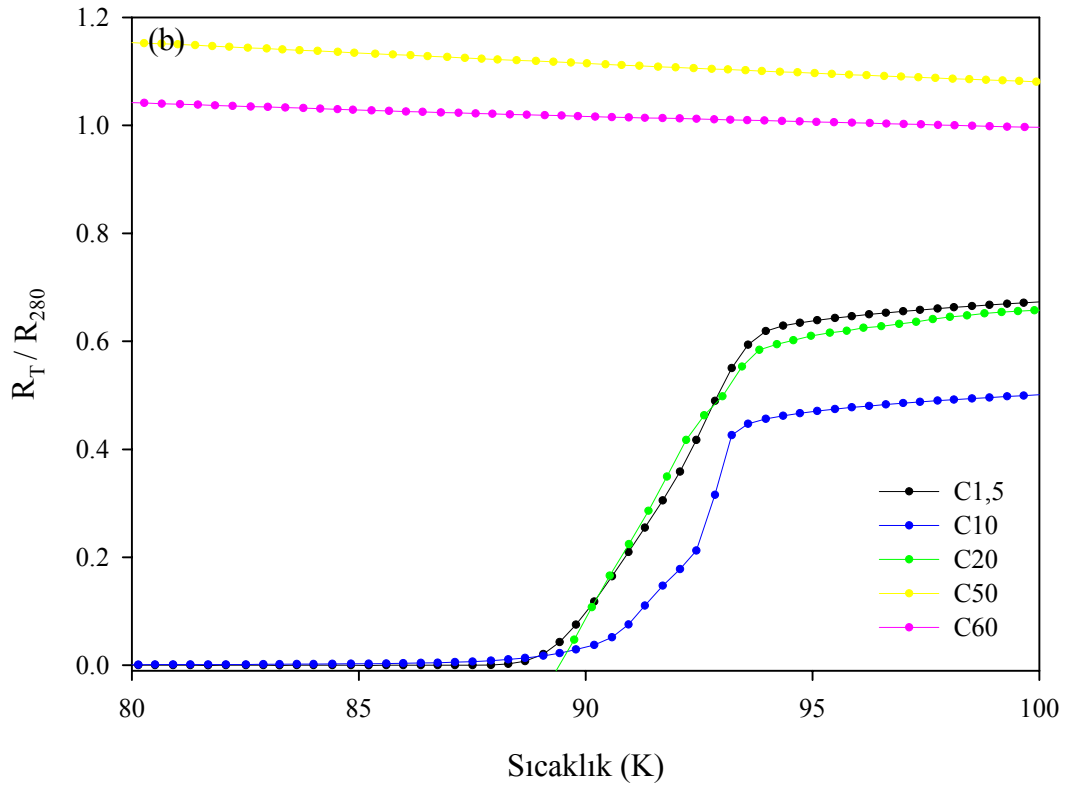
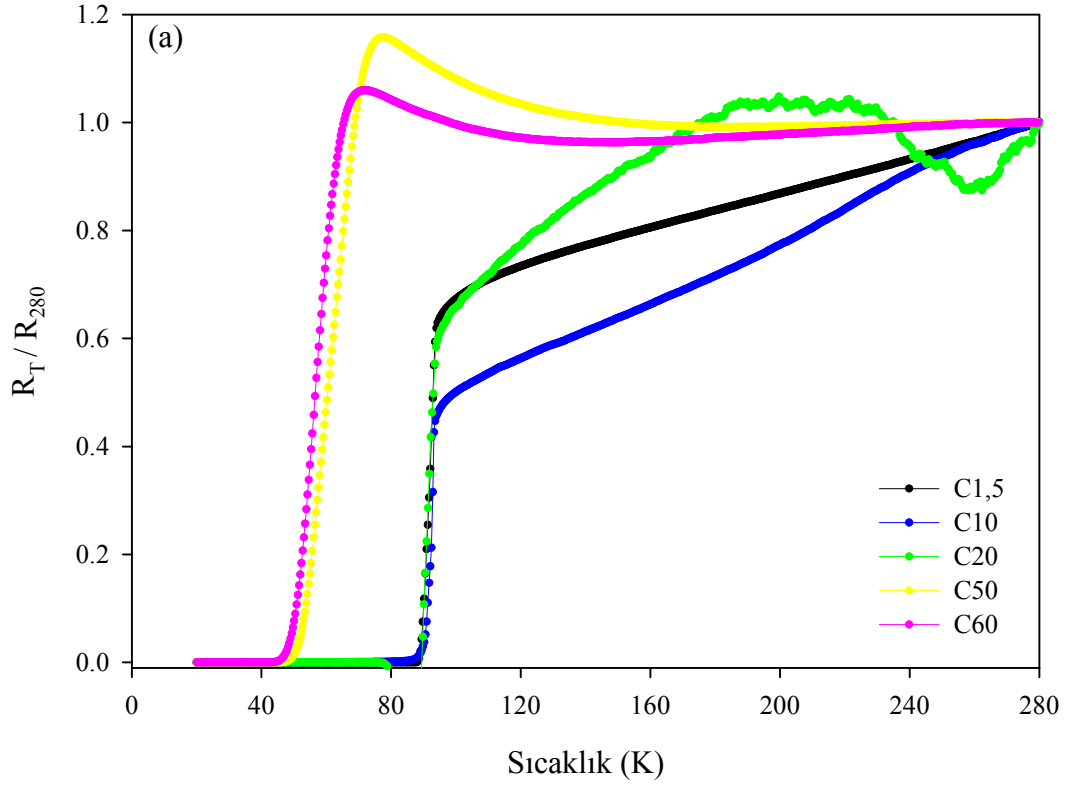


Şekil 3.7. A50 örneğinin SEM fotoğrafları

### 3.2.4. Düşük Sıcaklık Direnç Ölçümü

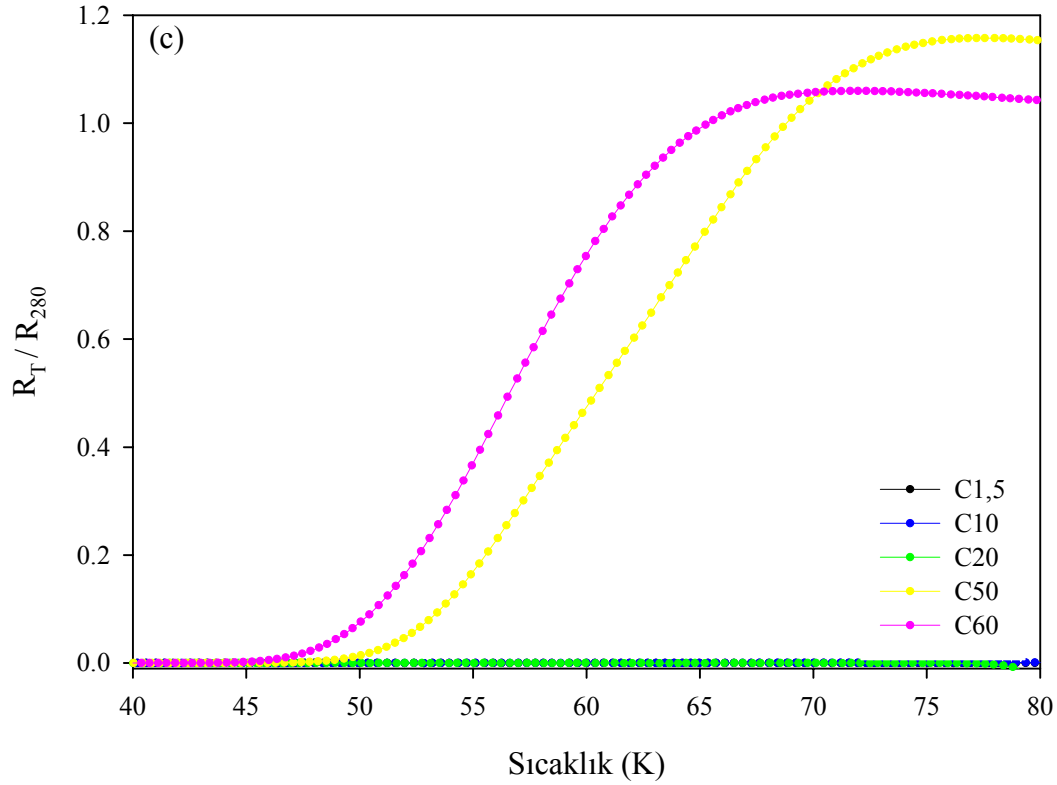
C serisi örneklerin 280 K'de normalize edilmiş dirençlerinin sıcaklığa göre değişim eğrileri Şekil 3.8'de verildi. Değişim eğrilerine bakıldığında C1,5, C10 ve C20 örneklerinin direnç değerlerinin oda sıcaklığından  $T_{c-onset}$  değerine kadar lineer olarak azaldığı ve örneklerin metalik bir davranış gösterdiği görülmektedir. Her üç örneğin de  $T_{c-offset}$  geçiş sıcaklığının 90 K altında bir noktada olduğu görülmektedir. Kesin geçiş sıcaklık değerleri Şekil 3.8(b)'de daha net bir şekilde görülmektedir. C50 ve C60 örneklerinin direnç değerleri oda sıcaklığından başlayarak  $T_{c-onset}$  noktasına kadar artış göstermekte ve bu durumun örnekler içerisinde yarıiletken fazın mevcut olduğunu gösterir. Bu örneklerin de  $T_{c-offset}$  sıcaklığının 50 K civarında olduğu tahmin edilmektedir. Burada, uzun süre öğütmenin örneklerin süperiletkenlik geçiş sıcaklığını son derece düşürdüğü sonucuna varıldı. Bu düşüşten, öğütme süresince parçacıklarda deformasyonun devam ettiği ana yapının bozulduğu anlaşılmaktadır. Bu sonuçlar yukarıda verilen DTA ve XRD sonuçları ile uyum içerisinde. Bunlara ek olarak, bir kere deformasyona uğramış bir örneğin 20 sa. süreyle sinterlenmesinin tekrar başlangıç yapısının kazandırılmadığını işaret etmektedir. Bu örneklerin geçiş noktalarını kesin olarak tespit etmek için Şekil 3.8(a), 80-100K ve 40-80K aralıklarında tekrar çizildi ve sırasıyla Şekil 3.8(b) ve Şekil 3.8(c) verildi. Bu eğrilerden C1,5 örneğinin  $T_{c-offset}$  değerinin 88 K, C10 örneğinin 90-92 K ve C20 örneğinin ki ise 88,5 K oldukları görülmektedir. Ayrıca C50 ve C60 örneklerinin  $T_{c-offset}$  değerlerinin sırasıyla 50 K ve 46 K oldukları tespit edildi.





Şekil 3.8. C serisi örneklerin direncinin sıcaklığa bağlılığı

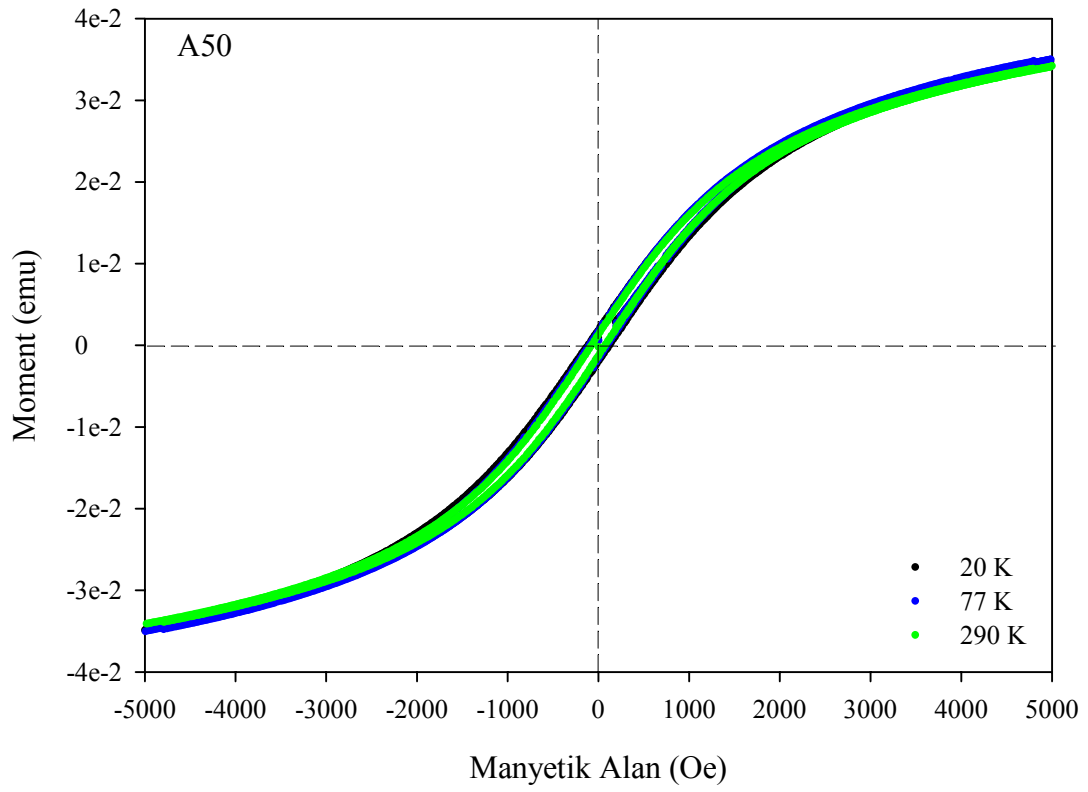
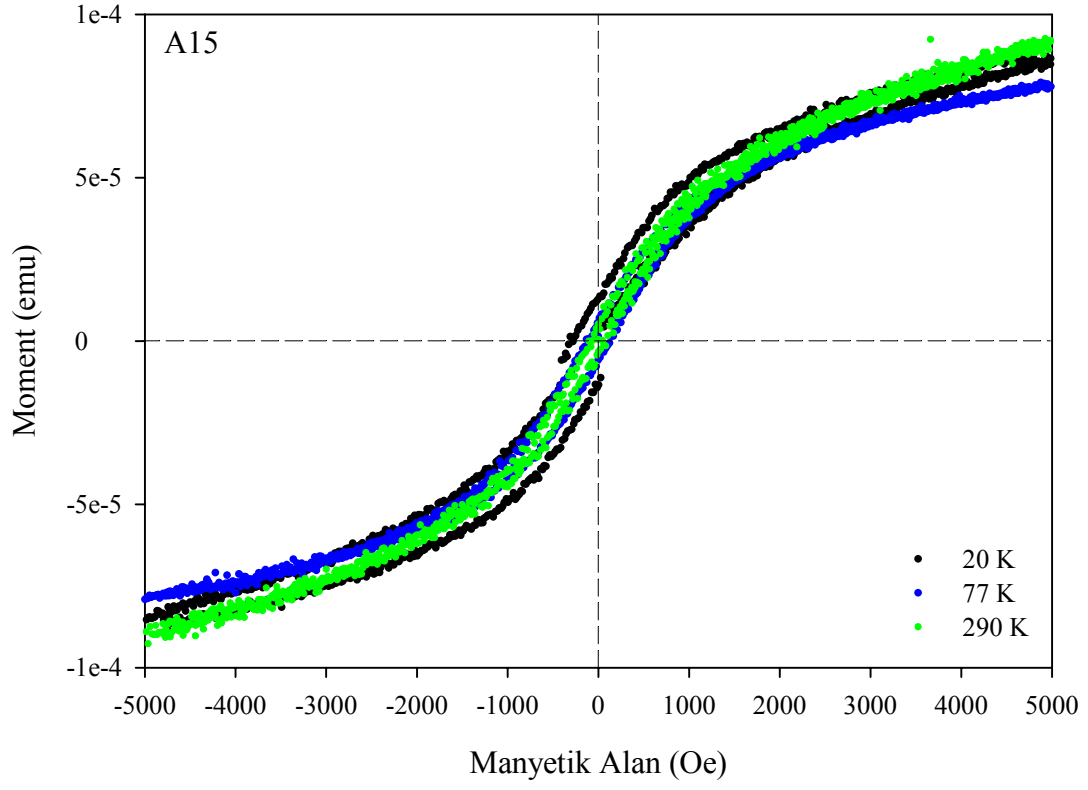
Şekil 3.8'nin devamı



### 3.2.5. Düşük Sıcaklık Manyetizasyon Ölçümleri

Bilindiği gibi direnç ölçümünde kullanılan akım, bir örneğin taneler arası direncinin en az olduğu bölgelerden ve ince bir tabakadan geçer. Bundan dolayı direnç ölçümü ile örneklerin külçe olarak tamamını değerlendirmek mümkün olmamaktadır. Bu sebeple hazırlanan örneklerin M-H ölçümleri 20, 77 ve 290 K sıcaklıklarında 5000 Oe alan altında yapıldı. Tipik olarak A15 ve A50 örneklerinin 20, 77 ve 290 K aralıklarındaki M-H eğrileri Şekil 3.9'da görülmektedir. Şekillere bakıldığında her iki örneğin de M-H eğrisi tipik bir ferromanyetik örneğin karakteristik eğrisini göstermektedir. Bunlara ek olarak farklı sıcaklıklarda ölçülen M-H eğrilerinin hemen hemen aynı olduğu görüldü. Sonuç olarak A serisi örneklerin tamamının ferromanyetik karakterde olduğu ve mekanik alaşımlama yöntemi ile ısıtılma işlemi yapmadan, yapının hiçbir sıcaklık değerinde süperiletken yapıya dönüşmediği görüldü. Burada, öğütme sırasında tozlara aktarılan enerjinin istenilen bileşiğin oluşması için ya yeterli olmadığı ya da stokiometrik kaymadan dolayı yapının oluşmadığı düşünülmektedir (Yanmaz, 1997).

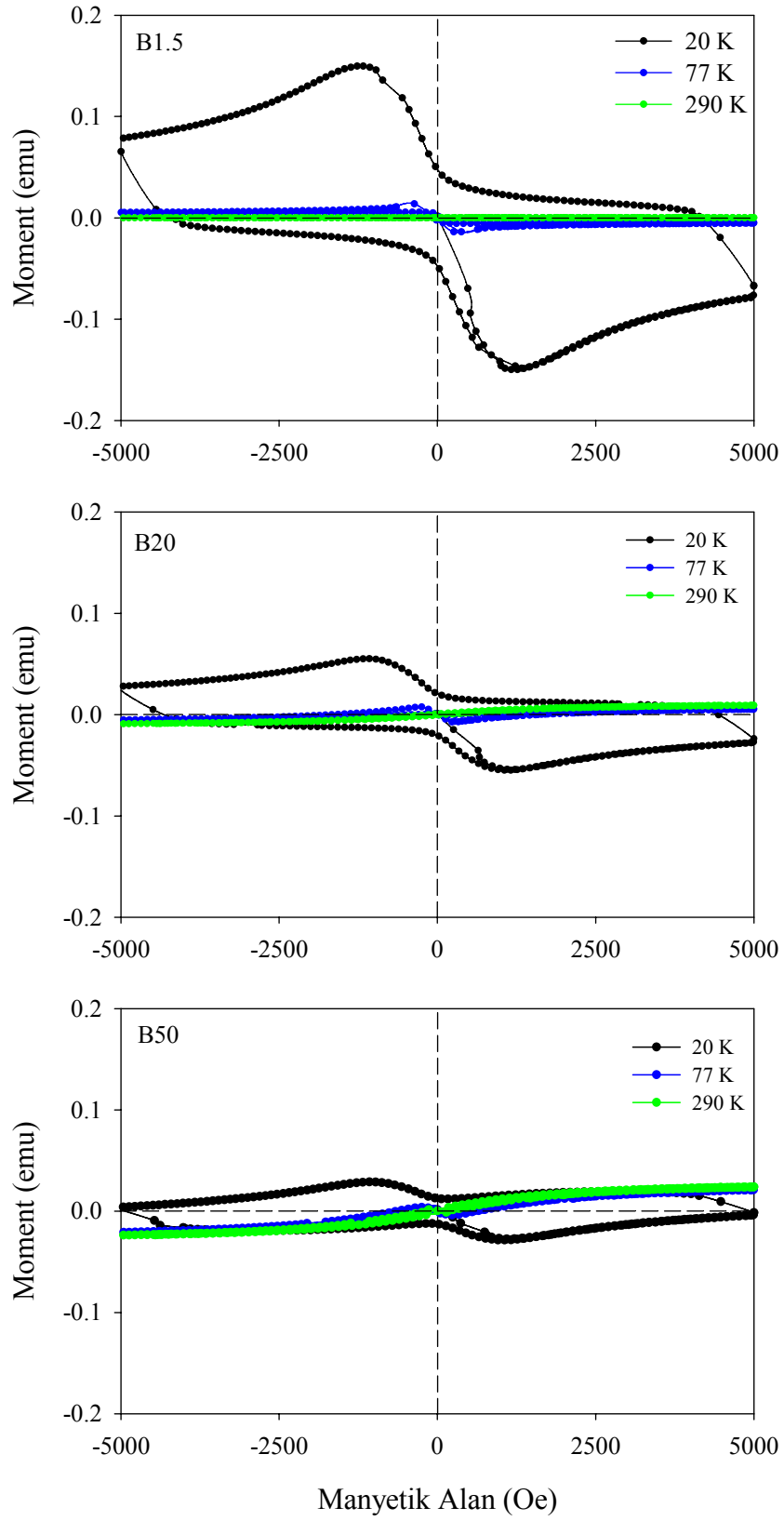




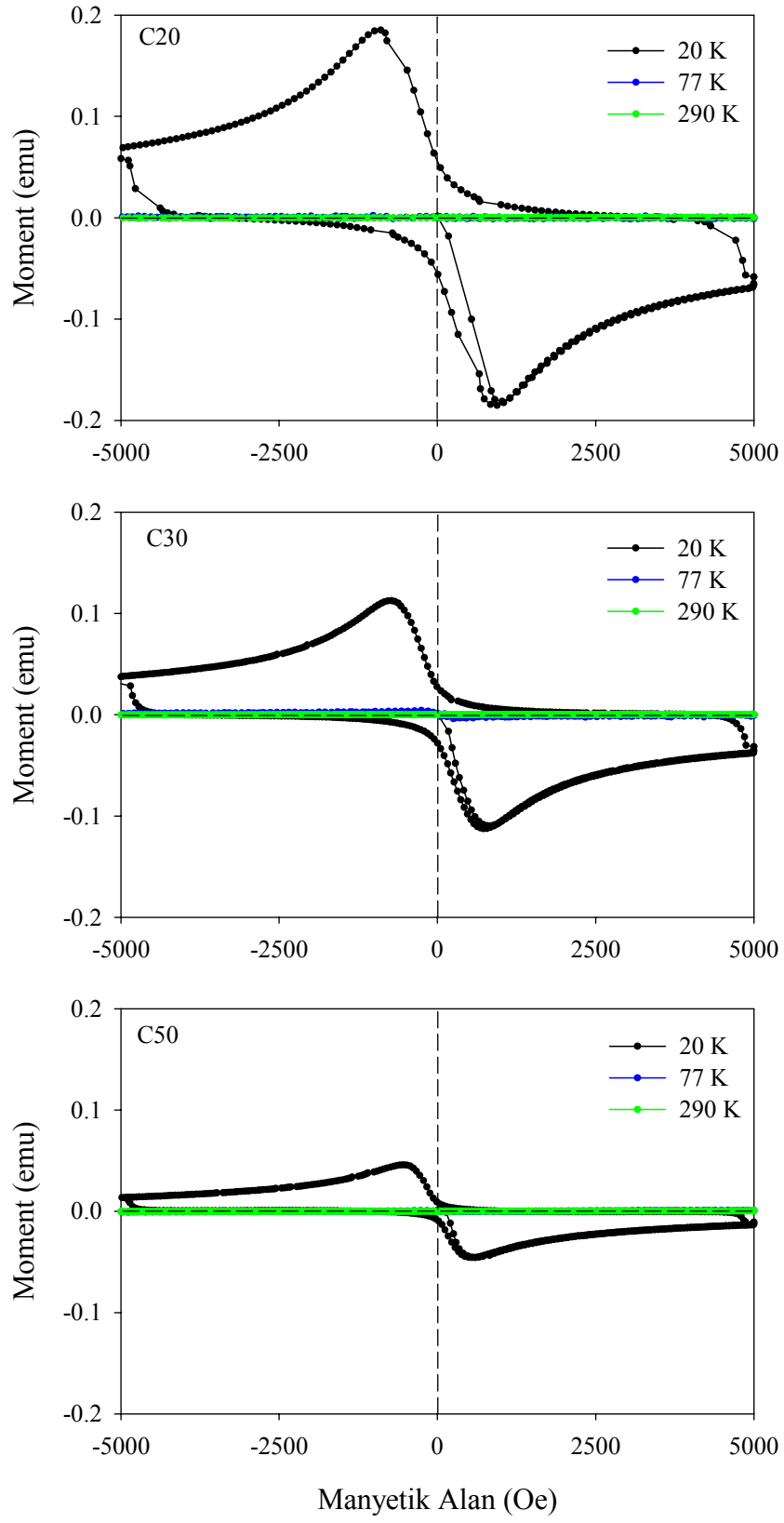
Şekil 3.9. A serisi örneklerin M-H eğrileri

Hiç ısıtım işlem uygulanmamış tozların karışımına uygulanan uzun süreli öğütme işleminden sonra, süperiletken olarak üretilen örnekler üzerinde uzun süre öğütmenin etkilerini gözlemek hedeflendi. Bunun için B serisi örnekler (ısıtım işlem yapıldıktan sonra agad öğütme değirmeninde öğütülen örnekler. Bu grup örneklerin M-H eğrileri tozlardan elde edildi) üretildi. B serisi örneklerin farklı sıcaklıklardaki M-H eğrileri Şekil 3.10'da görülmektedir. B1.5, B20 ve B50 örneklerinin eğrilerine bakıldığında 20 K'de her üç örneğin de süperiletken olduğu görülmektedir. Fakat yine her üç örneğin de 77 ve 290 K sıcaklıklarında süperiletkenlik özellikleri göstermedikleri söylenebilir. Ayrıca, 50 sa. öğütülen örneğin (B50) 77 ve 290 K'deki M-H eğrilerinin tipik ferromanyetik karakterde olduğu bulundu. Buradan uzun süre öğütülen örneklerin çok düşük sıcaklıklarda süperiletken, yüksek sıcaklıklarda ferromanyetik özellikte oldukları söylenebilir. Ayrıca, hem süperiletken hem de ferromanyetik özellik taşıyan yapının birlikte bulunduğu düşünülmektedir. Ferromanyetik yapının süperiletkenlik yapıya çok zarar verdiği bilinmektedir. Bundan dolayı örnekler düşük sıcaklıklarda süperiletkenlik özellik göstermiştir.

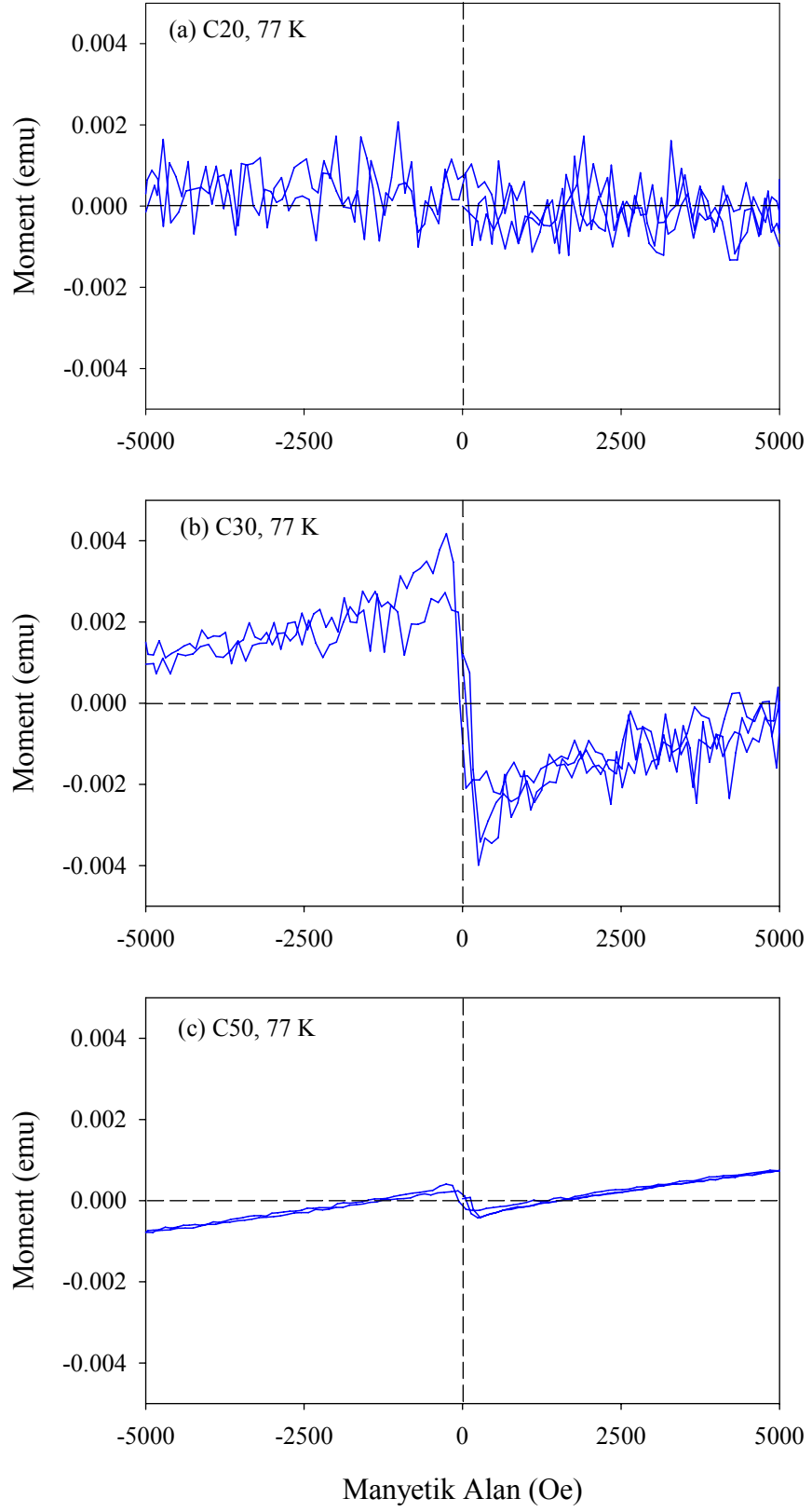
Isıtım işlem yapılan ve öğütme işlemine tabi tutulan tozların külçe süperiletkenlikleri hakkında bilgi edinebilmek için tekrar ısıtım işlemine tabi tutulan örnekler (C serisi) üretildi. Şekil 3.11'de 20, 30 ve 50 sa. süre ile öğütülen ve 910 °C'de ısıtım işlem uygulanmış külçe örneklerin 20 K, 77 K ve 290 K'de ölçülen M-H eğrileri verilmektedir. Şekillerden 20 K'de örneklerin süperiletken, fakat çok belli olmamakla birlikte 77 K'de (Şekil 3.12) diamanyetik davranışın yanında paramanyetik özellik de görülmektedir. Burada 77 K'de süperiletkenliğin çok zayıf olduğu söylenebilir. Bunlara ek olarak, 290 K'de bütün örneklerin paramanyetik oldukları bireysel M-H eğrilerinden görülmektedir. Sonuç olarak, ısıtım işlem sonunda örneklerin ferromanyetik özelliklerini kaybettiği ve doğrudan paramanyetik özellik taşıdığı düşünülmektedir.



Şekil 3.10. B serisi örneklerin M-H eğrileri



Şekil 3.11. C serisi örneklerin M-H eğrileri



Şekil 3.12. C serisi örneklerin M-H eğrileri

### 3.3. Bilyeli Değirmen Sistemi

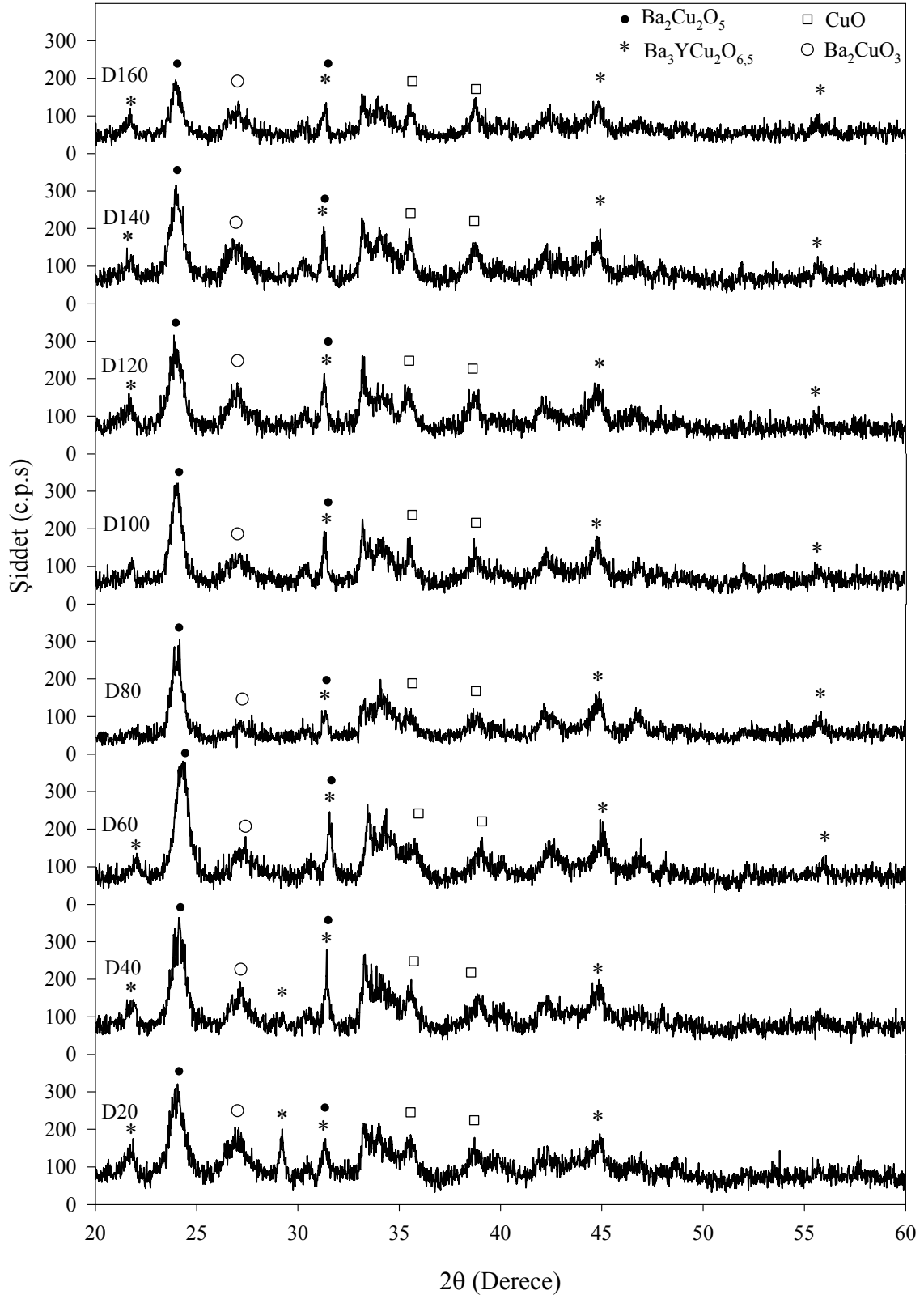
#### 3.3.1. X-Işını Kırınım Desenleri (XRD)

Bu grupta,  $Y_2O_3$ ,  $BaCO_3$  ve  $CuO$  tozları 1:2:3 stokiyometrik oranlarda tartıldı ve düzlemsel bilyeli değirmen yardımıyla 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140 ve 160 sa. süre ile karıştırıldı. Bu karıştırma işlemi 400 rpm hızında ve her 15 dk.'da bir yön değiştirerek gerçekleştirildi. Her 15 dk. sonunda cihaz 5 dk. otomatik olarak dinlenme konumuna geçti. Bu öğütme işleminde çapı 20 mm olan her birisi yaklaşık 30 g olan 6 adet  $ZrO_2$  bilye kullanıldı. Buradaki amaç, yukarıda tartıştığımız agad öğütme sistemiyle bilyeli sistem arasındaki farkı ortaya koymak ve mekanik alaşımlama yöntemiyle süperiletken örnek üretmektir. Bilyeli değirmen yöntemiyle hiç ısı işlem yapılmaksızın farklı zamanlarda öğütülen tozların ( D serisi) x-ışını kırınım desenleri Şekil 3.13'te görülmektedir. Kırınım desenlerinden 160 sa.'lik örnekte dahi yapının alışılmış süperiletkenlik fazına benzemediği görülmektedir. Yine, öğütme zamanının artmasıyla piklerin şiddetlerinde azalma olduğu söylenebilir. Bu aşamada yapının süperiletkenlik özellik taşıyıp taşımadığı bilinmemektedir. Bu bilgiye manyetik ölçümlerin sonuçlarında ulaşılabacaktır.

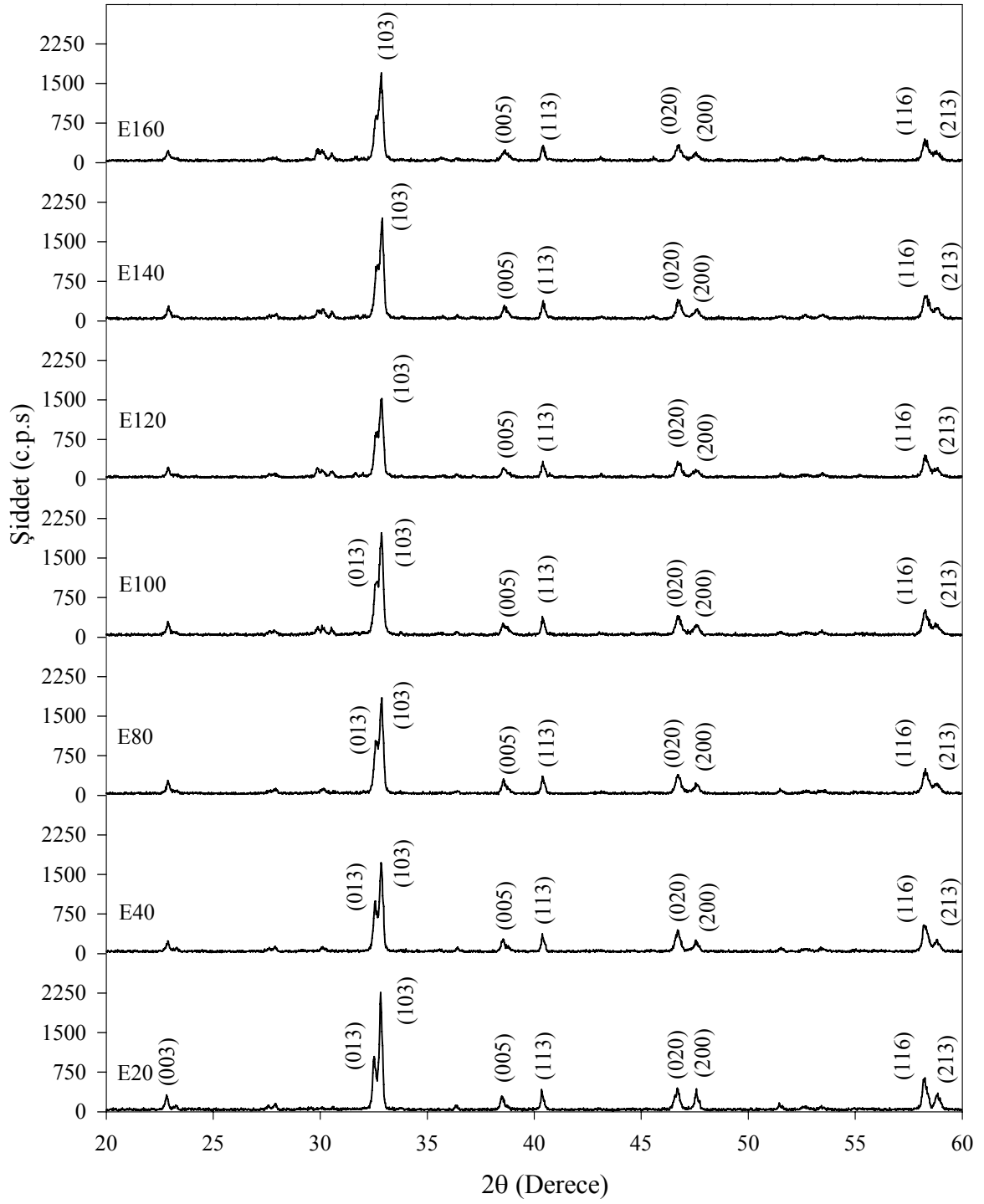
Şekil 3.13'te verilen örneklerin 20 sa. süreyle ısı işlemine tabi tutulduktan sonraki ( E serisi) x-ışını kırınım desenleri Şekil 3.14'te verildi. Bu desenlerden açıkça görülüyor ki, 20 sa. ısı işlemi sonunda kristal yapı tipik Y123 yapısındadır. Bu örneklerin süperiletkenlik özelliği göstereceği düşünülmektedir.

Bilyeli değirmen kullanılarak ısı işlem görmemiş tozların alaşımlanmasına benzer şekilde, agad öğütme sisteminde de kullandığımız, standart yöntemle üretilen Y123 tozlarına 10, 20, 40 ve 60 sa.'lik öğütme programı uygulandı (F serisi). Bu serinin x-ışını kırınım desenleri Şekil 3.15'te görülmektedir. Şekilde 0 sa. olarak verilen tozların desenlerinin tek fazlı Y123 deseni olduğu görülmektedir. Pik şiddetlerinin öğütme zamanının artmasıyla azaldığı ve 60 saatlik örnek için sadece  $2\theta=33^\circ$  civarındaki ana pikin var olduğu ve diğerlerinin tamamen kaybolduğu görülmektedir. Bu sonuçlardan tozların tane boyutunun azaldığı söylenebilir.

Bilyeli değirmen kullanılarak tane boyutu küçülen, fakat öğütmenin sonucu olarak kaybolmuş piklerin tekrar kazanılması için Şekil 3.15'de x-ışını kırınım desenleri görülen örneklere ısı işlem uygulandı (G serisi). Şekil 3.16'da görüldüğü gibi karakteristik Y123 kırınım desenleri ısı işlem sonunda elde edildi.

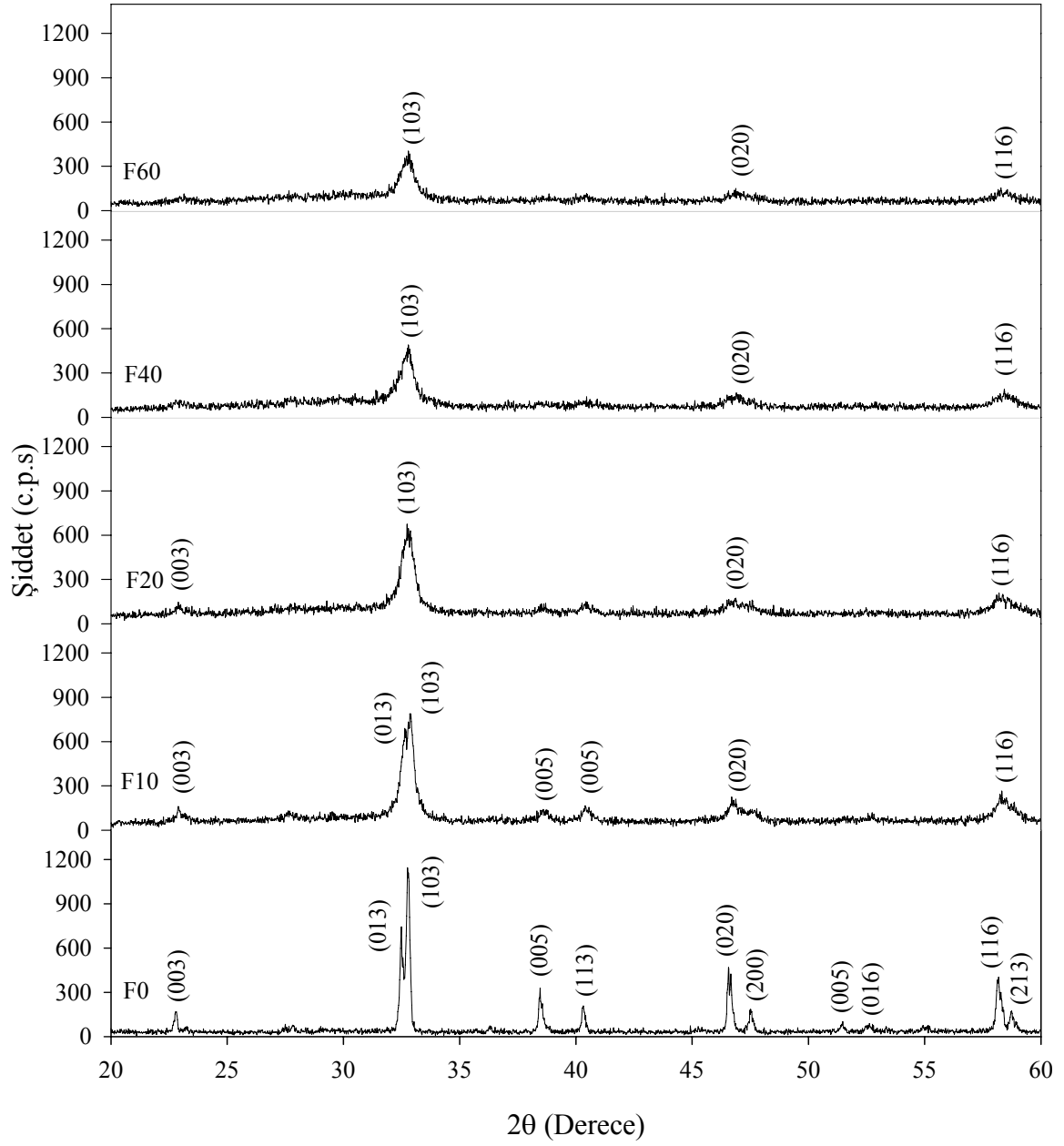


Şekil 3.13. D serisi örneklerin X-ışını kırınım desenleri

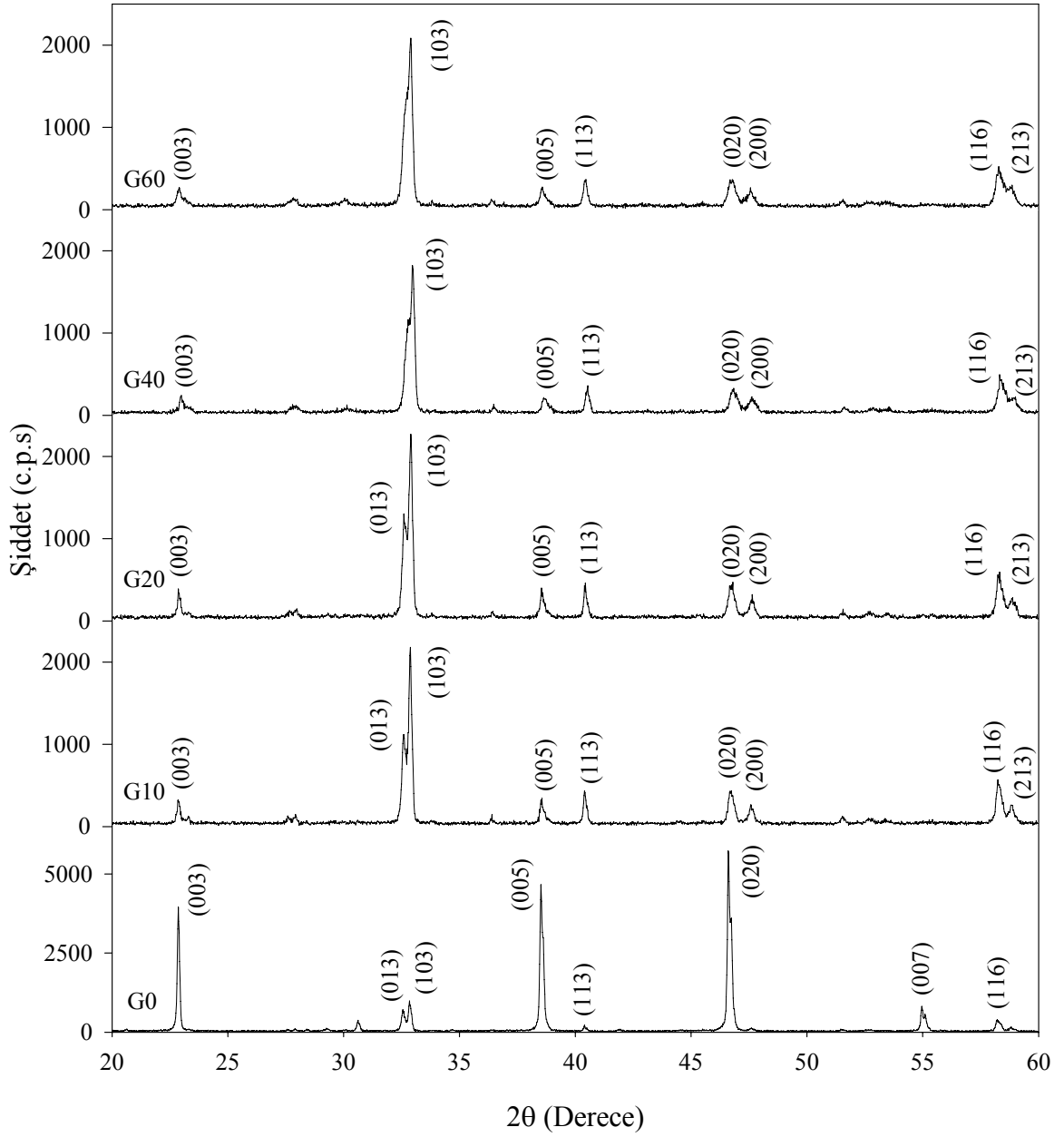


Şekil 3.14. E serisi örneklerin X-ışını kırınım desenleri





Şekil 3.15. F serisi örneklerin X-Işını kırınım desenleri



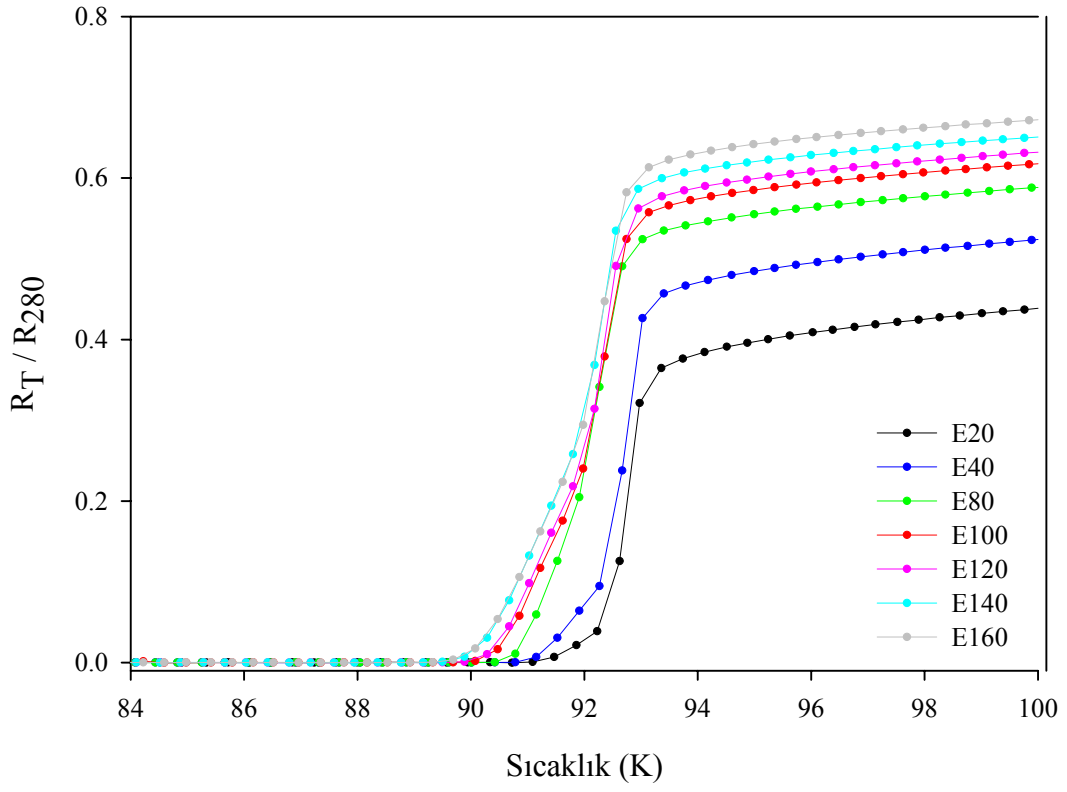
Şekil 3.16. G serisi örneklerin X-ışını kırınım desenleri

Bu sonuçtan bilyeli değirmen ile öğütülüp kristal yapısı deforme olan örneklerin tekrar süperiletkenlik kazanılabileceği düşünülmektedir. Fakat bu aşamada her ne kadar kırınım desenleri standart desenlere benzediyse de örneklerin süperiletken olup olmadığını ileriki ölçümlerde tespit edilecektir.

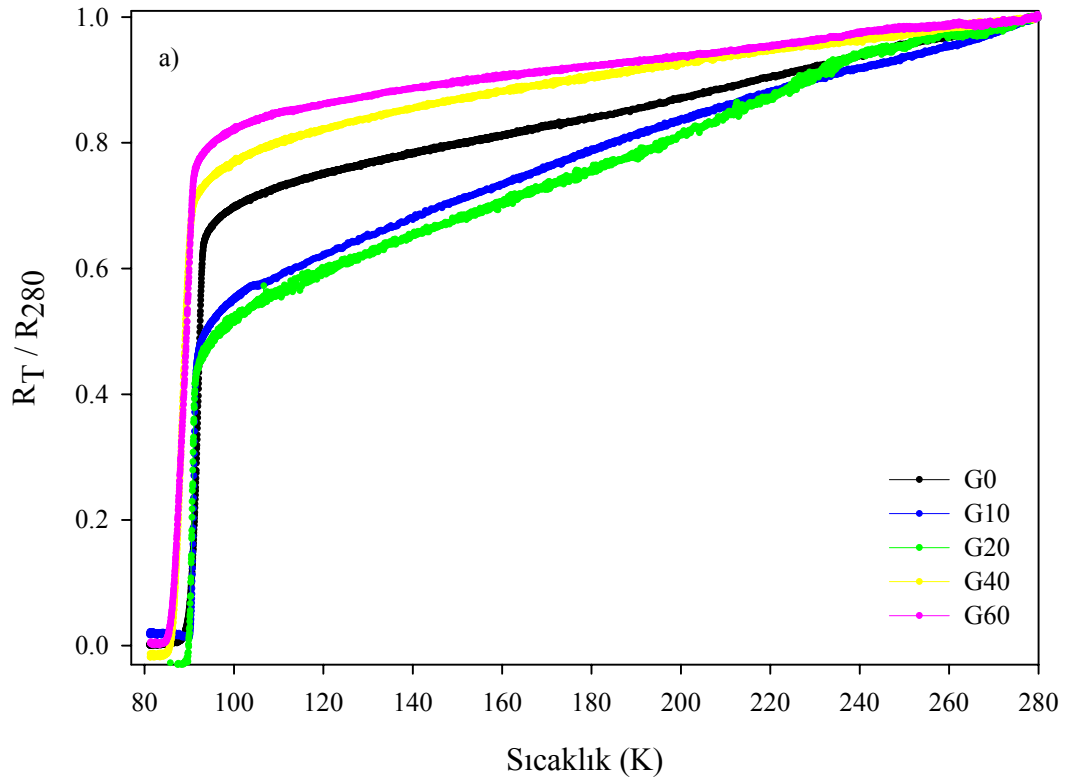
### 3.3.2. Düşük Sıcaklık Direnç Ölçümü

Bilyeli değirmen yardımıyla 160 sa.'e kadar öğütülen tozlara, tablet yaptıktan sonra 900 °C de 20 sa. ısıtma işlemi uygulandı (E serisi). Buradaki amaç öğütme sonucunda bozulan yapının tekrar kazandırılması ve süperiletkenliğin elde edilmesidir. Şekil 3.17'de farklı zamanlarda öğütülmüş ve 900 °C'de 20 sa. ısıtma işlemi görmüş örneklerin normalize direnç-sıcaklık eğrileri görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi 20 sa. öğütülen örneğin yaklaşık 91 K civarında geçiş gösterdiği, öğütme süresinin artmasıyla kritik sıcaklığın daha aşağı noktalara kaydığı açıkça görülmektedir. Burada uzun süre öğütülen örneklerin yapısının daha fazla deforme olduğu ve 20 sa.'lik sürede tamamen normale dönemediği söylenebilir. Ayrıca ister agad öğütme ister bilyeli değirmendeki öğütme işlemleri süperiletken yapının bozulmasına neden olmaktadır.

İkinci adım olarak, önceden süperiletkenlik kazandırılmış örneklere, bilyeli değirmen kullanılarak öğütme işlemi uygulandı. Öğütme işleminin sonucunda süperiletkenliğin tekrar kazandırılması için ikinci bir ısıtma işlemi uygulandı (G serisi) ve bunların normalize direnç sıcaklık eğrileri Şekil 3.18'de verildi. Şekillerden 20 sa.'e kadar öğütme işlemine tabi olan örneklerin süperiletkenliğe yaklaşık 90 K civarında geçtiği, fakat 40 ve 60 sa.'lik örneklerin geçiş sıcaklıklarının 85 K'e kadar düştüğü görülmektedir. Buradan da uzun süre öğütme işleminin süperiletkenlik yapısının bozulmasına neden olduğu söylenebilir.

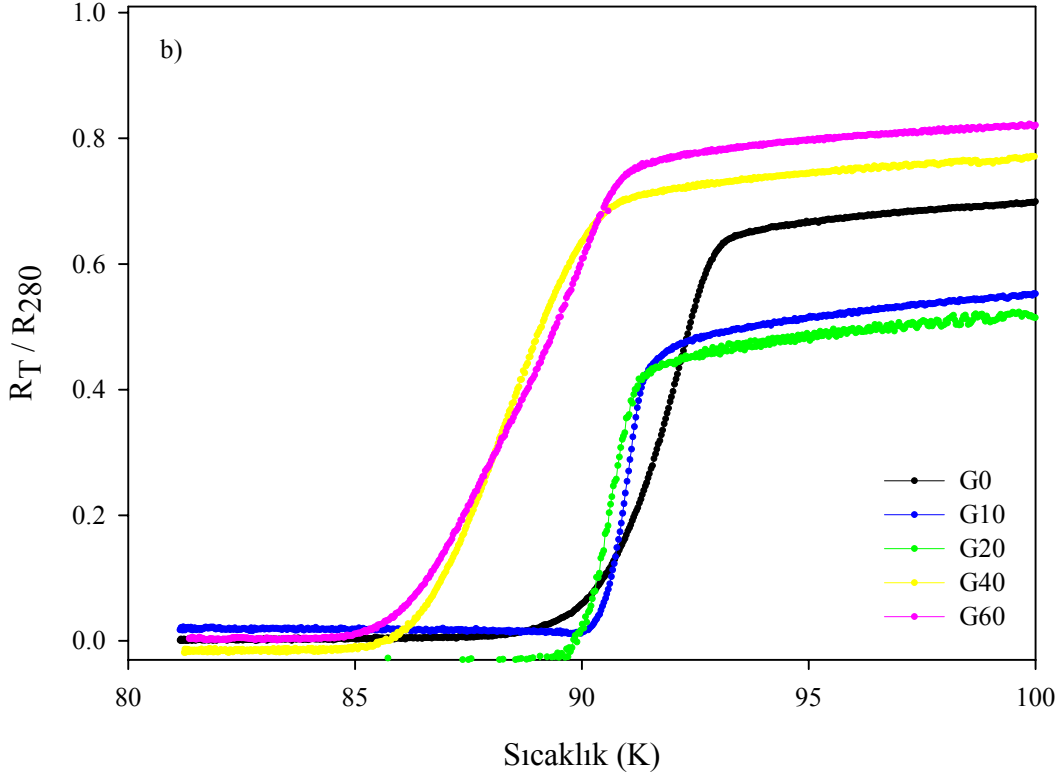


Şekil 3.17. E serisi örneklerin normalize direnç-sıcaklık eğrileri



Şekil 3.18. G serisi örneklerin normalize direnç-sıcaklık eğrileri

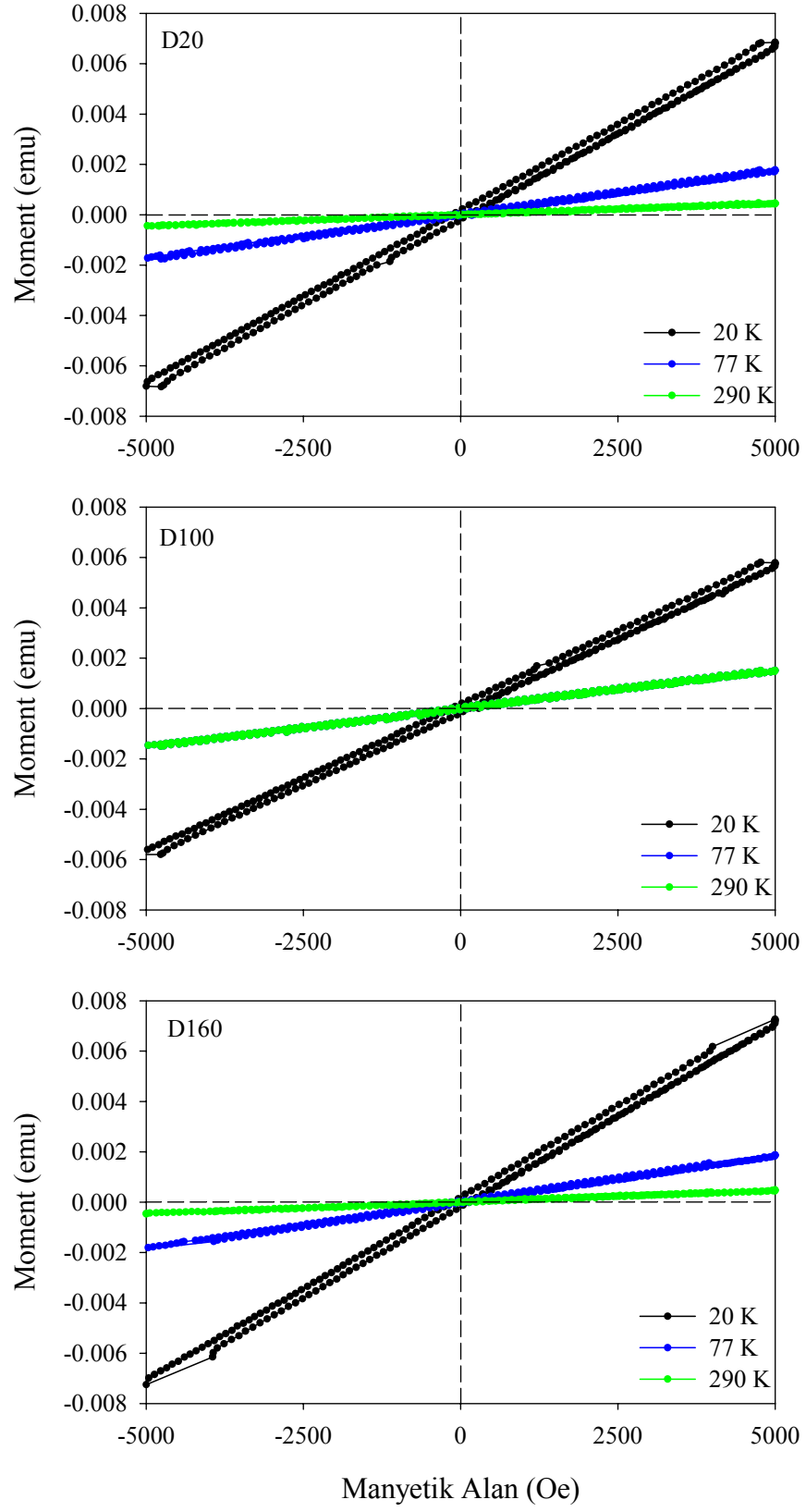
Şekil 3.18'in devamı



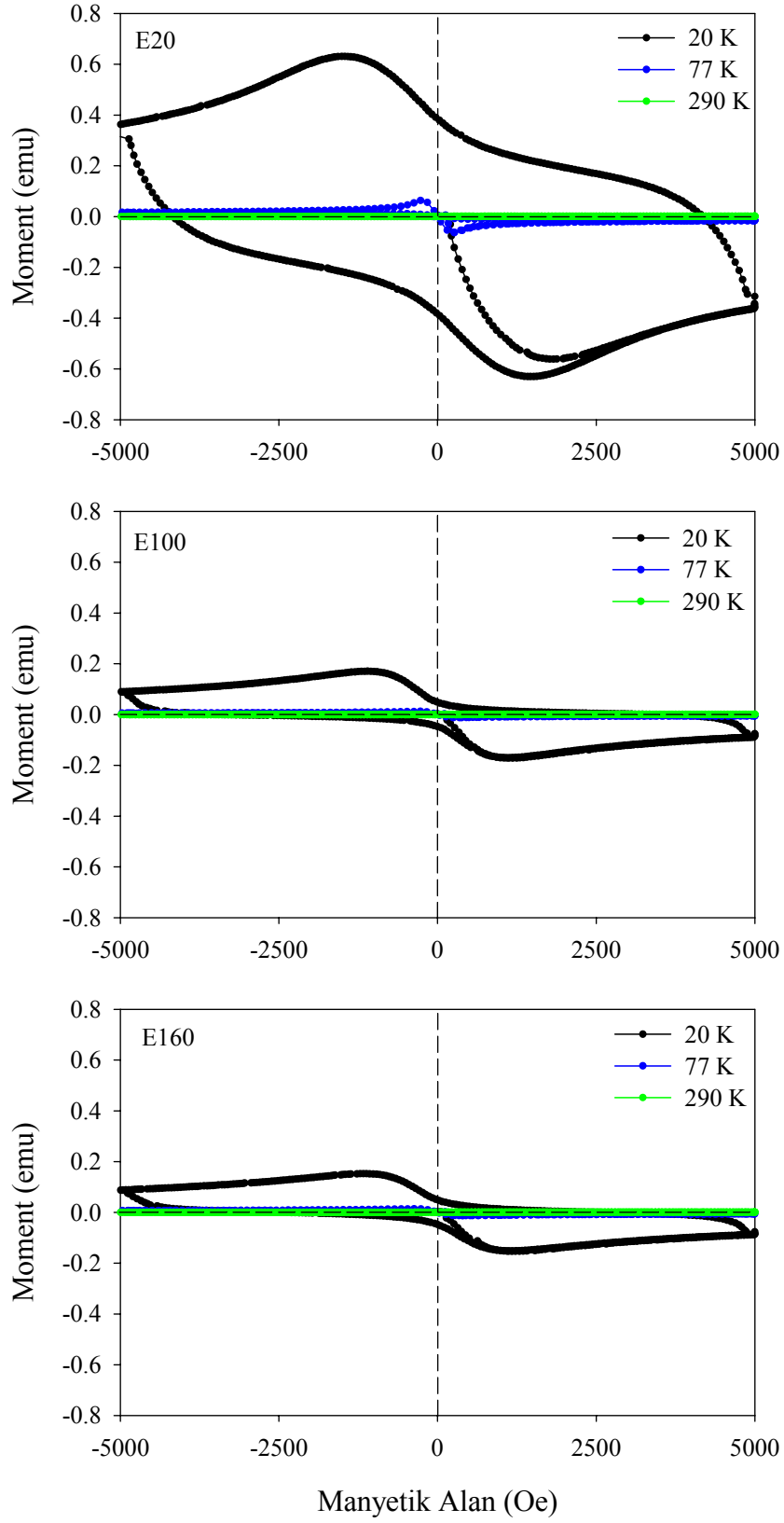
### 3.3.3. Düşük Sıcaklık Manyetizasyon Ölçümleri

Bilyeli değirmen kullanılarak ısıtılmış örneklerin (D serisi) manyetik özelliklerini belirlemek için düşük sıcaklık M-H ölçümleri yapıldı. Şekil 3.19'da 20, 100 ve 160 sa. öğütme işlemi uygulanmış başlangıç tozlarının 20, 77 ve 290 K'deki M-H eğrileri görülmektedir. Eğrilerden, bütün örneklerin paramanyetik özellik taşıdığı ve ideal diamanyetik bir etki bulunmadığı görülmektedir. Bu sonuçlardan D serisi örneklerin süperiletken olmadıkları söylenebilir. Ölçüm sıcaklığının düşürülmesi ile sadece eğrinin eğimi değişmiştir. Bu da beklenen bir sonuçtur.

Paramanyetik özellik gösteren D serisi örneklerin ısıtılmış sonrası (900 °C, 20 sa., E serisi) M-H eğrileri Şekil 3.20'de görülmektedir. Şekillere bakıldığında 20, 100 ve 160 sa. öğütme işlemi uygulanmış örneklerin ısıtılmış sonrası 20 ve 77 K'de diamanyetik ve 290 K'de paramanyetik davranış gösterdikleri görülmektedir. Özellikle 20 K'de manyetizasyon değerinin 77 K'dekinden çok büyük olduğu açıkça görülmektedir (Yanmaz, 1997).



Şekil 3.19. D serisi örneklerin M-H eğrileri

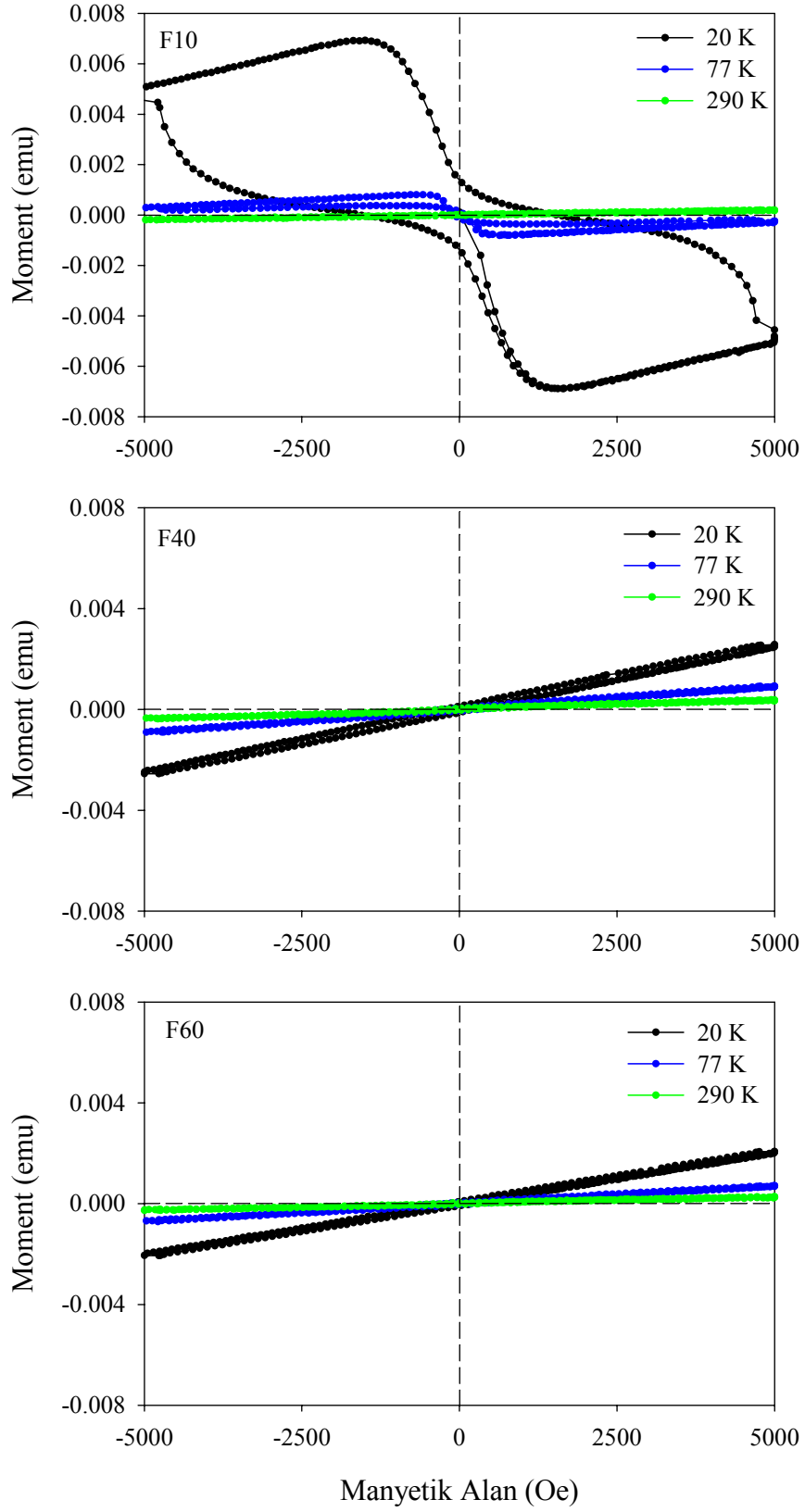


Şekil 3.20. E serisi örneklerin M-H eğrileri

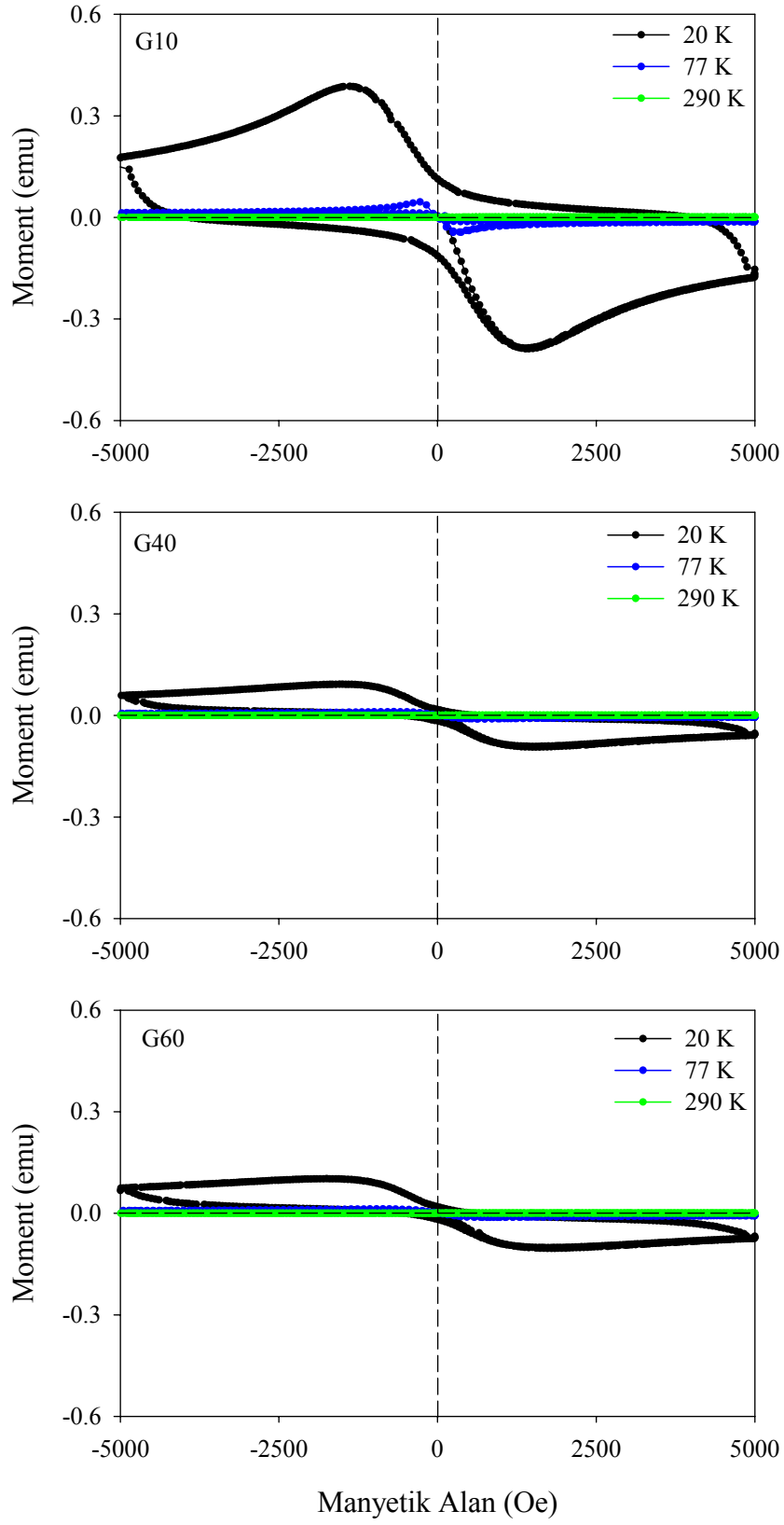
Bunlara ek olarak 20 sa. öğütülen örneğin 100 ve 160 sa. öğütülen örneklerle göre daha güçlü süperiletken olduğu görülmektedir. Manyetizasyon eğrisinin şekli ölçüm sıcaklığı yükseldikçe değişmektedir.

Bilyeli değirmende öğütmenin etkilerini görmek için önceden süperiletken halde olan tozlara 10, 40 ve 60 sa. süreyle öğütme işlemi uygulandı. Bu örneklerin (F serisi) M-H eğrileri Şekil 3.21'de verildi. 20 K'de ölçüm alınan 10 sa.'lik örneğin diamanyetik davranış gösterdiği aynı örneğin 77 K'de hem çok zayıf bir diamanyetik hemde paramanyetik ve 290 K'de tamamen paramanyetik davranış gösterdiği görülmektedir. 40 ve 60 sa. öğütme işlemi uygulanmış örneklerin bütün sıcaklık ölçümlerinde paramanyetik oldukları açıkça görülmektedir. Bu sonuçlardan, başlangıçta süperiletken olan tozlara uzun süre öğütme programı uygulandığında süperiletkenliğin tamamen bozulduğu söylenebilir. Öğütme işleminden sonra örneklerin başlangıç özelliklerine dönüp dönemeyeceğini görmek için F serisi örneklerle 900 °C'de 20 sa. süreyle ısıtma işlemi uygulandı ve G serisi olarak adlandırılan örneklerin M-H eğrileri Şekil 3.22'de verildi. Eğrilerden görüldüğü gibi, ısıtma işleminden sonra 20 ve 77 K'de örnekler diamanyetik ve 290 K'de paramanyetik özelliktedir. Bu sonuçlardan, 10, 40 ve 60 sa. öğütme programı uygulanmış tozların tablet yapıp tekrar ısıtma işlemi uygulanması sonucunda süperiletkenlik özellik kazandığı görüldü.





Şekil 3.21. F serisi örneklerin M-H eğrileri



Şekil 3.22. G serisi örneklerin M-H eğriler

#### 4. SONUÇLAR

Yapılan çalışmada ortaya çıkan sonuçlar aşağıdaki gibi sıralanabilir:

1. Agad öğütme sisteminde öğütülen örneklerin DTA analizinde görüldüğü gibi yaklaşık 330 °C'deki pikler tanede indüklenen zorun serbest kalmasıyla oluşmaktadır. Öğütme süresi arttıkça bu piklerin daralıp ve yükseldiği gözlemlendi. Bunun nedeni tanede indüklenen zorun öğütme süresi ile artmasıdır.
2. Agad öğütme ve bilyeli değirmen sistemlerinde, hiçbir ısıtma işlemi yapılmadan uzun süre öğütülen (mekanik alaşımlama yöntemi) başlangıç tozlarının (A serisi ve D serisi) kırınım desenleri standart Y123 deseninden farklı olduğu için yüksek sıcaklık süperiletken fazının oluşmadığı görüldü. Kullanılan agad öğütme ve bilyeli değirmen sistemi parçacık boyutunu düşürdüğü, fakat yüksek sıcaklık faz oluşumu için yeterli enerjiyi parçacığa aktaramadığı düşünülmektedir.
3. Her iki sistemde de 1:2:3 stokiyometrik oranlardaki ısıtma işlemi yapılmamış  $Y_2O_3$ ,  $BaCO_3$  ve  $CuO$  tozların uzun süre öğütüldükten sonra hiçbir sıcaklıkta süperiletkenlik göstermediği görüldü.
4. Agad öğütme ve bilyeli değirmen sistemi ile uzun süre öğütmenin, standart yöntemlerle üretilen süperiletken örneklerin süperiletkenlik geçiş sıcaklığını önemli ölçüde düşürdüğü sonucuna varıldı. Bu düşüş agad öğütme değirmeninde öğütülen örnekler için (C serisi) 46 K'e kadar düşmektedir. Bu kaymadan, öğütme süresince parçacıklarda deformasyonun devam ettiği ve ana yapının bozulduğu anlaşılmaktadır.
5. Agad öğütme değirmeninde uzun süre öğütülen (A serisi ve B serisi) örneklerin ferromanyetik özellik kazandığı gözlemlendi. Bunun nedeninin uzun süre öğütmenin, bileşiğin elektron dizilişinde bir değişiklik meydana getirdiği düşünülmektedir. Bu ferromanyetik özelliğin bilyeli değirmen sisteminde gözlenmemesinin nedeni olarak, öğütmenin tanecik boyutunu düşürdüğü fakat örnekte büyük oranda bir zor oluşturmadığı söylenebilir (Habermeier ve Cristiani, 2003; Przyslupski vd., 2003).

## 5. ÖNERİLER

1. Mekanik alaşımlama yöntemiyle süperiletken örnek üretmek için önce Y ve Ba tozlarının alaşımlanması ve daha sonra Cu tozlarının katılarak alaşımlamanın tamamlanması yapılabilir. Çünkü üçlü bileşiği birlikte alaşımlama yapmanın mümkün olmadığı görüldü.
2. Literatürdeki çalışmalardan alaşımlamanın hava ortamında değil de Ar veya vakum ortamında yapılması önerilmektedir. Bu çalışmada da böyle bir ortam oluşturularak alaşımlama yapılabilir. Çünkü hava ortamında yapılan alaşımlama sonucunda elementlerin değerlikleri havadan alınan oksijen ve sürtünmeden dolayı oluşan ısının etkisi ile değişmektedir.
3. Nano boyutta toz üretmek için farklı yöntemler denenebilir.

## 6. KAYNAKLAR

- Ayyup, P., Palkar, V.R., Chattopadhyay S. ve Multani, M., 1995. Effect of Crystal Size Reduction on Lattice Symmetry and Cooperative Properties, *Physical Rev B* 51, 9, 6135-6138.
- Bardeen, J., Cooper, L. N. ve Schrieffer, J. R., 1957. Theory of Superconductivity, *Physical Review*, 108, 5, 1175-1204.
- Bean, C. P., 1962. Magnetization of Hard Superconductors. *Phys. Rev. Lett.*, 8, 6, 250-253.
- Brown, Micheal E., 2001. *Introduction to Thermal Analysis*, Kluwer Academic Publishers, Secaucus.
- Cyrot, M. ve Pavuna, D., 1992. *Introduction to Superconductivity and High-Tc Metarials*, World Scientific, Singapore.
- Feng, Y., Zhou, L., Wen, J. G., Koshizuka, N., Sulpice, A., Tholence, J. L., Vallier, J. C. ve Monceau P., 1998. Fishtail Effect, Magnetic Properties and Critical Current Density of Gd-Added PMP YBCO, *Physica C*, 297, 75-84.
- Fischer, C., Rodig C., Hassler W., Perner O., Eckert J., Nenkov K., Fuchs G., Wendrock H., Holzapfel B. ve Schultz L., 2003. Preparation of MgB<sub>2</sub> Tapes Using a Nanocrystalline Partially Reacted Precursor, *Appl. Phys. Lett.* 83, 1803-1805.
- Fröhlich. H., 1950. Theory of the Superconducting State. I. The Ground State at the Absolute Zero of Temprature, *Physical Review*, 79, 5, 845-856.
- Gümbel, A., Eckert, J., Fuchs, G., Nenkov, K., Müller, K. H., ve Schultz, L., 2002. Improved Superconducting Properties in Nanocrystalline Bulk MgB<sub>2</sub>, *Appl. Phys. Lett.*, 80, 15, 2725-2727.
- Habermeier H.U. ve Cristiani G., 2003. Cuprate Based Oxide Superlattices Showing Simultaneously Superconducting and Ferromagnetic Properties, *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 13, 2, 2842-2845.
- Harris, J. R., *Mathematical Modelling of Mechanical Alloying*, Doktora Tezi, The University of Nottingham, Nottingham, 2002.
- Kezuka, H., Xi, Z. ve Zhang, Q., 1997. TEM-studies of Nano-structures of Ultrafine YBCO Particles, *Physica C*, 282-287, 523-524.
- Li, F. ve Vipulanandan, C., 2003. Production and Characterization of YBCO Nanoparticles, *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 13, 2, 3196-3198.

- Maxwell, E., 1950. Isotope Effect in the Superconductivity of Mercury, *Physical Review*, 78, 477.
- Menary M. A., 2004. The Effect of Mechanical Alloying on the Structural and Superconducting Properties of Nb<sub>3</sub>Sn, Collingwood College, University of Durham.
- Müller, P. ve Ustinov, A.V., 1997. *The Physics of Superconductors*, Springer, Germany 4
- Nagy J. B., 1999. Preparation of ultrafine particles of metals and metal borides in microemulsion, in *Hand Book of Microemulsion Science and Technology*, P. Kumar and K. L. Mittal, Eds., 499–545.
- Nariki, S., Hinai, H., Sakai, N., Murakami, M. ve Otsuka, M., 2001. Effect of Microstructure on The Superconducting Properties of Gd-Ba-Cu-O Bulk Fabricated in Air, *Physica C*, 357-360, 817-820.
- Perner, O., Häbler, W., Fischer, C., Fuchs, G., Holzapfel, B., Schultz, L. ve Eckert, J., 2005. Enhanced Critical Current Density in Nanocrystalline Mechanically Alloyed MgB<sub>2</sub> Bulk and Fe Sheathed Tapes, *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 15, 2, 3192-3195.
- Przysłupski P., Komissarov I., Dynowska E., Sawicki M., Wosik J. ve Szewczyk A., 2003. Structural, Transport and Magnetic Characterization of Nd<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>/YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> Heterostructures, *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 13, 2, 2853-2855.
- Rose-Innes, A.C. ve Rhoderick, E.H., 1980. *Introduction to Superconductivity*, İkinci baskı, Pergamon Press Ltd., England.
- Rothman, S. J. ve Routbort, J. L., 1989, Tracer Diffusion of Oxygen in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>, *Physical Review B*, 40, 8852-8860.
- Schultz, L. ve Eckert, J., 1994. Mechanically Alloyed Glassy Metals, In *Glassy Metals III*, H. Beck and H. J. Güntherodt, Eds. Berlin, Germany: Springer-Verlag, 69.
- Seeber, B., 1998. *Handbook of Applied Superconductivity*, 1. Cilt, Institute of Physics Publishing, Bristol, UK.
- Specht, E. D., Sparks, C. J., Dhere, A. G., Brynestad, J., Cavin O. B., Kroeger, D. M. ve Oye, H. A., 1988. Effect of Oxygen Pressure on The Orthorhombic-Tetragonal Transition in The High-Temperature Superconductor YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>, *Physical Review B*, 37, 7426-7434.
- URL-1, <http://www.qdusa.com/products/ppms.html>, Vibrating Sample Magnetometer, 6 Haziran 2007.
- Xu X., Qin M. J., Konstantinov K., Dos Santos D., Yeoh W. K., Kim J. H. and Dou S. X., 2006. Effect of Boron Powder Purity on Superconducting Properties of MgB<sub>2</sub>, *Supercond. Sci. Technol.*, 19, 466-469.

- Xu, X. L., Guo, J. D., Wang, Y.Z. ve Sozzi, A., 2002. Synthesis of Nanoscale Superconducting YBCO by a Novel Technique, *Physica C*, 371, 129–132.
- Xu, X., Kim, J. H., Yeoh, W. K., Zhang, Y. ve Dou, S. X., 2006. Improved  $J_c$  of MgB<sub>2</sub> Superconductor by Ball Milling Using Different Media, *Supercond. Sci. Technol.*, 19, L47-L50.
- Yanmaz, E., 1997. Melt processed YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> superconductors, *Journal of Alloys and Compounds*, 260, 242-249.
- Yu, Z.M., Zhang, C.P., Xiong, X.M., Wang, J.R., Feng, Y. ve Zhou, L., 2003. Improvement of Superconducting Properties by Y-211 Particle Size and Oxygenation Temperature Control for Bulk Y–Ba–Cu–O, *Physica C*, 386, 236-240.

## ÖZGEÇMİŞ

1982 yılında Düzce’de doğdu. İlk ve orta öğrenimini Düzce’nin Kaynaşlı ilçesinde tamamladı. Lise 1. ve 2. sınıfları Düzce’de tamamladıktan sonra geri kalan eğitimini Trabzon’un Sürmene ilçesinde tamamladı. 2000 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünü kazandı. 2004 yılında mezun oldu. Aynı yıl Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Bölümü’nde yüksek lisans öğrenimine başladı. 2005 yılında Fen Bilimleri Enstitüsünde Araştırma Görevlisi olarak göreve başladı. Halen Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak görev yapan Mehmet BAŞOĞLU İngilizce bilmektedir.