

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

78179

FİZİK ANABİLİM DALI

DEMİR VE KOBALT DİFÜZYONUNUN $YBa_2Cu_3O_7$ SÜPERİLETKENİNİN
YAPISAL VE SÜPERİLETKEN ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİSİ

Uğur ÇEVİK

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde
“Fizik Doktora”

Ünvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 24.3.1998

Tezin Savunma Tarihi : 30.4.1998

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Ali İhsan KOPYA

Jüri Üyesi : Prof. Dr. Tayyar CAFEROV

Jüri Üyesi : Prof. Dr. Mustafa ALTUNBAŞ

Enstitü Müdürü : Prof. Dr. Fazıl ARSLAN

Trabzon 1998

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Katıhal Fiziği Araştırma Laboratuvarı ve X-Işınları Floresans Laboratuvarında gerçekleştirilmiş olup Karadeniz Teknik Üniversitesi Araştırma Fonunun 96.111.001.4 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

Doktora tezi danışmanlığımı üstlenerek gerek konu seçimi, gerekse çalışmaların yürütülmesi esnasında ilgisini esirgemeyen sayın hocam Prof. Dr. Ali İhsan Kopya'ya, cana yakın ve yardımsever kişiliğiyle bana her türlü yardımı gösteren sayın hocam Prof. Dr. Tayyar Caferov'a, tezimdaki konuları tartışmamda yardımımı gördüğüm Prof. Dr. Mustafa Altunbaş'a teşekkürü bir borç bilirim. Ayrıca bu çalışmada yönlendirici uyarılarda bulunan Merhum Uzman Atilla Han Akay, Doç. Dr. Ekrem Yanmaz, Doç. Dr. Mehmet Sadıgov ve deneysel çalışmalarda yardımlarını gördüğüm Arş. Gör. Dr. Ahmet Varilci, Arş. Gör. Dr. Saffet Nezir, Arş. Gör. Tayfur Küçükömeroğlu, Arş. Gör. Emin Bacaksız ve bölümdeki tüm hocalarıma ve araştırma görevlileri arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Uğur ÇEVİK

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ.....	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET.....	V
SUMMARY.....	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VII
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	XI
SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	XII
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Yüksek-Sıcaklık Oksit Süperiletkenleri.....	3
1.3. $YBa_2Cu_3O_7$ Süperiletkeninin Yapısal Özellikleri.....	6
1.4. Yüksek Sıcaklık Oksit Süperiletkenlerinde Difüzyon Mekanizmaları.....	12
1.5. Demir ve Kobalt Katkılarının $YBa_2Cu_3O_7$ Süperiletkeninin Özelliklerine Etkisi.....	17
1.6. $YBa_2Cu_3O_7$ Süperiletkenlerde Demir ve Kobalt Difüzyonu.....	20
2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	22
2.1. $YBa_2Cu_3O_7$ Süperiletkeninin Hazırlanma Metotları.....	22
2.2. $YBa_2Cu_3O_7$ Süperiletkeninin Hazırlanması.....	23
2.3. Demir ve Kobalt'ın $YBa_2Cu_3O_7$ Süperiletkenine Difüzyonu.....	25
2.4. X-Işınlari Kırınımı Ölçümleri.....	29
2.5. X-Işınlari Floresans Ölçümleri.....	30
2.6. Elektriksel Özdirenç Ölçümleri.....	33
2.7. Kritik Akım Yoğunluğu Ölçümleri.....	35
2.8. Taramalı Elektron Mikroskobu Ölçümleri.....	36
3. BULGULAR ve TARTIŞMALAR.....	37
3.1. Demir Difüzyonunun $YBa_2Cu_3O_7$ Süperiletkeninin Yapısal ve Elektriksel Özelliklerine Etkisi.....	37
3.1.1. Temiz Numunelerin Yapısal ve Elektriksel Özellikleri.....	37

3.1.2. Demirin $YBa_2Cu_3O_7$ Süperiletkeninde Difüzyonu.....	39
3.1.3. Soğutma Hızlarının Demir Katkılanmış $YBa_2Cu_3O_7$ Süperiletken Numunesinin Yapısal Özelliklerine Etkisi.....	42
3.1.4. Demir ile katkılanmış $YBa_2Cu_3O_7$ Süperiletken Numunesinin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Yöntemiyle İncelenmesi	46
3.1.5. Demir Difüzyonunun $YBa_2Cu_3O_7$ Süperiletken Numunesinin Kritik Sıcaklığına ve Kritik Akım Yoğunluğuna Etkisi	48
3.2. Kobalt Difüzyonunun $YBa_2Cu_3O_7$ Süperiletkeninin Yapısal ve Elektriksel Özelliklerine Etkisi	50
3.2.1. Katkılanmamış Numunenin Yapısal ve Elektriksel Karakteristikleri	50
3.2.2. $YBa_2Cu_3O_7$ Süperiletkeninde Kobalt Atomlarının Difüzyon Dağılımı.....	54
3.2.3. Kobalt Difüzyonunun $YBa_2Cu_3O_7$ Süperiletkeninin Yapısal Özelliklerine Etkisi (XRD, SEM).....	55
3.2.4. Kobalt Difüzyonunun $YBa_2Cu_3O_7$ Süperiletkenin Kritik Sıcaklığına ve Kritik Akım Yoğunluğuna Etkisi.....	66
3.2.5. $YBa_2Cu_3O_7$ Süperiletkeninde Kobaltın Elektrodifüzyonu	67
4. SONUÇLAR.....	70
5. ÖNERİLER	72
6. KAYNAKLAR	73
ÖZGEÇMİŞ.....	78

ÖZET

Bu çalışmada, demir ve kobalt katkılarının $YBa_2Cu_3O_7$ seramik süperiletken numunelere difüzyonu ve bu katkıların difüzyonunun süperiletkenin örgü yapısına, yüzey morfolojisine, kritik sıcaklığına ve kritik akım yoğunluğuna etkisi araştırıldı. Bundan başka, kobaltın dış elektrik alan altında elektriksel yük durumu incelendi.

Polikristal yapılu $YBa_2Cu_3O_7$ oksit süperiletkenleri katıhal tepkime reaksiyonu yöntemiyle hazırlandı. Demirin 615-880°C sıcaklık aralığında difüzyonu, tane içine yavaş difüzyon katsayısı D_1 ve tane arası yüzeylerle hızlı difüzyon katsayısı D_2 ($D_1 < D_2$) olan, iki farklı difüzyon katsayısıyla karakterize olunur. X-ışını kırınımı, taramalı elektron mikroskobu, elektriksel özdirenç ölçümleriyle demirle katılanmış $YBa_2Cu_3O_7$ süperiletken numunelerinin özellikleri incelenmiştir. Demir difüzyonu, $YBa_2Cu_3O_7$ süperiletkeninde demir oksit fazlarının oluşmasına neden olur. Demir difüzyonu yapılmış numunelerin soğutma hızının, kristal yapıya, yüzey morfolojisine ve kritik sıcaklığa etkisi bulunmuştur.

$YBa_2Cu_3O_7$ süperiletkeninde demirin difüzyonuna benzer mekanizma, kobaltın difüzyonunda da gözlenmiştir. Demir ve kobaltın $YBa_2Cu_3O_7$ süperiletken numunesinde aynı elektrik yükü (+3) ve yakın iyon yarıçaplarına (0,62 Å, 0,63 Å) sahip olmaları bu katkıların difüzyon katsayılarının yakın olmasının sebebidir. Kobaltın $YBa_2Cu_3O_7$ süperiletkenine difüzyonu ortorombik kristal yapıyı değiştirmemektedir. Fakat kritik sıcaklığı ve kritik akım yoğunluğunu düşürmektedir. Difüzyon esnasında taneler arasında yeni fazların oluşması, süperiletkenin bu parametrelerinin küçülmesinin sebebidir.

Son olarak kobaltın, $YBa_2Cu_3O_7$ süperiletkeninde oda sıcaklığında dış elektrik alan altında pozitif yüklü parçacıklar gibi hareket ettiği gösterilmiştir.

Anahtar Kelimeler: $YBa_2Cu_3O_7$ Süperiletkeni, Demir, Kobalt, Difüzyon.

SUMMARY

The Effect of Iron and Cobalt Diffusion on Structural and Superconducting Properties of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ Superconductors

In this study, diffusion mechanism of iron and cobalt impurities in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ superconductor samples and the diffusion effect of these dopants on lattice structure, surface morphology, critical temperature and critical current density have been investigated. Furthermore, electrical charge state of cobalt in superconductor have been studied by electrodiffusion technique.

Polycrystal $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ superconductor samples have been prepared by solid state reaction method. Diffusion of iron over the temperature range 615-880°C is characterized by two different diffusion coefficient one of which is caused by slow diffusion (with diffusion coefficient D_1) into grain and other is caused by fast diffusion (with diffusion coefficient D_2) over the grain boundary surfaces ($D_1 < D_2$). Properties of iron-doped $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ superconductor samples have been investigated by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and electrical resistivity measurements. Iron doping of the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ samples results in the formation of the iron oxide phases. The effect of cooling rate on crystal structure, surface morphology and critical temperature of iron diffused samples have been explored by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and resistivity measurements.

A similar mechanism of iron diffusion in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ superconductors have been observed for cobalt diffusion. Diffusion coefficients of iron and cobalt nearly equal due to the fact that iron and cobalt have the same electron charge (+3) and nearly the same ionic radius (0,62 Å and 0,63 Å) in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ superconductor. The orthorombic crystal structure of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ superconductors are not changed during cobalt diffusion. The critical temperature and critical current density are decreased by cobalt diffusion. We attributed the decrease in critical temperature and critical current density to the formation of new phases located between grains by diffusion process.

Finally it has been shown that cobalt in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ superconductor at room temperature behaves as a positive charge in an external electrical field.

Key words: $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ Superconductor, Iron, Cobalt, Diffusion

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1. $YBa_2Cu_3O_x$ bileşiminde, oksijen miktarı x 'in fonksiyonu olarak süperiletkenlik kritik sıcaklığının değişimi	4
Şekil 2. Ortorombik yapıdaki $YBa_2Cu_3O_7$ 'nin birim hücresi	7
Şekil 3. (a) Ortorombik $YBa_2Cu_3O_{6.74}$ ve (b) Tetragonal $YBa_2Cu_3O_{6.05}$ fazlarının x -ışınları kırınım deseni	9
Şekil 4. (a) Ortorombik $YBa_2Cu_3O_{6.74}$ ve (b) tetragonal $YBa_2Cu_3O_{6.05}$ fazlarının özdirencinin sıcaklıkla değişimi	10
Şekil 5. Hacimsel $YBaCuO$ 'da sinterleme sıcaklığının (a) kritik akım yoğunluğuna ve (b) hacimsel yoğunluğa etkisi	11
Şekil 6. $Cu(2)$ düzleminde yerdeğiştiren iki değerlikli bir geçiş metal iyonu yakınındaki iyonların yerdeğiştirmesi	13
Şekil 7. Seramik süperiletkenlerde; gözeneklerin yüzeylerine (1), tane sınırlarına (2), ikizleme sınırları boyunca (3) ve tane içlerine difüzyon (4) hareketinin şematik gösterimi	16
Şekil 8. $YBa_2(Cu_{1-y}Fe_y)_3O_{7-x}$ için sıcaklığın fonksiyonu olarak özdirencin değişimi ((a) $x=0$, (b) $x=0,01$, (c) $x=0,02$)	19
Şekil 9. Euroterm 808 kontrol üniteli Lenton marka fırın	24
Şekil 10. Kalsinasyon işleminde sıcaklık profili.....	25
Şekil 11. Sinterleme işleminde sıcaklık profili.....	25
Şekil 12. Varian NRC 840 marka buharlaştırma ünitesi.....	26
Şekil 13. Euroterm 818P kontrol üniteli Lenton marka fırın	27
Şekil 14. Varian VT-411 marka ultra-yüksek vakum ünitesi.....	28
Şekil 15. Kobaltın elektrodifüzyonu için sistemin şematik gösterimi	29
Şekil 16. Rigaku D/Max-IIIc marka x -ışını difraktometresi	30
Şekil 17. x -ışınları floresans (EDXRF) ölçümleri için deney geometrisi.....	31
Şekil 18. x -ışınları floresans ölçüm sisteminin blok diyagramı	31

Şekil 19. X-ışınları floresans sisteminin genel görünüşü.....	32
Şekil 20. Standart dört nokta yöntemiyle öz direnç ölçüm düzeneği şematik gösterimi...32	
Şekil 21. Leybold-Heraeus HR1 model kapalı devre düşük sıcaklık kriyostatı	34
Şekil 22. Kritik akım yoğunluğu ölçüm düzeneği	35
Şekil 23. Taramalı elektron mikroskobu.....	36
Şekil 24. Temiz YBaCuO numunesinin $3^{\circ} \leq 2\theta \leq 60^{\circ}$ aralığı için x-ışınları kırınım deseni .	37
Şekil 25. Temiz YBaCuO numunesinin $46^{\circ} \leq 2\theta \leq 48^{\circ}$ aralığı için x-ışınları kırınım deseni	38
Şekil 26. YBaCuO süperiletken numunesinin öz direncinin sıcaklıkla değişimi.....	38
Şekil 27. Temiz numunenin kritik akım yoğunluğu.....	39
Şekil 28. Demirin YBaCuO numunesinde yüzeyden itibaren konsantrasyon dağılımı (880°C, 19 saat)	40
Şekil 29. Demirin YBaCuO numunesinde yüzeyden itibaren konsantrasyon dağılımı (810°C, 24 saat)	41
Şekil 30. YBaCuO'nun yüzeye yakın bölgesinde (1) ve iç bölgesinde (2) demirin difüzyon katsayısının sıcaklık bağımlılığı	41
Şekil 31. Demir katkılanmış YBaCuO (hızlı soğutulmuş) için x-ışınları kırınım deseni (x) Fe ₂ O ₃ , (●) Fe ₃ O ₄ , (◐) FeO ve (◑) BaO	43
Şekil 32. Yavaş soğutulmuş (a, b) ve hızlı soğutulmuş (c, d) YBaCuO için x-ışınları kırınım desenleri (a ve c demir katkılanmış yüzeyleri, b ve d katkılanmamış yüzeyleri göstermektedir)	45
Şekil 33. Demir difüzyonu yapılmış (860°C, 24 saat,) YBaCuO numunesinin (a) demir katkılanmış ve (b) katkılanmamış yüzeyinin taramalı elektron mikroskobu (SEM) mikrofotografı (×500).....	47
Şekil 34. Demir difüzyonuna maruz bırakılmış yavaş soğutulmuş (1, öz direnç×10) ve hızlı soğutulmuş (2) numunenin sıcaklığın fonksiyonu olarak öz direnç değişimi.....	48
Şekil 35. Yavaş soğutma altında demir difüzyonuna maruz bırakılan YBaCuO numunesinin kritik akım yoğunluğu.....	49
Şekil 36. Temiz YBaCuO numunesinin (a) $3^{\circ} \leq 2\theta \leq 60^{\circ}$ aralığı için ve (b) $46^{\circ} \leq 2\theta \leq 48^{\circ}$ aralığı için x-ışınları kırınım deseni	51

Şekil 37. Temiz YBaCuO numunesinin yüzeyinin taramalı elektron mikroskobu (SEM) mikrofotografı	52
Şekil 38. Temiz YBaCuO süperiletken numunesinin özdirencinin sıcaklıkla değişimi	53
Şekil 39. Temiz numunenin kritik akım yoğunluğu	53
Şekil 40. Kobalt konsantrasyonunun YBaCuO süperiletken numunesinde dağılımı ($T=800^{\circ}\text{C}$, $t=8$ saat, $D_1=1,5\times 10^{-10}$ cm^2/s , $D_2=3,2\times 10^{-9}$ cm^2/s)	54
Şekil 41. Kobalt difüzyonu yapılmış (800°C , 8 saat) YBaCuO numunesinde kobalt katkılanmış yüzün (a) $3^{\circ}\leq 2\theta\leq 60^{\circ}$ aralığı için ve (b) $46^{\circ}\leq 2\theta\leq 48^{\circ}$ aralığı için x-ışınları kırınım deseni	57
Şekil 42. Kobalt difüzyonu yapılmış (800°C , 8 saat) YBaCuO numunesinde kobalt katkılanmamış yüzün (a) $3^{\circ}\leq 2\theta\leq 60^{\circ}$ aralığı için ve (b) $46^{\circ}\leq 2\theta\leq 48^{\circ}$ aralığı için x-ışınları kırınım deseni	58
Şekil 43. Kobalt difüzyonu yapılmış (800°C , 8 saat) YBaCuO numunesinde kobalt katkılanmış yüzden 25 μm film çıkarıldıktan sonra $3^{\circ}\leq 2\theta\leq 60^{\circ}$ aralığı için x-ışınları kırınım deseni	59
Şekil 44. Kobalt difüzyonu yapılmış (800°C , 8 saat) YBaCuO numunesinde kobalt katkılanmış yüzden 35 μm film çıkarıldıktan sonra $3^{\circ}\leq 2\theta\leq 60^{\circ}$ aralığı için x-ışınları kırınım deseni	59
Şekil 45. Kobalt difüzyonu yapılmış (800°C , 8 saat) YBaCuO numunesinde kobalt katkılanmış yüzden 55 μm film çıkarıldıktan sonra $3^{\circ}\leq 2\theta\leq 60^{\circ}$ aralığı için x-ışınları kırınım deseni	60
Şekil 46. Kobalt difüzyonu yapılmış (800°C , 8 saat) YBaCuO numunesinde kobalt katkılanmış yüzden 75 μm film çıkarıldıktan sonra $3^{\circ}\leq 2\theta\leq 60^{\circ}$ aralığı için x-ışınları kırınım deseni	60
Şekil 47. Kobalt difüzyonu yapılmış (800°C , 8 saat) YBaCuO numunesinde kobalt katkılanmış yüzden 115 μm film çıkarıldıktan sonra $3^{\circ}\leq 2\theta\leq 60^{\circ}$ aralığı için x-ışınları kırınım deseni	61
Şekil 48. Kobalt difüzyonu yapılmış (800°C , 8 saat) YBaCuO numunesinde kobalt katkılanmış yüzden 135 μm film çıkarıldıktan sonra $3^{\circ}\leq 2\theta\leq 60^{\circ}$ aralığı için x-ışınları kırınım deseni	61

Şekil 49. Kobalt difüzyonu yapılmış (800°C, 8 saat) YBaCuO numunesinde c parametresinin yüzeyden itibaren olan x mesafesi ile değişimi	62
Şekil 50. Kobalt difüzyonu yapılmış (800°C, 8 saat) YBaCuO numunesinde (006) pikinin şiddetinin x koordinatı ile değişimi	62
Şekil 51. Kobalt difüzyonu yapılmış (800°C, 8 saat) YBaCuO numunesinde c örgü parametresinin ($\Delta c/c_0$) x ile değişimi	64
Şekil 52. Kobalt difüzyonu yapılmış (800°C, 8 saat) YBaCuO numunesinin (a) katkılanmış (b) katkılanmamış (arka) yüzeyinin taramalı elektron mikrofotoğrafları	65
Şekil 53. Kobalt difüzyonu yapılmış (800°C, 8 saat) YBaCuO numunesinin öz direncinin sıcaklıkla değişimi	66
Şekil 54. Kobalt difüzyonu yapılmış (800°C, 8 saat) YBaCuO numunesinin kritik akım yoğunluğu	67
Şekil 55. YBaCuO numunesine elektrodifüzyon yöntemiyle yapılmış olan kobalt katkısının A bölgesinde ve B bölgesinde konsantrasyon dağılımı	68

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 1. Yüksek-sıcaklık oksit süperiletkenlerinin bazı özellikleri	1
Çizelge 2. $D=D_0\exp(-E/kT)$ olmak üzere yüksek- T_c hacimsel YBaCuO süperiletkenlerinde difüzyon katsayısının sıcaklığa bağımlılığı.....	21
Çizelge 3. Başlangıç aşamasındaki bileşiklerin saflık dereceleri ve molekül ağırlıkları....	23
Çizelge 4. Hızlı ve yavaş soğutmayla bir yüzeyi demir difüzyonuna maruz bırakılmış (24 saat 860°C’de) YBaCuO numunesinin örgü parametreleri.....	46

SEMBOLLER DİZİNİ

D	: Difüzyon katsayısı
D_{ab}	: ab düzlemindeki difüzyon katsayısı
D_c	: c eksenine boyunca difüzyon katsayısı
θ	: Difüzyon yönü ile c eksenine arasındaki açı
N_0	: Matris atomlarının ilk konsantrasyonu
N	: Çökelmelerle dengeye matris atomlarının konsantrasyonu
t	: Çökeltme süresi
A	: Atomun difüzyon katsayısına bağlı bir parametre
n	: Çökeltme parçacığının şekline bağlı bir parametre
d	: Düzlemler arası mesafe
h, k, l	: Örgü düzlemleri
a, b, c	: Örgü parametreleri
k	: Boltzmann katsayısı
T	: Sıcaklık
E_a	: Aktivasyon enerjisi
ρ	: Öz direnç
V	: Numunenin dış uçları arasındaki gerilim
I	: Numuneye uygulanan akım
S	: Numunenin kesit alanı
l	: Numunenin dış uçları arasındaki gerilim
ε	: Herhangi bir noktadaki bir kristalin deformasyonu
$c(x)$: Deforme olmuş bölgenin örgü parametresi
c_0	: Deforme olmamış bölgenin örgü parametresi
β	: Örgünün genişleme katsayısı
r_i	: Katkı atomlarının yarıçapı
r_0	: Matris atomlarının yarıçapı
N_l	: Matris atomlarının konsantrasyonu

- d : Numunenin yüzeyindeki katkı kalınlığı
 μ : Katkı iyonlarının mobilitesi
 J : Dış elektrik alanda katkı iyonlarının akım yoğunluğu
 J_D : Difüzyon akım yoğunluğu
 J_E : Elektrik alan etkisi altında akım yoğunluğu



1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Bednorz ve Müller (1986) tarafından 30 K'lik kritik geçiş sıcaklığına sahip $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ yüksek-sıcaklık oksit süperiletkenlerinin keşfinden sonra, pek çok oksit süperiletken türü daha keşfedildi . Bu oksit süperiletken malzemelerin kimyasal formülleri ve bazı fiziksel özellikleri Çizelge 1'de verilmektedir.

Çizelge 1. Yüksek-sıcaklık oksit süperiletkenlerinin bazı özellikleri

Bileşik	CuO ₂ düzlemlerinin sayısı (birim hücre başına)	CuO zincirlerinin sayısı (birim hücre başına)	Kritik Sıcaklık (K)
$La_{2-x}Sr_xCuO_4$	1		30-40
$La_{2-x}Ba_xCuO_4$	1		30-40
$YBa_2Cu_3O_7$	2	1	94
$YBa_2Cu_4O_8$	2	2	80
$Y_2Ba_4Cu_7O_{15}$	2	1-2	92-94
$Bi_2Sr_2CuO_6$	1		12
$Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$	2		90
$Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$	3		110
$Tl_2Ba_2CuO_6$	1		90
$Tl_2Ba_2CaCu_2O_6$	2		110
$Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$	3		125
$Tl_2Ba_2Ca_2Cu_4O_{12}$	4		102
$HgBa_2CuO_y$	1		94
$HgBa_2CaCu_2O_y$	2		127
$HgBa_2Ca_2Cu_3O_y$	3		134
$HgBa_2Ca_3Cu_4O_y$	4		126
$HgBa_2Ca_4Cu_5O_y$	5		112

Bilimsel ve endüstriyel önemi nedeniyle süperiletkenlik konusundaki çalışmalar hızla devam etmiş ve günümüzde kararlı olarak yaklaşık 134 K'lik kritik geçiş sıcaklığına

sahip süperiletken malzemeler üretilmiştir (Huang et al., 1993). Bu konudaki çalışmalar artarak devam etmekte olduğu için, ileride bu geçiş sıcaklığının daha yüksek değerlere çıkarılabileceği umulabilir.

Süperiletkenliğin 1911 yılındaki keşfinden beri, süperiletkenliği oluşturan mekanizma araştırılmış ve en önemlilerinden birisi Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS) teorisi olmak üzere, pek çok teori de üretilmiştir (Bardeen et al., 1957). II. Tip adı da verilen oksit süperiletkenlerde, süperiletkenliğe neden olan yapısal mekanizma araştırılmıştır. Esas itibarıyla süperiletkenliğin, süperiletken kristallerdeki Cu-O düzlemlerinde oluştuğuna yaygın bir şekilde inanılmaktadır. Her ne kadar diğer bazı düzlemlerin (örneğin $YBa_2Cu_3O_7$ süperiletkenindeki zincirler) üzerindeki taşıyıcılardan ileri gelen iletim yok sayılmazsa da bu materyallerde iletimin, Cu-O düzlemlerdeki deliklerin hareketinden ileri geldiği anlaşıldı. Elektriksel katkılama, matris atomlarının uygun katkı atomlarıyla yerdeğiştirmesi veya $YBa_2Cu_3O_7$ 'deki oksijen miktarının değiştirilmesi ile kontrol edilebilir. Oksijen miktarının değişmesiyle sağlanan elektriksel katkılamamanın kontrolü, CuO_2 düzlemlerinde değil Cu-O zincirlerinde meydana gelmektedir. Böylece katkılama, birim hücrede Cu-O düzlemlerinin uzağındaki kısımlarda, malzemenin değişmesiyle her durumda kontrol edilir (Dzhafarov, 1996).

Kısmi katyon yerdeğiştirmesi, yüksek-sıcaklık süperiletkenlik mekanizmasını anlamak ve materyallerin süperiletkenlik özelliklerinin iyileştirme olanaklarını tayin etmek için önemli bir yaklaşımdır. Süperiletkenlerde katkı atomlarıyla, matris katyonlarının yerdeğiştirmesinde yaygın olarak iki teknik kullanılır:

(i) sinterleme işleminden önce başlangıç karışımı olarak kullanılan toz malzemeye katkı ilavesi,

(ii) katkı atomlarıyla saf süperiletkenlere difüzyon ilavesi.

Sinterleme sırasında (genellikle sinterleme işlemi sonunda yapılan yavaş soğutma boyunca) süperiletkenlere katkı yapılırken, katkı katı çözeltilerinin ve yeni fazların oluşumu birlikte gerçekleşir. Ayrıca, süperiletkenlere böyle katılarda katkı atomlarının çoğunun yeri tam olarak belli değildir.

Difüzyon yoluyla katkılama tekniği (tavlama sonunda hızlı soğutmayla) iyileştirme özellikleriyle süperiletkenlerin üretimine yeni ihtimaller (özellikle çökme olayının ortadan kaldırılması ve numunenin tane sınırlarına veya örgü içine baskın olarak katkı atomlarının

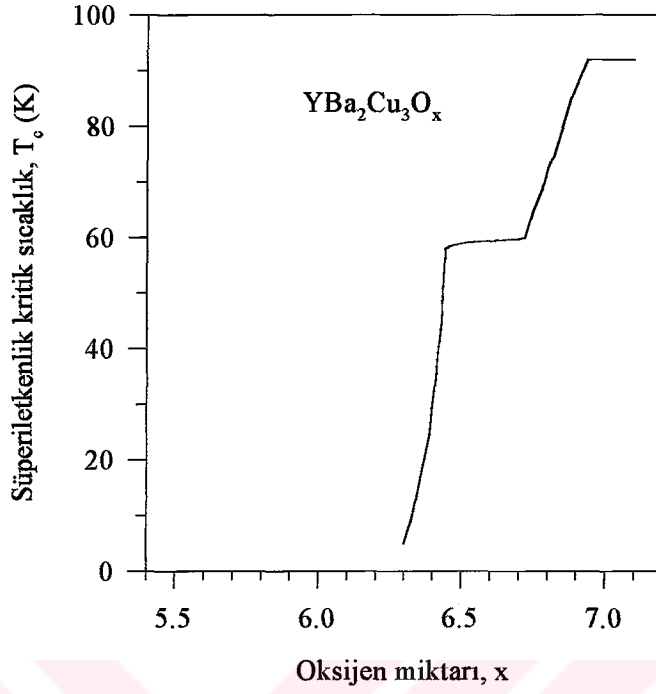
kontrollü yerleştirilmesinden dolayı) sunar. Ayrıca, difüzyon parametreleri ve katkı yerdeğiştirme mekanizması, süperiletkenlerin özelliklerini ve kristal yapısını kontrol etmek için gereklidir (Dzhafarov, 1996).

1.2. Yüksek-Sıcaklık Oksit Süperiletkenleri

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 materyal, Y-123 bileşiği olarak da adlandırılan, $YBa_2Cu_3O_7$ ($YBaCuO$) bileşiğidir. Bu bileşiğin kristal yapısı ortorombiktir ($a \approx b$ ve $c \approx 3a$); bu durum, süperiletken özelliklerde anizotropiye neden olur (Hughes, 1988).

İtriyum, kritik sıcaklığa ihmal edilebilir etkisi olan ve kuvvetli magnetik momente sahip Europyum, Gadolinyum ve Holmiyum gibi birçok nadir toprak elementi ile yerdeğiştirebilir. Magnetizm, genellikle süperiletkenliği bozduğundan dolayı, $YBaCuO$ 'daki süperiletkenliğin sebebinin, bir ölçüde örgüde bulunan nadir toprak atomlarının konumlarından, kaynaklanmadığı söylenebilir. Kritik sıcaklık, örgüdeki oksijen miktarına oldukça bağlıdır (Şekil 1) ve nötron kırınımı çalışmalarından, oksijen boşluklarının düzenlenmesiyle kritik sıcaklığın maksimum olduğu bilinmektedir. $x \sim 6,5$ iken kritik sıcaklığı 60 K ve $x \sim 7$ iken kritik sıcaklığı 90 K olan iki farklı süperiletken bileşik vardır. Bu düşüncelere göre, $YBaCuO$ malzemelerinde süperiletkenlikten sorumlu olanın kusurlu (oksijen-eksik) bakır-oksijen tabakalarının olduğu söylenebilir (Hughes, 1988).

n , Cu-O düzlemlerinin sayısını göstermek üzere, $Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ genel serisine uygun süperiletken ailesinde 4'e kadar ve $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ genel serisine uygun süperiletken ailesinde ise 3'e kadar Cu-O düzlemi mevcuttur (Çizelge 1). Bu bileşikler tetragonal yapıya sahiptirler ve bunlarda Cu-O zincirleri yoktur. Talyumlu sistemde, $TlBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+3}$ ve $Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ ($n=1-5$) gibi iki bileşik serisi vardır.



Şekil 1. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ bileşiğinde, oksijen miktarı x 'in fonksiyonu olarak süperiletkenlik kritik sıcaklığının değişimi (Hughes, 1988).

Örneğin $\text{TlBa}_2\text{CuO}_5$ bileşiğinde, tabanlardaki iki talyum oksit tabakası arasında bulunan iki baryum oksit tabakası arasında sandviçlenmiş bir bakır oksit tabakası mevcuttur. Bu (1201) bileşiği süperiletken değildir. Bu yapıya ikinci bir bakır tabakası ve bir kalsiyum tabakasının eklenmesiyle yeni bir kristal yapı ortaya çıkar ve yaklaşık 90 K'lik bir kritik sıcaklığa sahip olan (1212) bileşiği oluşur. İkinci bir kalsiyum ve bir bakır tabakasının ilavesiyle kritik sıcaklığı 116 K'e çıkmış (1223) bileşiği oluşur. $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ serisinde (2223) fazı 128 K ile en yüksek kritik sıcaklığa sahiptir. Benzer bileşik serileri baryumun, stronsiyum ile yer değiştirdiği bizmut tabanlı bileşiklerdir ve kritik sıcaklık değerleri biraz daha düşüktür. Talyumlu kristal yapıda, bakır oksit tabakasının sayısının artması ile kritik sıcaklık değerinin de giderek arttığı gözlenmiştir. Örneğin (1234) bileşiği için kritik sıcaklık 122 K'dir. Yani talyumlu kristal yapıya giderek artan sayıda Cu-O düzlemi eklenerek kritik sıcaklık değerinin oda sıcaklığına doğru artması beklenir. Ancak, bu amaçla başlangıç karışımı (1245) ve (2234) olan bileşikler hazırlandığında bu öngörünün doğru olmadığı görüldü. Her iki kompozisyon için sırasıyla

120 K ve 102 K'lik kritik sıcaklık değerleri ölçüldü. Böylece dört tabakalı Tl_1 'li bileşikte ve üç bakır tabakalı Tl_2 'li bileşikte kritik sıcaklığın maksimum olduğu bulundu (Hughes, 1988; Eab and Tang, 1989).

$HgBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_y$ ailesinin yapısı, $BaO/HgO/BaO$ blokları arasında sandviçlenmiş n tane CuO_2 ve $(n-1)$ tane de Ca tabakalarından oluşmuştur. Bu Hg bileşikleri yüksek kritik sıcaklıklara sahiptir: kritik sıcaklık, CuO_2 tabakalarının n sayısı ile artar ve $n>3$ için azalır ($n=1, 2, 3, 4$ ve 5 için sırasıyla 94, 127, 135, 126 ve 112 K) (Huang et al., 1993; Schilling et al., 1993; Putilin et al., 1993).

Nobumasa et al. (1991)'a göre; bakır esaslı yüksek sıcaklık süperiletkenlerinin yapısında, lantanyum ailesi için La_2O_2 , tek-zincirli itriyum ailesi için $BaO/CuO/BaO$, çift zincirli itriyum ailesi için $BaO/Cu_2O_2/BaO$, bizmut ailesi için $SrO/Bi_2O_2/SrO$ gibi kalın "blok tabakaları" mevcuttur. İtriyum ve kalsiyum ailesi, sırasıyla itriyum ve kalsiyum gibi ince atomik "araya girme" tabakaları ve CuO_2 tabakalarının bir birleşimiyle temsil edilebilir.

$YBaCuO$ (Ashburn et al., 1987), $BiSrCaCuO$ (Maeda et al., 1988) ve $TlBaCaCuO$ (Sheng and Hermann, 1988) süperiletkenleri, sıvı azot sıcaklığında süperiletken oldukları için pratik uygulamalarda oldukça ilgi çekicidir. Bununla birlikte, çoğu kez büyük magnetik alanların varlığında, birçok uygulama için 10^4-10^6 A.cm⁻² mertebesinde büyük kritik akım yoğunluğuna (J_c) ihtiyaç vardır. Kritik akım yoğunluğu süperiletkenin temel bir özelliği değildir; fakat onun mikroyapısına kuvvetli bir şekilde bağlıdır. Bu nedenle mikroyapı kontrolü, pratik uygulamalarda çok önemlidir. Her ne kadar yapısal kontrol, oksit süperiletkenlerde çok zor olsa da son zamanlardaki gelişmeler, bu malzemelerde yüksek kritik akım yoğunluğu değerlerinin elde edilebileceğini göstermektedir (Jin et al., 1988; Murakami et al., 1989).

Hacimsel (bulk) yüksek-sıcaklık süperiletkenlerinin üretimi için çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Sinterleme, seramik üretiminde en çok kullanılan yöntemdir ve pratik süperiletkenler üretmede çeşitli avantajlara sahiptir. Buna rağmen, klasik sinterleme yöntemiyle yüksek kritik akım yoğunluklu malzemeler üretilememiştir. Sinterlenmiş hacimsel numunede tane sınırlarındaki zayıf etkileşmelerin, düşük kritik akım yoğunluğu değerlerine sebep olduğuna inanılmaktadır (Larbalestier, 1988).

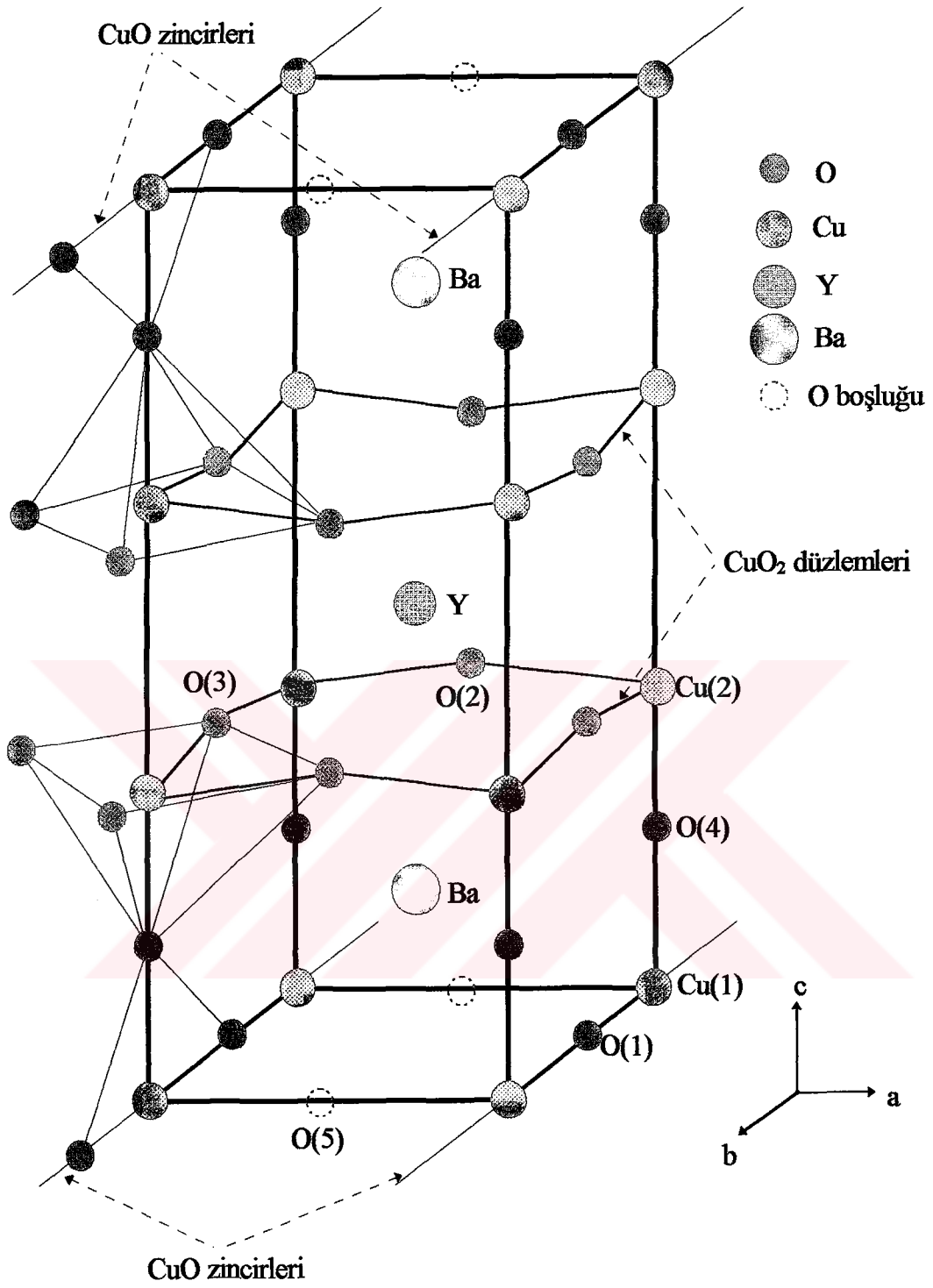
Süperiletken bileşikler, nispeten düşük sıcaklıklarda ($\sim 950^\circ\text{C}$ gibi) katıhal tepkime reaksiyonuyla üretilebilir. Ayrıca, ışıl işlem şartlarının kontrol edilmesiyle, tane büyüklüğü gibi mikroyapı karakteristikleri de kontrol edilebilir (Murakami, 1992). Buna rağmen, her ne kadar yüksek kritik sıcaklık değerleri kolaylıkla elde edilebilse de, kritik akım yoğunluğu değerleri sinterlenmiş hacimsel oksit süperiletkenlerde çok küçüktür ve bu da sinterlenmiş malzemelerin pratik uygulamalarına engel olmaktadır (Flukiger et al., 1988).

1.3. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ Süperiletkeninin Yapısal Özellikleri

Günümüze kadar, yüksek sıcaklık oksit süperiletkenlerinin beş ana türü LaBaCuO , YBaCuO , BiSrCaCuO , TlBaCaCuO ve HgBaCaCuO keşfedilmiş ve incelenmiştir (Çizelge 1).

YBaCuO süperiletkenleri, kristal yapılarındaki bakır ve oksijenin hem Cu-O zincirlerini ve hem de kare piramitsel CuO_2 düzlemlerini (a-b düzlemi) oluşturmalarından dolayı diğerlerinden farklıdır (şekil 2) (Islam and Baetzold, 1989; Cyrot, 1992). Bakırın kristalografik olarak bağımsız iki durumunun varlığı (CuO_2 düzlemindeki Cu(2) ve Cu-O zincirindeki Cu(1)), bu ailenin önemli bir özelliğidir. YBaCuO ailesinin tüm elemanları birim hücrede iki CuO_2 düzlemine sahiptirler. Aynı zamanda YBaCuO ailesi, tek veya çift Cu-O zincirlerine sahip olmasından dolayı diğer süperiletkenlerden farklıdır (Çizelge 1). $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ bileşiğinde birim hücrede bir zincir, $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ bileşiğinde iki zincir ve $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15}$ bileşiğinde de c eksenini boyunca ardışık bir ve iki zincir bulunur (Dzhafarov, 1996; Yvon and François, 1989).

Oksijen kaybına duyarlı olan Cu-O zincirleri $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ süperiletken bileşiğinde ortorombik-tetragonal faz geçişine neden olur. Ortorombik-tetragonal faz geçişi, sıcaklığa ve oksijenin kısmi basıncına bağlı olan, stokiyometrik olmayan oksijen



Şekil 2. Ortorombik yapıdaki $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 'nin birim hücresi (Rothman and Roubert, 1989).

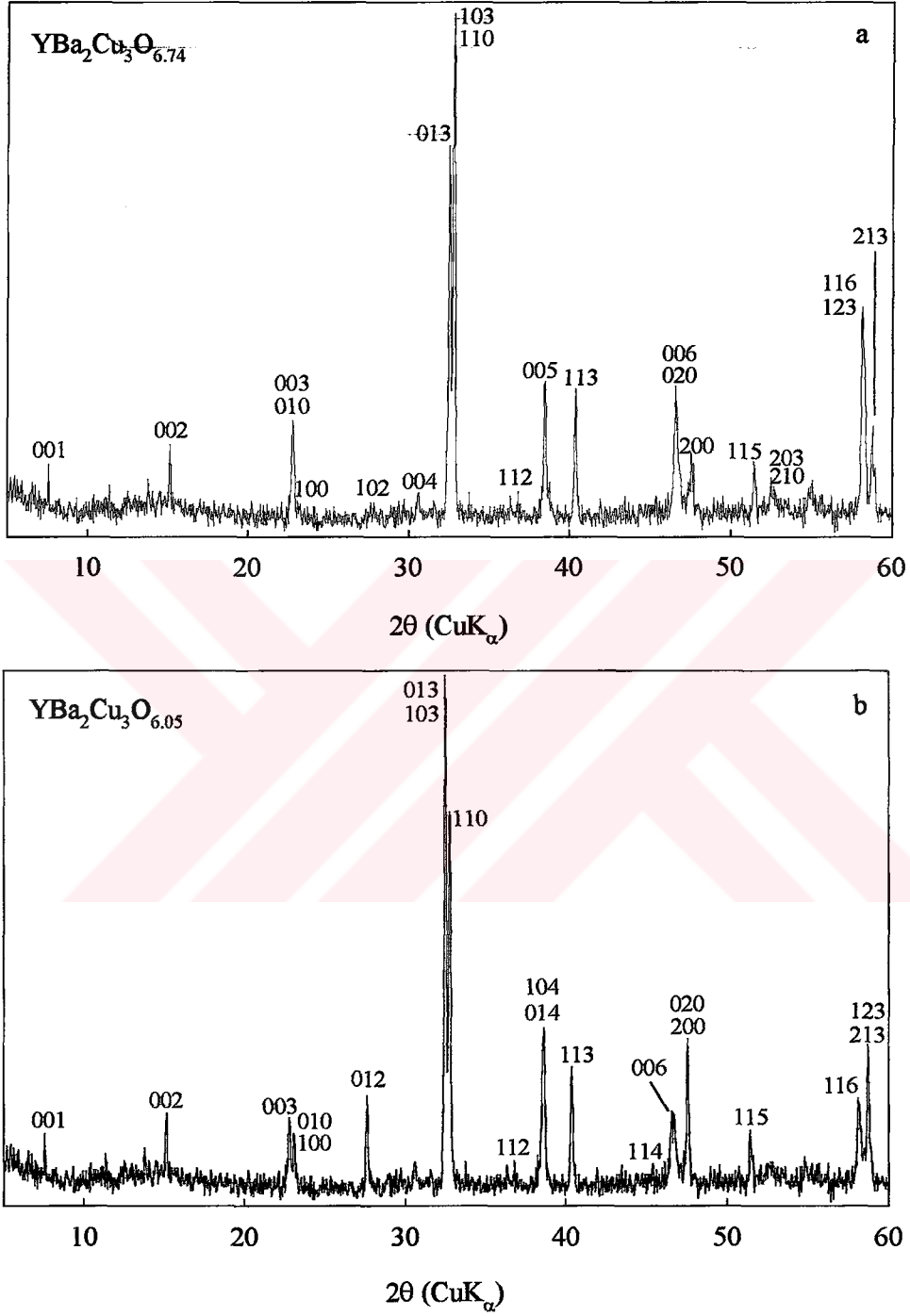
oksijen malzemedan ayrılırken normal olarak O(1) yerlerinden boş olan O(5) mevkilerine oksijen geçerek düzensizlik oluşturur. Ortorombik-tetragonal faz geçişi, oksijenin difüzyon kinetiği tarafından kontrol edilen bir işlemdir (LaGraff et al., 1991).

Oksijen boşluklarının düzenlenmesinin sonucu oluşan zincirler, yalnızca ortorombik fazda görülür. Oksijen konsantrasyonunun değişmesi, maddeyi ısı işleme tabi tutma esnasındaki ısıtma ve soğutma şartlarına bağlıdır. Tek-zincirli $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, oksijen eksikliğine bağlı olarak ($0 < x < 0,6$) 94 K'den 0 K'e kadar değişen süperiletken geçiş sıcaklığına sahiptir. $YBaCuO$ 'nun normal ve süperiletken durumlarının her ikisinin de özellikleri, oksijen konsantrasyonu ve ortorombik fazdaki oksijen düzeninin derecesine kuvvetli bir şekilde bağlıdır. $YBaCuO$ süperiletken fazı, çevredeki gaz cinsine (hava, oksijen vs.) ve oksijen basıncının değerine bağlı olarak $600^\circ C$ 'den $750^\circ C$ 'ye kadar ısıtma işlemi boyunca ortorombik-tetragonal faz geçişi gösterir (Specht, et al., 1988).

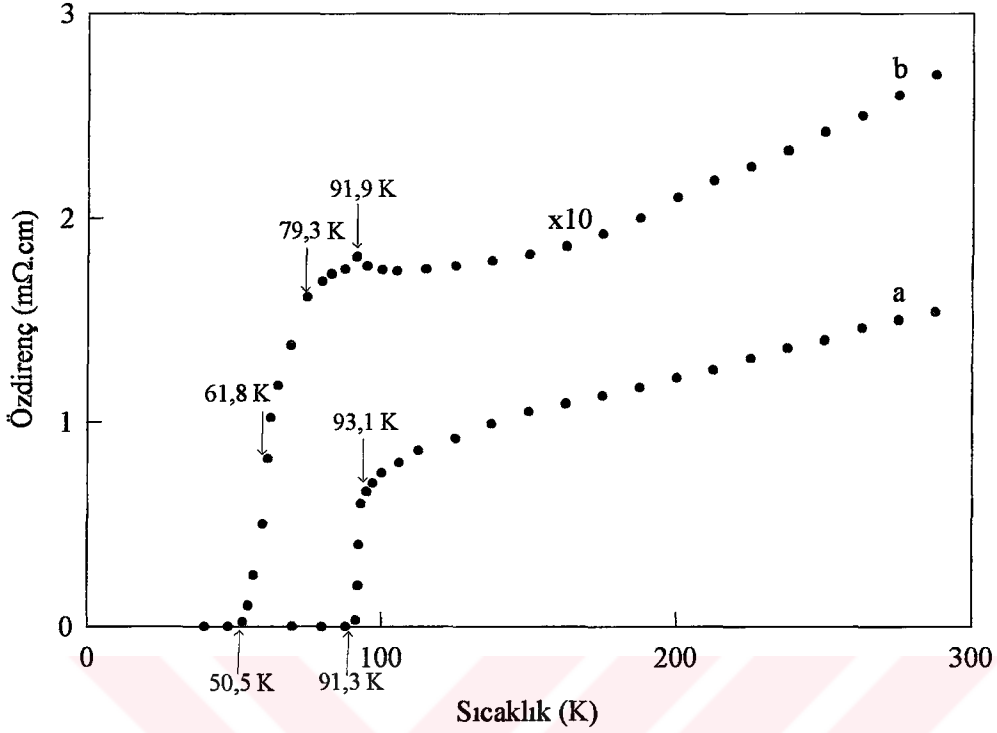
Çift zincirli $YBa_2Cu_4O_8$ süperiletkeninin kritik sıcaklığı (80 K civarında) oksijen kaybına hassas değildir. $YBa_4Cu_7O_{15}$ bileşiği de yüksek geçiş sıcaklığına sahiptir (92-94 K) ve $YBa_2Cu_3O_7$ gibi süperiletkenlerin zincir kısımlarındaki oksijen kaybindan kaynaklanan oksijen değişimine çok hassastır (Tallon et al., 1990).

Oksijenin miktarına bağlı olarak $YBaCuO$ 'nun yapısı hem ortorombik hem de tetragonal olabilir. X-ışınları kırınım analizinden de $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ numunesinin ortorombik faza sahip olduğu görülmüştür (Şekil 3a). Ortorombik birim hücrenin boyutları yaklaşık $a=3,818 \text{ \AA}$, $b=3,889 \text{ \AA}$ ve $c=11,668 \text{ \AA}$ olarak tayin edilmiştir. Tetragonal faz ise (Şekil 3b) sinterlenmiş numuneyi $930^\circ C$ 'den oda sıcaklığına ani soğutulmasıyla (quench) elde edilmiştir. Tetragonal birim hücrenin boyutları yaklaşık $a=3,859 \text{ \AA}$ ve $c=11,771 \text{ \AA}$ olarak hesaplanmıştır. Hidrojen atmosferinde $780^\circ C$ 'de ısı işlemi boyunca kütle kaybının ölçülmesiyle, ortorombik ve tetragonal fazların oksijen kompozisyonu $YBa_2Cu_3O_{6,74}$ ve $YBa_2Cu_3O_{6,05}$ olarak tayin edilmiştir (Kikuchi, et al., 1987).

Elektriksel özdirenç ölçümlerinde ortorombik faz, 93,1 K'lik süperiletkenlik başlangıç sıcaklığının üzerinde metalik bir davranış göstermektedir. Şekil 4'te a eğrisinde de gösterildiği gibi süperiletkenin $1 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ 'den daha az bir özdirence sahip olduğu bulunmuştur. Sıfır direnç, keskin bir süperiletken geçişin ardından 91,3 K'de gözlenmiştir. Diğer taraftan, tetragonal faz başlangıçta, ortada ve uç noktalarda sırasıyla



Şekil 3. (a) Ortorombik $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.74}$ ve (b) Tetragonal $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.05}$ fazlarının x-ışınları kırınım deseni (Kikuchi, et al., 1987).



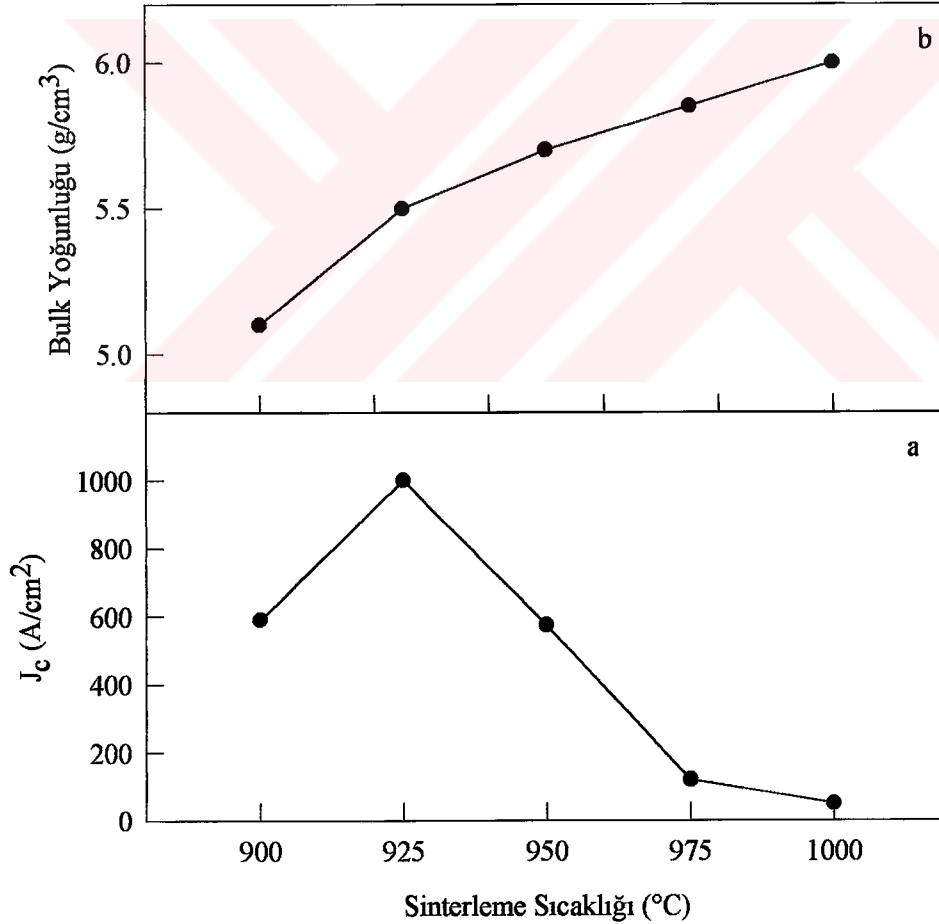
Şekil 4. (a) Ortorombik $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,74}$ ve (b) tetragonal $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,05}$ fazlarının özdirencinin sıcaklıkla değişimi (Kikuchi, et al., 1987).

79,3, 61,8 ve 50,5 K’de oldukça geniş bir geçiş göstermektedir (Şekil 4b). 91,9 K’deki anormallik, az miktardaki ortorombik fazın varlığını ve bu fazın süperiletkenliğe geçiş için başlangıç sıcaklığını göstermektedir. Ayrıca, tetragonal fazdaki numunenin özdirencinin, ortorombik fazdaki numunenin özdirencinden daha fazla olduğu bulunmuştur (Kikuchi, et al., 1987).

Sinterlenmiş hacimsel YBaCuO malzemesinde kritik akım yoğunluğu tayininde; homojenlik, yoğunluk, oksijen içeriği (T_c), çatlaklar ve tane sınırlarındaki etkileşimler gibi birçok parametrenin önemli olduğu düşünülmektedir. Bu parametreler üretim şartlarına kuvvetli bir şekilde bağlıdır. Genellikle, sinterlenmiş numuneler yüksek saflıktaki Y_2O_3 , BaCO_3 ve CuO tozlarından hazırlanır. Bu tozlarda, süperiletkenin kritik sıcaklık değerini azaltan demir, nikel, kobalt gibi safsızlıklar mümkün olduğu kadar az olmalıdır. Tozlar iyice karıştırılmalı, 850-950°C arasında 1-24 saat civarında kalsine edilmeli ve bunun ardından öğütülmelidir. Bu işlem, son sinterleme işleminden önce toz

kalitesini artırmak için genellikle ikiden fazla tekrarlanmalıdır. Sadece bir kez kalsine edilmiş numune büyük parçacıkların dağılımına, farklı kompozisyona sahip olup, numune tam homojen değildir. Bu durumda numune sıvı azot sıcaklığında (77 K), sıfır magnetik alanda 5 A.cm^{-2} 'den daha az kritik akım yoğunluğu değerine sahiptir. Bu homojensizlik, kalsinasyon işleminin tekrarlanmasıyla giderilebilir ve kritik akım yoğunluğu değeri 1000 A.cm^{-2} 'ye kadar artırılabilir (Murakami, 1992).

Sinterlenmiş hacimsel YBaCuO'nun yoğunluğu, sinterleme sıcaklığının artırılmasıyla yükseltilebilir. Bununla birlikte, kritik akım yoğunluğu değerleri, Şekil 5'te görüldüğü gibi, hacimsel yoğunluğuyla basit bir ilişkiye sahip değildir. Bu, sıvı fazın yüksek sıcaklıklarda tane sınırları boyunca yerleşmesinden kaynaklanmaktadır. Böylece, tane etkileşimleri azalacak ve kritik akım yoğunluğu değeri düşecektir.



Şekil 5. Hacimsel YBaCuO'da sinterleme sıcaklığının (a) kritik akım yoğunluğuna ve (b) hacimsel yoğunluğa etkisi (Murakami, 1992).

YBaCuO sisteminde süperiletken fazın stokiyometrisi öylesine sınırlıdır ki kompozisyon yerel olarak düzgün olmadığı zaman ikinci fazlar kolayca oluşabilir. BaO_{1,5}-CuO'nun ikili faz diyagramına göre 900°C civarında bir ötektik reaksiyon meydana gelir. Bu diyagram, sinterleme işlemi sırasında 900°C'nin üstündeki sıcaklıklarda bir sıvı fazın oluşabileceğine işaret eder. Sinterleme sıcaklığının artmasıyla, sıvı fazın oluşumu da artma eğiliminde olur. Diğer yandan bu sıvı faz, sinterleme işlemine ve hacimsel yoğunluğun artmasına yardım eder. Fakat, tane sınırları bir süperiletken olmayan fazla çevrildiği için kritik akım yoğunluğu değeri azalır (Murakami, 1992).

Numune için, düzgünce dağılmış küçük taneli (<1 mikron) ince tozlar elde edilirse bu sıvı fazın yardımı olmaksızın hacimce yoğunlaştırma mümkün hale gelir. Bu çalışmalar göstermiştir ki, numuneler yüksek basınç altında preslendikten sonra, 925°C'nin altında sinterlenebilir. Bunun sonucunda sıvı fazın tane aralığına girmediği oldukça yoğun numuneler üretilebilir. Bu işlemlere rağmen böyle numunelerde kritik akım yoğunluğu değerleri yine de düşüktür. Bunun kısmi sebebi, tane sınırları boyunca çatlakların varlığıdır (Murakami, 1992).

Tamamen oksijenlenmiş hacimce yoğun numuneler elde etmek de zordur. YBa₂Cu₃O_{7-x}'nin kritik sıcaklığı oksijen içeriğine önemli ölçüde bağlıdır ve oksijen eksikliğinin (x) artmasıyla azalır (Kishio et al., 1987). Hacimce yoğun YBaCuO'da oksijenin difüzyon oranı oldukça düşüktür ve bundan dolayı iç bölgeler, daha az oksijen miktarına sahip olabilir. Bu da kritik akım yoğunluğu değerini düşürmektedir (Tu et al., 1989).

1.4.Yüksek Sıcaklık Oksit Süperiletkenlerinde Difüzyon Mekanizmaları

Seramik oksit süperiletkenlerde, yapısal kusurların hemen hemen bütün mümkün tipleri gözlenmiştir: Nokta kusurları (boşluk ve arayer), bir ve iki-boyutlu kusurlar (dislokasyonlar, istif kusurları ve tane sınırları) ve üç boyutlu kusurlar (gözenekler, mikroçatlaklar, vs.) (Dzhafarov, 1996).

Tek-kristal oksit süperiletkenlerde atomların taşınma (migration) mekanizması, yarıiletkenlerdekine benzer şekildedir (Abdullaev and Dzhafarov, 1987):

- a) boşluk mekanizması,
- b) arayer mekanizması,
- c) ayrışım mekanizması,
- d) istif kusurları veya dislokasyon yolu ile taşınma.

Kristal yapısında gözeneklere ve tanelere sahip olan polikristal seramik süperiletkenlerde atomik difüzyon,

- a) gözeneklerin yüzeyleri boyunca,
- b) tane sınırları boyunca,
- c) ikizleme sınırları boyunca,
- d) taneler içine (tek kristallerde karakteristik difüzyon mekanizmaları ile)

taşınma vasıtasıyla gerçekleştirilebilir (Choi et al., 1990).

Boşlukla taşınma mekanizması (tek kristalde difüzyon durumlarında veya polikristal süperiletkenlerin tanelerinde), örgünün esas iyonlarının iyonik yarıçapına, yüküne ve elektron yapısına benzer atomlar için uygundur. YBaCuO'da (Y^{+3} , Ba^{+2} , Cu^{+2} ve O^{-2} atomlarının başlangıç iyonik yükleri ile) kasyon yerdeğiştirmesinin hesaplanmış

... .. bir fonksiyonu olarak büyük sistematik

Katkı iyonlarıyla kuşatılan Cu(2) konumundaki bir esas örgü iyonunun yerdeğiştirmesi, Cu(1)-O(4) bağ mesafesinin azalmasıyla ve M⁺²-O(4) bağ mesafesinin artmasıyla sonuçlanır. Cu(1)-O(4) bağ mesafesi, YBaCuO'nun yerel elektriksel özelliklerini etkileyen önemli bir parametredir (Dzhafarov, 1996).

Üç değerlikli Al⁺³ ve Fe⁺³ iyonları için çözümlenme enerjilerinin hesaplanması, bu iyonların daha yerel model için Cu(1) yerlerini ve yerel olmayan model için Cu(2) yerlerini işgal ettiğini işaret etmektedir. Pratikte, bunların her ikisi de meydana gelir ve bu yerleşmeler, ısıl işlem ve kısmi oksijen basıncı ile kontrol edilebilir. YBaCuO bileşiklerinde hem itriyum ve hem de baryum yerine nadir toprak elementleri yerleştirilebilir. Baryumun yerine üç değerlikli nadir toprak iyonları (Lutesyum, Holmiyum, Gadolinyum, Europyum, Neodimyum ve Lantanyum) yerleştiğinde, iyon büyüklüğü ile çözümlenme enerjilerinin bir ilişkisi gözlenmektedir. Büyük nadir toprak iyonlarının (La⁺³ gibi) yerleşiminde, baryum atomlarının konumu enerjik olarak daha elverişlidir (Islam and Baetzold, 1989).

Şimdiye kadar gerçekleştirilen araştırmalar, magnetik ve eşelektronik yapılı nadir toprak iyonlarının (Neodimyum, Samaryum, Europyum, Gadolinyum, Holmiyum, Erbiyum ve Lutesyum) esas örgüdeki Y⁺³ iyonlarının yerine yerleştiğini ve süperiletken geçiş sıcaklığına önemli bir etkisinin olmadığını göstermektedir (Islam and Baetzold, 1989). Ca⁺² ve Sr⁺² alkali toprak iyonları, kristalde Ba⁺² konumlarına yerleşir. Fe⁺², Co⁺², Ni⁺², Zn⁺², Cd⁺² ve Al⁺³ geçiş metal katyonları, tercihen bakır konumlarına yerleşebilir. Katkı iyonları hem polikristal YBaCuO'nun tanelerinde ve hem de tek kristal YBaCuO'da CuO₂ düzlemlerinde veya Cu-O zincirleri boyunca taşınmaktadır (Dzhafarov, 1996).

Perovskit yapılı yüksek-sıcaklık süperiletkenlerinde difüzyon katsayıları, örgü anizotropik olduğu için, anizotropiktir. Herhangi bir tanede difüzyon katsayısı, difüzyon yönünden ziyade o tanenin yönelmesine bağlıdır (Routbort, et al., 1991):

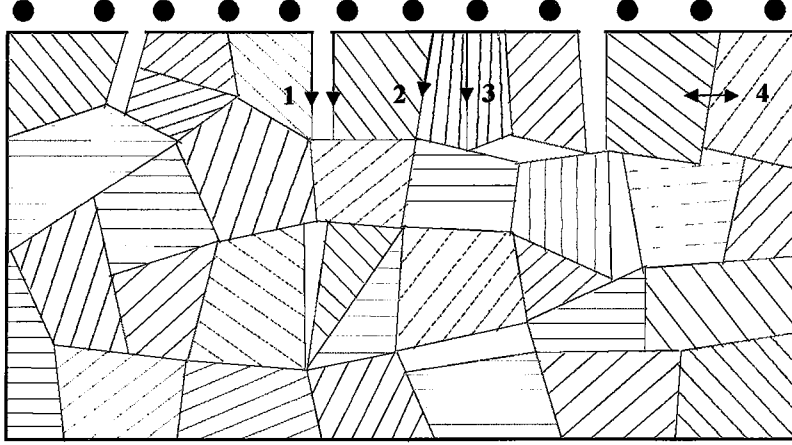
$$D(\theta) = D_{ab}\sin^2\theta + D_c\cos^2\theta \quad (1)$$

Burada, D_{ab} a-b düzlemindeki ve D_c c eksenini boyunca olan difüzyon katsayısının değerleridir. θ ise difüzyon yönü ile c eksenini arasındaki açıdır.

Bir atom tümüyle ya $Cu(2)$ veya $Cu(1)$ konumlarını işgal ederse, c doğrultusu boyunca olan D_c katyon difüzyon katsayıları, bu atom için çok küçük olmalıdır. Çünkü c doğrultusu boyunca uzun bir mesafeyi atlaması gerekir. Bununla birlikte, bir katyon ya bir zincirde ya da bir düzlemdeki konumda sınırlandırılırsa, D_{ab}/D_c anizotropisi, bir katyonun her iki tür arasında yer değişimi yapması haline karşılık gelen anizotropisinden daha büyük olması beklenir. Katyon difüzyonunun anizotropisi muhtemelen oksijen difüzyonu için bulunan kadar büyük olmayacaktır (Rothman et al., 1991).

YBaCuO süperiletkeninin bir özelliği, kristal büyütme ve ısıtma esnasında (600-750°C sıcaklık aralığında) ortorombik-tetragonal faz geçişine sahip olmasıdır. Oksijenin uzaysal dağılımı, tek kristalde veya polikristalde $\Delta a/a$ değerinin yerel değişimiyle ilgilidir (Burada $\Delta a=b-a$ 'dır ve a, b sırasıyla ortorombik fazın (100) ve (010) doğrultularındaki örgü parametreleridir) (Sarıkaya et al., 1988). $\Delta a/a$ ortorombik biçim bozulmasının büyüklüğü (oda sıcaklığında) yaklaşık %1,9'a ulaşır. Birim hücre, 750°C'den daha büyük sıcaklıklardan oda sıcaklığına doğru soğutma işlemi esnasında, tetragonal yapıdan ortorombik yapıya dönüşür. Ortorombik fazdaki biçim bozulmaları, ikizlemeler ve "domain"ler tarafından sağlanmaktadır. İkizlemeler, tetragonalden ortorombik faza geçiş esnasında, oksijen düzenlenmesiyle ilişkili şekil değişiminden kaynaklanan stresleri barındırarak, (110) ve $(1\bar{1}0)$ düzlemlerinde şekillenirler (Specht et al., 1988). İkizleme sınırları kolay bir difüzyon yolu gibi davranır. 90° biçimli "domain"lerin oluşması için gerekli enerji nispeten daha büyük olduğundan 45°'li ikizlemelerin oluşumu daha kolay olmaktadır. Diğer yüzey kusurlarıyla (gözenekler, istif kusurları vs.) birlikte bu ikizlemeler ve "domain"ler, oksit süperiletkenlerinde atomların difüzyonuna etki edebilmektedir. Böylece, seramik yüksek sıcaklık süperiletkenlerinde difüzyon aynı anda iki yolla olabilmektedir: (a) Gözeneklerin yüzeyleri, ikizlemeler, "domain"ler ve tane sınırları boyunca hızlı difüzyon ve (b) tane içlerine doğru yavaş difüzyon (Şekil 7) (Dzhafarov, 1996).

Yüksek-sıcaklık oksit süperiletken numunelerde katkılama işlemleri, oluşum (veya tavlama) sıcaklığı civarında (850-950°C) meydana gelmektedir. Katkılama sırasında, malzeme içinde, katı çözeltili katkısının çökmesi ve yeni fazların oluşması



Şekil 7. Seramik süperiletkenlerde; gözeneklerin yüzeylerine (1), tane sınırlarına (2), ikizleme sınırları boyunca (3) ve tane içlerine difüzyon (4) hareketinin şematik gösterimi

gerçekleşir. Çökeltme oranı, katı çözeltilinin aşırıdoyma derecesi (tavlama sıcaklığında katkı denge çözünürlüğüne göre katkı konsantrasyonunun fazlalaştırılması), katkı difüzyon katsayısı ve kristaldeki çökeltme merkezlerinin varlığıyla tayin edilir (Dzhafarov, 1989; Dzhafarov, 1991). Gözenekler, tane sınırları, ikizlemeler ve dislokasyonlar çökeltme merkezleridir. Süperiletkenlerde katkı denge çözünürlüğüne, yeterince uzun bir süre tavlama olmadan sonra, yüksek sıcaklıklarda ulaşılır. Bunun ardından katı katkı çözeltilisi, soğutma işlemi boyunca aşırıdoyma ulaşır ve fazla katkı konsantrasyonu numunenin kusurların bulunduğu yerlerinde çökebilir. Çökeltme olayı yavaş soğutma esnasında daha hızlı olur ve bu durum hızlı difüzyon atomları için daha uygundur (Dzhafarov, 1996).

Katı çözeltilinin çökeltmesi ve ortaya çıkan ikinci fazın oluşması, aşırıdoyma durumunda, katı çözeltilinin bekleme süresiyle belirlenir. Gelişigüzel dağılmış çökmüş parçacıkların büyümesiyle aşırıdoymuş bir matriste çöken maddenin taşınma kinetiği Shewmon (1963) tarafından öngörülmüştür. Aşırıdoymuş matris atomlarının çökeltmesinin matematiksel tanımı aşağıdaki gibi verilir:

$$N_0 - N = At^n$$

(2)

Burada N_0 , matris atomlarının ilk konsantrasyonu, N çökelmelerle dengeye gelen matris atomlarının konsantrasyonu, t çökme süresi, A atomun difüzyon katayısına bağlı bir parametre ve n çökelen parçacığın geometrik şekline bağlı (küresel, uzun şerit ve levha parçacıklar için sırasıyla $n=3/2$, 1 ve $1/2$) bir parametredir. (2) denkleminde görüldüğü gibi, (N_0-N) konsantrasyon farkıyla tanımlanan aşırıdoymuş katı bir çözeltinin çökmesi, çökme süresiyle orantılıdır (Dzhafarov, 1996).

1.5. Demir ve Kobalt Katkılarının $YBa_2Cu_3O_7$ Süperiletkeninin Özelliklerine Etkisi

Bakır tabanlı yüksek-sıcaklık seramiklerinin keşfinden beri, kristalografik birim hücrelerin farklı katyonik konumlarına birçok metalik katkılama çalışması ve bu katkılardan ileri gelen yerine geçme düzensizliklerinin, süperiletkenliğe nasıl etki yaptığını incelemek için yerdeğıştirmeli çalışmalar yapılmıştır.

Bakır tabanlı olmayan yüksek kritik sıcaklıklı süperiletken elde etme araştırmalarının çoğu, bakır yerine katyon yerleştirmeden ileri gelen etkileri araştırmaya yönelmiştir. Bu bakımdan, yaklaşık 90 K'lik bir kritik sıcaklığa sahip olan $YBaCuO$ süperiletkeni, kristal yapısındaki iki bakır konumundan birinin (ya zincirdeki $Cu(1)$ konumlarına ya da düzlemdeki $Cu(2)$ konumlarına), kısmen değışik kimyasal önemlerinden dolayı bakır için iyi bir yerdeğıştiren olarak görülen demir, nikel, çinko ve galyum gibi katkılarla yerdeğıştirmesiyle, kritik sıcaklığın nasıl değıştiğini tayin etmek için, pek çok kapsamlı çalışmanın hedefi olmuştur. %5 at.'e kadar olan küçük katkı konsantrasyonlarında, bütün bu yerdeğıştirmelerin süperiletkenlik üzerine etkisi; demir, nikel, çinko ve galyum için sırasıyla yaklaşık 5, 3, 15 ve 4 K/% at. oranında kritik sıcaklığı kötüleştirmesi biçimdedir. Nötron kırınımı çalışmaları, böyle küçük konsantrasyonlarda demir ve galyumun, zincirdeki $Cu(1)$ konumlarını tercih etmelerine karşın, nikel ve çinkonun ise, düzlemdeki $Cu(2)$ konumlarını işgal etme eğiliminde olduğunu göstermiştir (Lal et al., 1994).

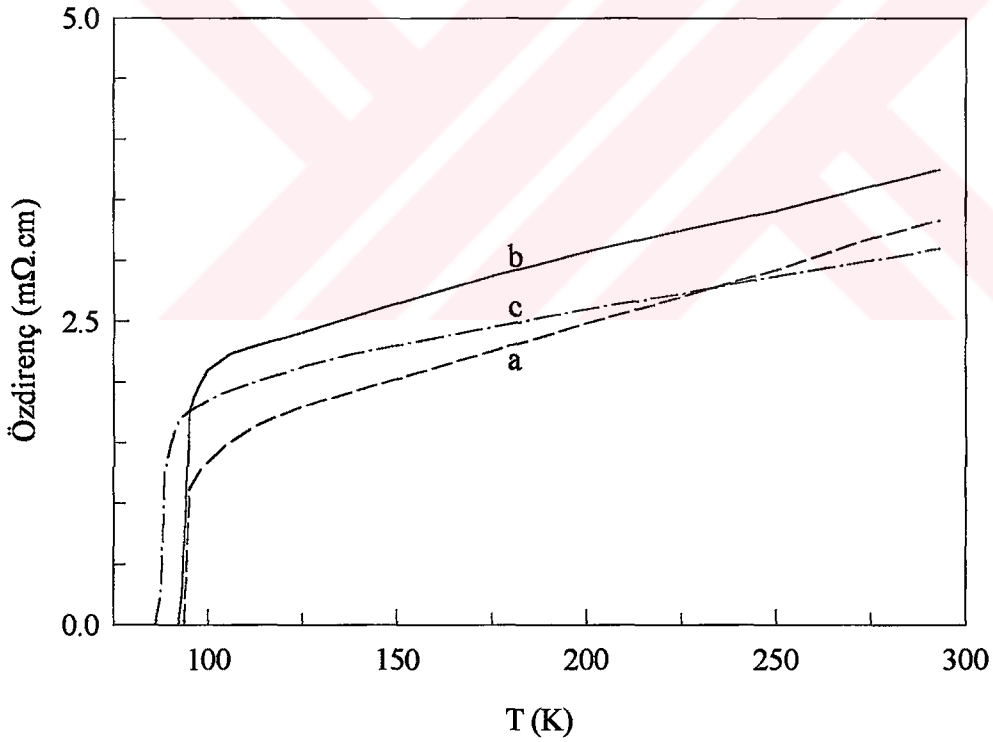
Kodama et al. (1992), YBaCuO sisteminde demir ve kobaltın yerdeğiştirmesini inceledikleri çalışmada, bu atomların zincirdeki Cu(1) konumlarını tercih ettiğini keşfettiler.

90 K'lik ortorombik faz, iki değerlikli nikel ve çinko iyonlarıyla bakır atomlarının yerdeğiştirmesi durumunda korunurken, daha yüksek değerliğe sahip demir, alüminyum ve kobalt iyonlarının katkılanmasıyla kaybolur ve tetragonal birim hücre oluşur. Kimyasal basınç, yüksek oksidasyon durumlarında (oksidasyon durumu ne kadar yüksekse, iyon hacmi o kadar küçüktür) 3d metallerini kararlı kılmak için genellikle gereklidir. Yüksek oksidasyon durumundaki bir iyonun, genellikle oksijen atomlarının oldukça çok olduğu bir konumda bulunacağı beklenir (rneğin kare düzlemsel bir çevreden ziyade, kare-piramitsel bir durumda). Eğer Cu⁺³ iyonları Cu(1) konumlarında bulunuyorsa istisnai bir durum oluşur. Fakat Co⁺³'n kare düzlemsel yapıda olduğu bir bileşik yoktur. Böylece kobalt, yapacağı bağların sayısını arttırmak için oksijen atomlarını çekecektir. Bu noktayı, oksijen miktarının kimyasal analizi ve katkı miktarının bir fonksiyonu olarak yapılan nötron kırınımı lmleri (YBa₂Cu_{3-y}M_yO_{7-x} bileşiğinde en azından y'nin 0,2'den büyük değerleri için) doğrulamaktadır ve her eklenen kobalt atomu 0,5 oksijen atomunu çekmektedir. Yani iki kobalt atomu bir oksijen atomunu paylaşır ve Co-O-Co çiftleri oluşur. Bu, kobalt atomları arasında çekici etkileşmelere yol açar. Böyle etkileşmeler, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak faz ayrışımlarına yol açar. Bu da ısıtma şartının önemini vurgular. Nötron kırınımı çalışmaları da, kobaltın çoğunlukla Cu(1)'in yerine yerleştiğini ve ek oksijen atomlarının 90 K'lik ortorombik fazda a eksenini üzerindeki mevcut oksijen boşluklarını işgal ettiğini göstermektedir. Bu konumların kısmi doldurulması, deneysel olarak gözlenen tetragonal biçim bozulması ile sonuçlanır. Bu yerlerin tamamen işgali, eklenen her bir kobalt atomu için bir oksijen gerektirir (Cu(1)'in etrafında hiç bir oksijen boşluğunun olmadığını varsayılıyor). Böylece, kare-piramitsel koordinatlı bir kobalt, oksijen verilerini açıklamak için daha uygundur (Tarascon et al., 1988).

Ortorombik-tetragonal faz geçişinin, oksijen kaybıyla birlikte YBaCuO bileşiklerinde meydana geldiği bilinmektedir. Bu yapısal dönüşüm, düzensizliklerin yaratılması sonucu meydana gelir. Bu düzensizlikler, oksijen boşluklarının yaratılmasıyla oksijen atomları arasında itici türde olan etkileşmenin azaltılması yoluyla gerçekleşir. Bu da, oksijenleri 90 K'lik fazda zincir yapmaya zorlar. Kobalt, alüminyum veya demir

katkılı numunelerde, bu itici etkileşmelere, üç değerlikli bir iyonu kare-piramitsel çevreye (yani O-Co-O bağının 90° olması) yerleştirmekle kazanılan enerji ile karşı koyulur. Bu üç değerlikli iyonlar oksijenlere kuvvetlice bağlanır ve böylece yapıdan çıkarılabilecek oksijen sayısı, artan katkı miktarıyla, azalmış olur. Örnek olarak, formül birimi ($\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-y}\text{M}_y\text{O}_{7-x}$) başına sadece 0,15 oksijen atomu, $y=0,8$ değerine kobaltlı bileşikten, çıkarılabilir (Tarascon et al., 1988).

c örgü parametresi faz geçişi ile değişmezken kalırken, a ve b örgü parametreleri, demir miktarının arttırılmasıyla değişir. YBaCuO 'da oksijen eksikliği ve düzensizliklerin sebep olduğu faz geçişi ve bu esnada c parametresinde meydana gelen artış, süperiletken özellikleri etkiler. Faz geçişi sırasında c parametresinin değişmemiş kalması gerçeği, demir katkısıyla olan faz geçişinin, oksijen eksikliği ile ilişkili olmadığını önermektedir (Kim et al., 1990).



Şekil 8. $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-y}\text{Fe}_y)_3\text{O}_{7-x}$ için sıcaklığın fonksiyonu olarak özdirençin değişimi ((a) $x=0$, (b) $x=0,01$, (c) $x=0,02$)

Şekil 8, $YBa_2(Cu_{1-y}Fe_y)_3O_{7-x}$ numunesinde elektriksel özdirenç ve sıcaklık arasındaki ilişkiyi göstermektedir. $x=0$ için, sıfır direnç 93,5 K'dir. $x=0,01$ ve $x=0,02$ 'li numuneler ise sırasıyla 92 K ve 84,5 K'lik daha düşük kritik sıcaklık değerlerine sahiptir. Normalden süperiletken duruma geçiş genişliği (ΔT_c), demir miktarıyla artmaktadır. Kritik sıcaklık değerinin azalması ve ΔT_c 'nin artmasının, ortorombik faza demir katkısıyla oluşan tetragonal fazın kesirsel hacmiyle ilişkisi olduğu düşünülmektedir. Maeno et al. (1987), demir katkısıyla oluşan tetragonal fazın, $x=0,1$ 'de, süperiletkenliği koruduğunu bildirmişlerdir. $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 'de kritik sıcaklık oksijen içeriğinin bir fonksiyonudur. Üstelik, düşük oksijen miktarına sahip tetragonal faz süperiletken değildir. Bundan dolayı, demir katkılı tetragonal fazın, süperiletkenliğini yitirmemek için yeterli oksijen miktarına sahip olabileceği düşünülmektedir (Kim et al., 1990).

1.6. $YBa_2Cu_3O_7$ Süperiletkenlerde Demir ve Kobalt Difüzyonu

$YBaCuO$ süperiletken numunelerinde kısmi yerdeğiştirme işlemleri, bu tip süperiletkenlerin süperiletkenlik özelliklerini iyileştirmek veya mekanizmasını açıklamak için yaygın bir şekilde incelenmiştir. 3d geçiş metallerinin (demir, nikel veya kobalt) magnetik iyonlarıyla bakırın yerdeğiştirmesi, yüksek-sıcaklık süperiletkenliğinin mekanizmasını anlamak için büyük öneme sahiptir. Demir atomları, $YBaCuO$ 'nun kristal yapısında bulunan zincirlerdeki $Cu(1)$ konumlarına tercihen yerleşir ve ortorombik-tetragonal faz geçişine sebep olur (Felner and Brosh, 1991).

$YBaCuO$ süperiletken seramiklerinde demir difüzyonu, enerji ayrımlı x-ışınları floresans tekniği ile 615-880°C sıcaklık aralığında çalışılmıştır (Dzhafarov, et al., 1996). Demir difüzyonu yapılmış ortorombik $YBaCuO$ numunesinin c örgü parametresi, sıcaklıkla (200-500°C aralığında) lineer olarak artmaktadır. Bunun aksine, kobalt difüzyonu yapılmış numunenin c parametresi sıcaklıkla azalmaktadır. Ayrıca, $YBaCuO$ 'da bu her iki tür safsızlığın difüzyonunun, tetragonal fazın oluşumunu teşvik ettiği belirtilmiştir (Dzhafarov, et al., 1992).

Kobalt ve nikelin radyoaktif izotoplarla araştırılmış difüzyonu, %3-5 gibi düşük gözenekli polikristal $YBaCuO$ 'da ve c eksenli tek-kristal plakalarda ikincil iyon kütle

spektrometresi tekniği veya seri çıkarmalar yapılarak 700°C'den 900°C'ye kadar çalışılmıştır (Routbort et al., 1991). Kobalt ve nikel sırasıyla 2,90 ve 2,56 eV'luk aktivasyon enerjisiyle polikristal numuneye difüz eder (izelge 2). D_{poli}/D_c (D_{poli} , yönlenmiş polikristaldeki difüzyon katsayısı ve D_c , tek kristal plakalarının c ekseninde boyunca difüzyon katsayısı) olarak tanımlanan difüzyon anizotropisinin, kobalt için nikelden çok daha (1000 kez) büyük olduğu bulunmuştur (Alfeev et al., 1991). Kobalt ve nikel katyonları, çoğunlukla zincirlerde ve a-b düzlemlerinde difüzyona uğramaktadırlar (Dzhafarov, 1996).

Çizelge 2. $D=D_0 \exp(-E/kT)$ olmak üzere yüksek- T_c hacimsel YBaCuO süperiletkenlerinde difüzyon katsayısının sıcaklığa bağımlılığı

Süperiletken	Element	Sıcaklık (°C)	D_0 (cm ² /s)	E (eV)	İnceleme Tekniği
YBa ₂ Cu ₃ O ₇	Fe	615-880 (yavaş)	$1,5 \cdot 10^{-4}$	1,25	EDXRF
YBa ₂ Cu ₃ O ₇	Fe	615-880 (hızlı)	$1,8 \cdot 10^{-6}$	0,90	EDXRF
YBa ₂ Cu ₃ O ₇	Co	700-900	14	2,90	Radyoaktif izotoplarla
YBa ₂ Cu ₃ O ₇	Ni	600-700	2	2,56	Radyoaktif izotoplarla

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

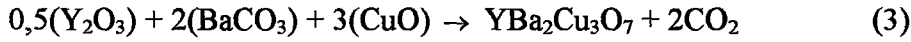
2.1. YBa₂Cu₃O₇ Süperiletkeninin Hazırlanma Metotları

Oksit süperiletkenler, alışımlı seramiklerin hazırlanması için kullanılan yöntemlerin tümüyle üretilebilir. En basit metod, uygun oranlarda saf oksitleri karıştırmak ve bir pota içinde sinterlemektir. YBaCuO süperiletkeninin sinterlenmesi için 900°C'den daha fazla sıcaklık gerekir ve bu esnada oksijen kaybı meydana gelir. Numunenin tercihen, yaklaşık olarak 600°C'de hava veya oksijen ortamında belli bir süre bekletilip yavaşça soğutulmasıyla, oksijen yerleri doldurulur ve numuneye süperiletkenlik özelliği kazandırılır. Daha muntazam bir numune, sol-gel çökmesiyle veya püskürterek kurutmakla elde edilmiş toz karışımlardan üretilebilir. Daha yoğun bir numune elde etmek için, sinterleme boyunca sıcak izostatik presleme veya sinterlemeden önce soğuk izostatik presleme yapılır. Organik bir tutucu içinde tozların karıştırılmasından sonra, bu tozlar ister çubuk halinde, ister sarmal halde ve isterse de plakalar halinde olsun kurutma, sinterleme ve yeniden oksitleme işlemleri bunların hepsinde yapılmalıdır. Kalın filmler, ana fazı oluşturmak üzere kullanılan ilk organik malzemelerden, kaplama ve püskürtme yoluyla oluşturulabilir. Yukarıdaki üretim yöntemlerinin hepsinde, bizmutlu ve talyumlu bileşikler, itriyumlu materyallerden daha kolay işlenir ve özellikle de oksijen miktarına ve üretim şartlarına daha az bağıdırlar (Hughes, 1988).

Seramik YBaCuO süperiletkeni genellikle tozların sinterlenmesiyle hazırlanmaktadır. Farklı sinterleme yöntemleriyle, farklı yoğunluklu ve gözenekli seramikler üretilir. Kritik akım yoğunluğu ve oksijen stokiyometrisi, seramiğin hacimce yoğunluğuyla ilişkilidir. Düşük yoğunluklu seramikte taneler arası temas zayıf olduğu için kritik akım yoğunluğu düşüktür. Diğer yandan, teorik yoğunluğa yakın yoğunluklu numunelerde, taneler içine oksijen difüzyonu engellendiği için kritik akım yoğunluğu yine düşüktür. Optimum yoğunluğun, teorik yoğunluğun %85'i ile %95'i arasında olduğu belirtilmektedir. (Cheng et al., 1988).

2.2. YBa₂Cu₃O₇ Süperiletkeninin Hazırlanması

İtriyuma dayalı süperiletken oksit bileşikler üç farklı kompozisyonda bulunmaktadır. Bunlardan elektriksel ve yapısal özellikleri bakımından en iyi olanı YBa₂Cu₃O₇ bileşiğidir. Bu bileşiği hazırlamak için, aşağıdaki bağıntı gereği Y₂O₃, BaCO₃ ve CuO tozlarından katıhal tepkime yöntemi ile başlangıç karışımı hazırlandı.



Başlangıç aşamasındaki bileşiklerin saflık dereceleri ve molekül ağırlıkları Çizelge 3'te verilmektedir.

Çizelge 3. Başlangıç aşamasındaki bileşiklerin saflık dereceleri ve molekül ağırlıkları

Bileşik	Saflık (%)	Molekül ağırlığı (gr)
Y ₂ O ₃	99,99	225,81
BaCO ₃	98	197,35
CuO	98	79,54

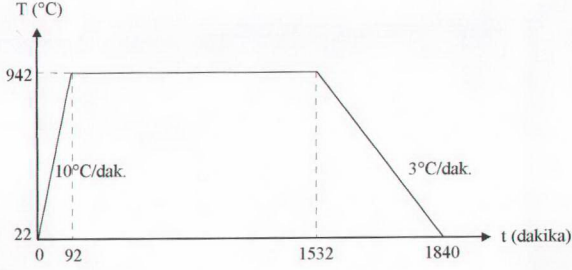
Bu kompozisyona uygun olarak tartılan tozlar, homojen bir karışım elde etmek için bir öğütücüde 7 saat süreyle karıştırıldı. Gri bir renk aldığı gözlenen toz karışımı, birinci kalsinasyon işlemi için bir alümina (Al₂O₃) pota içinde oda sıcaklığındaki Euroterm 808 kontrol ünitesi Lenton marka fırına (Şekil 9) konuldu. Fırın, oda sıcaklığından itibaren 10°C/dak. hızla 942°C'ye kadar ısıtıldı ve 24 saat süreyle bu sıcaklıkta bekletildi. Daha sonra oda sıcaklığına kadar 3°C/dak. hızla soğutuldu (Şekil 10). Oda sıcaklığında fırından çıkarılan karışımın siyah renkli olduğu ve külçeleştiği gözlemlendi. Agat havanda iyice ezilen bu karışım, iki saat süreyle öğütüldü. Aynı şartlar altında ikinci kez kalsine edilen karışım, fırından çıkarıldıktan sonra dört saat süreyle tekrar öğütüldü. Elde edilen



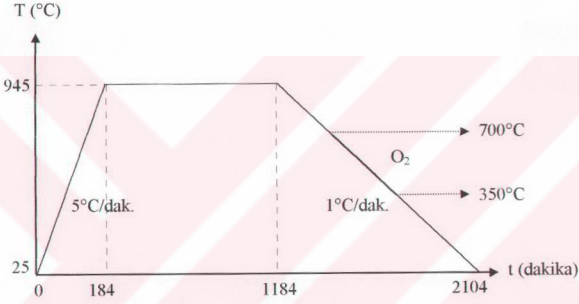
Şekil 9. Euroterm 808 kontrol ünitesi Lenton marka fırın

toz bileşik 375 MPa basınç altında yaklaşık 2 mm kalınlığında ve 13 mm çapında (yoğunluğu teorik yoğunluk olan 6 gr/cm^3 'ün %82'si civarında) tabletler halinde preslendi.

Sinterlenmek üzere alümina potaya yerleştirilen bu tabletler, oda sıcaklığındaki fırına konuldu. Fırın $5^\circ\text{C}/\text{dak}$. hızla 945°C 'ye çıkarıldı ve bu sıcaklıkta 1000 dakika bekletildikten sonra $1^\circ\text{C}/\text{dak}$. hızla oda sıcaklığına soğutuldu. Tabletlere, soğutma işlemi sırasında, 700°C ile 350°C arasında oksijen verildi (Şekil 11). Sinterleme işlemi sonunda tabletlerin siyah renklerini korudukları gözlemlendi. Bu işlemler sonucunda, numunelerin başlangıçta 13 mm olan çaplarının yaklaşık olarak %5 azalarak 12,4 mm'ye düştüğü gözlemlendi. Böylece hacimsel yoğunluklarının, teorik yoğunluğun yaklaşık %90'ına ($5,4 \text{ gr/cm}^3$) yükseldiği görüldü.



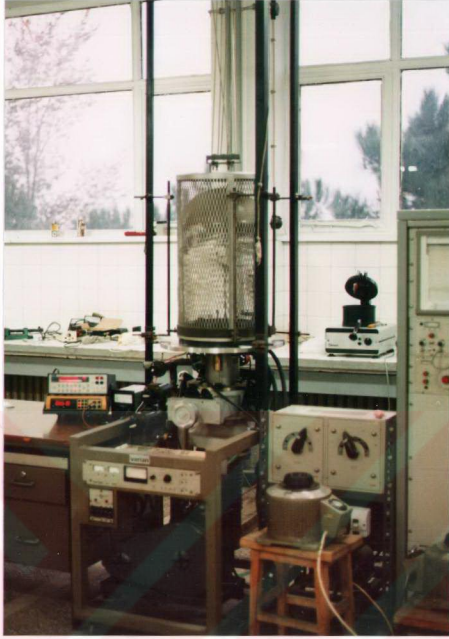
Şekil 10. Kalsinasyon işleminde sıcaklık profili



Şekil 11. Sinterleme işleminde sıcaklık profili

2.3. Demir ve Kobalt'ın $YBa_2Cu_3O_7$ Süperiletkenine Difüzyonu

Hazırlanan tabletlerin bir kısmı, üzerlerine demir buharlaştırılması amacıyla Şekil 12'de görülen Varian NRC 840 marka buharlaştırma ünitesinin vakum odacığındaki numune tutuculara yerleştirildi. Buharlaştırılacak demir de aynı üniteye tantal kayıkçığa konuldu. Daha sonra vakum odacığı, 10^{-5} torr civarına kadar vakumlandı. Tantal kayıkçığa yaklaşık 6 A'lık bir akım uygulandı ve kayıkçıkta bulunan demir, tabletlerin bir yüzeyine yaklaşık 1 μ m kalınlığında bir tabaka halinde çöktürüldü. Demir çöktürülmüş



Şekil 12. Varian NRC 840 marka buharlaştırma ünitesi

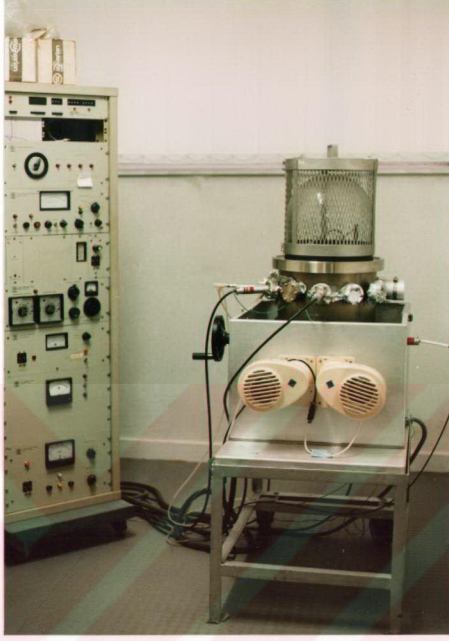
numune, tavlama ile difüzyona uğratılmak için Euroterm 818P kontrol ünitesi 120 cm uzunluğundaki Lenton marka yatay tüp fırına (Şekil 13) konuldu. Fırının sabit sıcaklık bölgesinin uzunluğu, 600-880°C sıcaklık aralığında, yaklaşık 6-8 cm'dir. Tablet, fırının sabit sıcaklık bölgesinin ortasına yerleştirildi ve numunenin sıcaklığını ölçmek için bir Pt-(Pt-%10Rh) termopift tablete temas ettirildi. Bu deneylerde sıcaklık ölçümlerinin hassasiyeti $\pm 2^\circ\text{C}$ 'dir. Tavlama işlemi çeşitli sürelerle (19-25 saat), 615°C ile 880°C arasındaki sıcaklıklarda, hava ortamında gerçekleştirildi. Kıyaslama amacıyla difüzyona uğramamış numuneler de, aynı şartlar altında tavlandı. Sabit sıcaklıkta bekletilen numuneleri, oda sıcaklığına doğru yavaş soğutmak için $5^\circ\text{C}/\text{dak}$. hızlı ve hızlı soğutmak için yaklaşık olarak $1000^\circ\text{C}/\text{dak}$. hızla soğutuldular. Hızlı soğutma işlemi, yüksek sıcaklıkta bulunan numunenin fırından aniden çıkartılıp oda sıcaklığındaki bir bakır blok



Şekil 13. Euroterm 818P kontrol ünitesi Lenton marka fırın

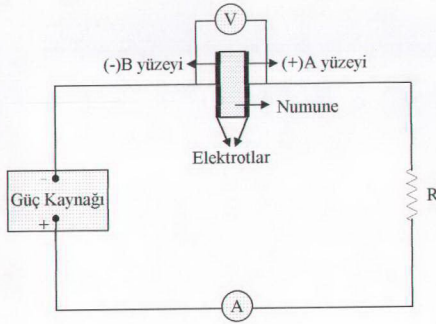
üzerine konulmasıyla gerçekleştirildi.

Varian NRC 840 sisteminde kullanılan metal potalar, kobalt ile reaksiyona girdikleri için, kobaltın buharlaştırılması, Varian VT-411 marka ultra-yüksek vakum sistemi kullanılarak yapıldı (Şekil 14). Sistem, cam fanusuyla birlikte $\sim 8 \times 10^{-7}$ torr'luk bir vakum değerine ulaşabilmektedir. Bu sistemde buharlaştırılacak malzeme, bir elektron tabancası ile bombardıman edilmekte ve potalar su ile soğutulmaktadır. Buharlaştırılacak malzeme, potaya konularak elektron tabancası çalıştırılır. Elektron kaynağı olarak kullanılan tungsten filamanla, pota arasına yaklaşık 4 kV'luk bir gerilim uygulanır. Böylece elektronların filamandan ayrılıp buharlaştırılacak numuneye ulaşmaları sağlanır. Özel deneylerle (belirli bir miktar kobaltın cam yüzeyine buharlaştırılması ve buharlaştırılan kobaltın kütlesinin ölçülmesiyle), numunenin yüzeyindeki kobalt filminin kalınlığı belirlenmiş ve bu kalınlık yaklaşık 0,2 μm olarak bulunmuştur. Termal difüzyon işlemleri için kobalt, numunenin sadece bir yüzüne, elektrodifüzyon için ise iki yüzüne buharlaştırıldı. Termal difüzyon için, kobalt buharlaştırılmış numune, fırına konularak 800°C'de 8 saat süreyle tavlama işlemine tabi tutuldu. Numune oda sıcaklığına 5°C/dak. hızla soğutuldu.



Şekil 14. Varian VT-411 marka ultra-yüksek vakum ünitesi

Elektrodifüzyon için her iki yüzüne de kobalt buharlaştırılmış numune, Şekil 15'te görülen düzeneğe yerleştirildi. Elektrotlar arasına sıkıştırılan numuneden 600 mA'lik doğru akım geçirildi. Numune yaklaşık 40°C'de 72 saat elektrodifüzyon işlemine tabi tutuldu. Numuneden geçen akım yoğunluğu $J=1,3 \text{ A/cm}^2$ ve elektrik alan şiddeti 2,6 V/cm'dir.



Şekil 15. Kobaltın elektrodifüzyonu için sistemin şematik gösterimi

2.4. X-Işınlari Kırınımı Ölçümleri

X-ışınları kırınım desenlerinden yararlanarak bir malzemenin kristal yapısı hakkında bilgi edinilebilir ve örgü parametreleri hesaplanabilir.

Üretilen YBaCuO numunelerinin x-ışınları kırınım desenleri Rigaku D/Max-III C difraktometresinde (Şekil 16) ölçüldü. Ölçümler esnasında difraktometredeki bakır hedefe 40 kV'luk gerilim ve 30 mA'lik akım uygulanarak elde edilen CuK_{α} x-ışınları kullanıldı. $3^{\circ} \leq 2\theta \leq 70^{\circ}$ aralığı için $3^{\circ}/\text{dak}$. tarama hızı ve $0,02^{\circ}$ örnekleme aralığı, YBaCuO süperiletken kristallerin yapısını karakterize eden (006), (020) ve (200) piklerinin bulunduğu bölge olan $46^{\circ} \leq 2\theta \leq 48^{\circ}$ aralığı için de $0,2^{\circ}/\text{dak}$. tarama hızı ve $0,004^{\circ}$ örnekleme aralığı seçildi. a , b , c örgü parametrelerini hesaplamak için,

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (4)$$

bağıntısından faydalanıldı. Burada d , düzlemler arası mesafeyi, h , k , l ise örgü düzlemlerini göstermektedir. Bu deneylerde a , b , c örgü parametreleri $\pm 0,004 \text{ \AA}$ hassasiyetle ölçüldü.



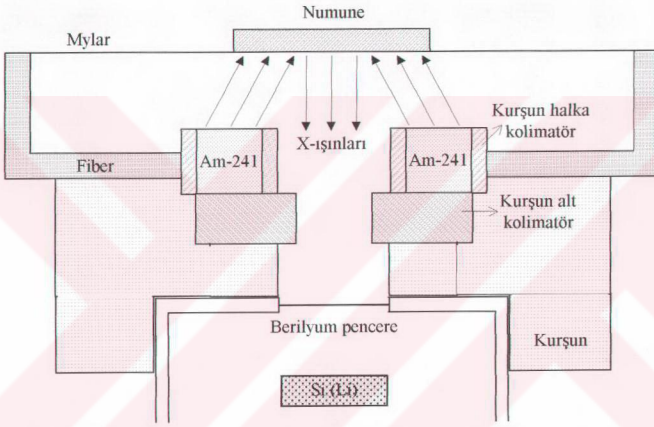
Şekil 16. Rigaku D/Max-IIIIC marka x-ışını difraktometresi

2.5. X-Işınları Floresans Ölçümleri

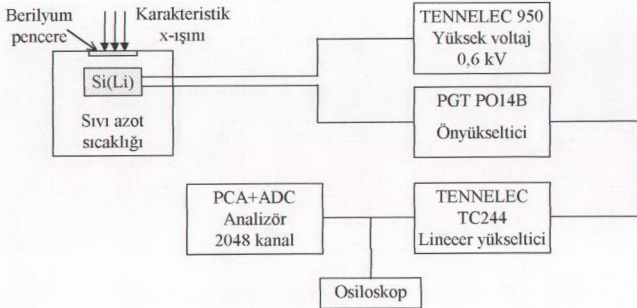
Karakteristik x-ışınları, madde içindeki bir elementin herhangi bir atomunun iç yörünge elektronlarının uyarılması sonucunda elde edilir. Bu uyarma sonucunda iç kabukların herhangi birisinde meydana gelen boşluğun, üst kabuklardaki elektronlardan biri tarafından doldurulması esnasında karakteristik x-ışınları yayınlanır. Uyarma yoluyla elde edilen bu ışınların enerjilerinin ölçülmesiyle, numune içerisindeki elementlerin nitel ve şiddetlerinin ölçülmesiyle de nicel tayini yapılır (Jenkins, 1988).

YBaCuO numunelerine demir ve kobaltın termal difüzyonu ve elektrodifüzyonu olaylarından sonra, demir ve kobalt atomlarının konsantrasyonları x-ışınları floresans

yöntemiyle (EDXRF) tayin edildi. Demir ve kobalt atomlarının uyarılmasında 59,543 keV'lik fotonlar yayan Am-241 radyoaktif halka kaynağı (50 mCi) kullanıldı. Bu atomların K_{α} x-ışını piklerinin şiddetinin ölçülmesinde, yarı maksimumdaki tam genişliği 147 eV olan Si(Li) dedektörü kullanıldı (Şekil 17). Ölçümlerin alındığı x-ışınları floresans sistemin blok diyagramı Şekil 18'de ve genel görünüşü Şekil 19'da verilmektedir (Çevik, 1994).



Şekil 17. X-ışınları floresans (EDXRF) ölçümleri için deney geometrisi.



Şekil 18. X-ışınları floresans ölçüm sisteminin blok diyagramı

Bu ölçümlerde demir ve kobalt difüz edilmiş YBaCuO numunesinin yüzeyinden her defasında ince filmler ($\sim 10\text{-}20\ \mu\text{m}$ kalınlığında) çıkarıldı. Her film çıkarmadan önce ve sonra numuneden yayılan FeK_{α} ve CoK_{α} karakteristik x-ışını piklerinin şiddetleri ölçülerek bu ışınların şiddetlerinde meydana gelen değişimler belirlendi. Kobalt ve demir atomlarının x-ışını floresans spektrumundaki pik şiddetinden konsantrasyona



Şekil 19. X-ışınları floresans sisteminin genel görüntüsü

geçmek için kalibrasyon işlemi yapıldı ve $1\ \text{imp/s}$ 'nin 3.10^{18} atom'a karşılık geldiği bulundu. Ölçümler sonucunda, numunenin kalınlığına göre, demir ve kobalt atomlarının konsantrasyonlarının değişim eğrilerinden YBaCuO numunesindeki demir ve kobalt atomlarının difüzyon katsayıları

$$N = N_0 \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \quad (5)$$

formülü kullanılarak hesaplandı. Burada N_x mesafesindeki konsantrasyon; N_0 , yüzey konsantrasyonu; D , difüzyon katsayısı; t , difüzyon süresi ve erfc ise hata fonksiyonudur. Farklı sıcaklıkta demirin difüzyon katsayıları bulunduktan sonra, Arrhenius bağıntısı

$$D = D_0 \exp(-E_a/kT) \quad (6)$$

kullanılarak aktivasyon enerjileri (E_a) belirlendi.

Demirin YBaCuO süperiletken numunesinde difüzyonu 615-880°C sıcaklık aralığında incelendi. Buharlaştırma işleminde karşılaşılan zorluklar nedeniyle kobaltın YBaCuO numunesinde difüzyonu sadece 800°C'de gerçekleştirildi.

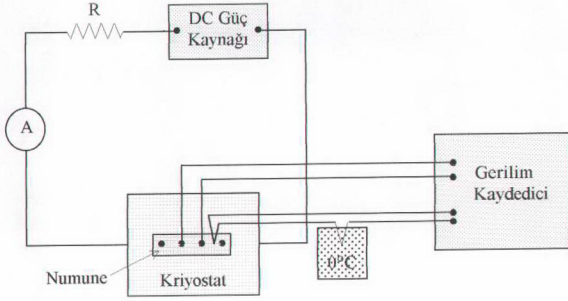
2.6. Elektriksel Özdirenç Ölçümleri

Süperiletken numunelerin karakteristik özelliklerinden en önemlisi kritik geçiş sıcaklığıdır. Bunun hakkında bilgi edinmenin bir yolu da elektriksel özdirenç ölçümüdür. Bu yolla numunenin süperiletken olup olmadığı, kritik geçiş sıcaklığı (T_c), kritik geçişin başladığı (T_c^{on}) ve bittiği (T_c^{off}) sıcaklıklar belirlenebilir. Üretilen numunelerin elektriksel özdirençleri, Şekil 20'de görüldüğü gibi standart dört nokta yöntemi kullanılarak, Leybold-Heraeus HR1 model kriyostatta (Şekil 21) 50-300 K sıcaklık aralığında ölçüldü.

Özdirenç değerleri,

$$\rho = \frac{V S}{l I} \quad (5)$$

bağıntısı kullanılarak hesaplandı. Burada, V numunenin dış uçları arasındaki gerilim, I numuneye uygulanan akım, S numunenin kesit alanı ve l iç kontaklar arası mesafedir.



Şekil 20. Standart dört nokta yöntemi ile öz direnç ölçüm düzeneğinin şematik gösterimi

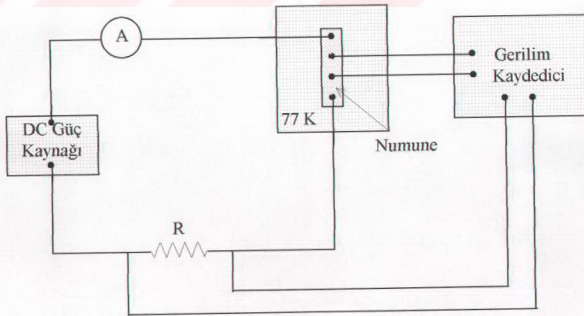


Şekil 21. Leybold-Heraeus HR1 model kapalı devre düşük sıcaklık kriyostati

2.7. Kritik Akım Yoğunluğu Ölçümleri

Süperiletkenlerin mikroyapısına önemli ölçüde bağlı olan kritik akım yoğunluğu (J_c), süperiletkenliğin teorisi ve pratik uygulamaları için oldukça önemlidir. Bu çalışmada kritik akım yoğunluğu ölçümleri, sıvı azot sıcaklığında (77 K) standart DC dört nokta yöntemi kullanılarak Şekil 22'de gösterilen düzende ölçüldü. Güç kaynağından gelen akımın $1,4 \Omega$ 'luk sabit direnç (R) üzerinde oluşturduğu gerilim ile bu akımın numune üzerinde oluşturduğu gerilim bir kaydediciye aktararak kritik akım yoğunluğu belirlendi.

Numune, sıvı azot sıcaklığında süperiletken durumda iken üzerinden geçen akım süperiletkenliği bozacak kadar büyük değerlere sahip değilse iç uçlar arasındaki gerilim sıfır olacaktır. Akım, numuneyi süperiletken halden normal hale dönüştürünceye kadar arttırıldığında, iç uçlar arasında bir gerilim gözlenecektir. Bu gerilime karşılık gelen akım, kritik akım (I_c) olarak adlandırılır. Kritik akım yoğunluğu, numunenin iç uçları arasında yaklaşık $2 \mu V$ 'luk voltaj düşmesinin gözleendiği andaki akım değerinin, numunenin kesit alanına bölünmesiyle hesaplandı. Kritik akım yoğunluğu $\pm 1 A/cm^2$ hassasiyetle ölçüldü.



Şekil 22. Kritik akım yoğunluğu ölçüm düzeneği

2.8. Taramalı Elektron Mikroskobu Ölçümleri

Süperiletkenlerin yapısal özellikleri ve özellikle de süperiletkenliği sağlayan mekanizma, bu konuyla uğraşanların dikkatini çekmiştir. Üretilen numunelerin mikroyapıları ve numunenin yüzeyinde (taneler arasında) oluşabilen yeni fazlar hakkında bilgi edinmek için JEOL JSM 6400 (Şekil 23) model taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile numunelerin mikrofotografaları çekildi. Büyütme oranları 500 ile 1000 olarak seçildi. Numunelerin yüzeyinde oluşan (gözeneklerde) yeni fazların kompozisyonu hakkında bilgi bu sistemde mevcut olan x-ışını spektrometresi (EDX) ile incelendi.



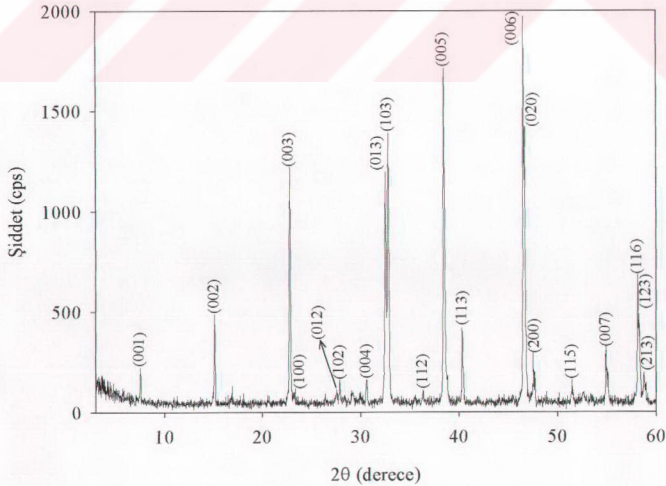
Şekil 23. Taramalı elektron mikroskobu

3. BULGULAR ve TARTIŞMALAR

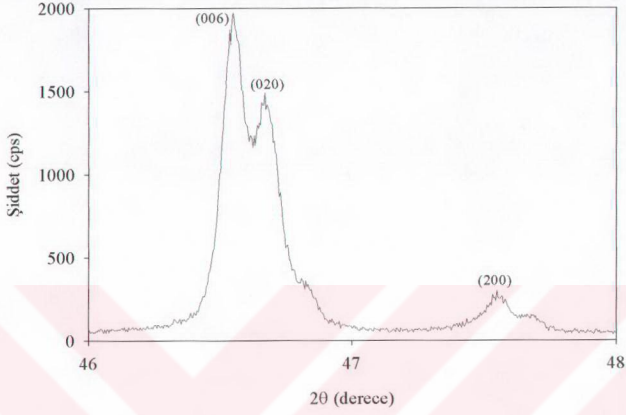
3.1. Demir Difüzyonunun $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ Süperiletkeninin Yapısal ve Elektriksel Özelliklerine Etkisi

3.1.1. Temiz Numunelerin Yapısal ve Elektriksel Özellikleri

Kathal tepkime yöntemiyle hazırlanan katkılanmamış YBaCuO süperiletken numunesinin x-ışınları kırınım desenleri, $3^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ aralığı için Şekil 24'te ve $46^\circ \leq 2\theta \leq 48^\circ$ aralığı için Şekil 25'te gösterildi. Bu desende görülen pikler YBaCuO süperiletkeninin ortorombik yapısına uygundur ve örgü parametreleri olarak $a=3,822 \text{ \AA}$, $b=3,888 \text{ \AA}$, $c=11,699 \text{ \AA}$ değerleri hesaplandı.

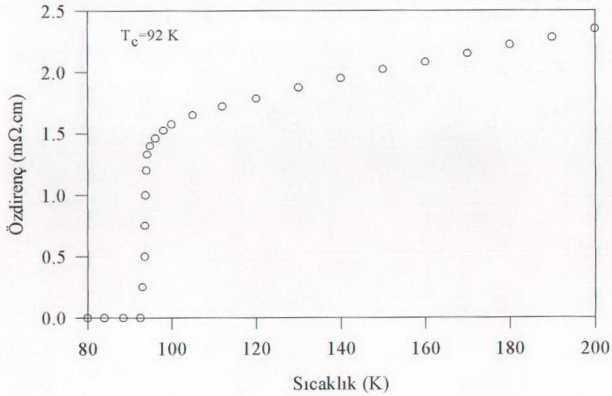


Şekil 24. Temiz YBaCuO numunesinin $3^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ aralığı için x-ışınları kırınım deseni



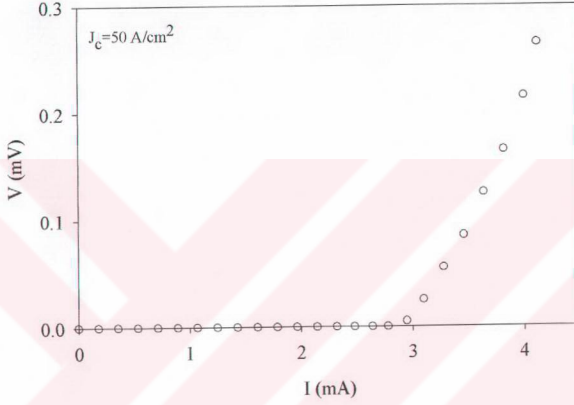
Şekil 25. Temiz YBaCuO numunesinin $46^\circ \leq 2\theta \leq 48^\circ$ aralığı için x-ışınları kırınım deseni

YBaCuO süperiletken numunesinin özdirencinin sıcaklıkla değişimi Şekil 26'da gösterilmektedir. Bu numunenin kritik sıcaklığı 92 K'dir.



Şekil 26. YBaCuO süperiletken numunesinin özdirencinin sıcaklıkla değişimi

Temiz numunenin kritik akım yoğunluğu ise 50 A/cm^2 olarak gözlemlendi (Şekil 27). Bu sonuçlar daha önce bu konuda yapılan çalışmalar ile iyi bir uyum içindedir (Kikuchi et al., 1987; Murakami, 1992).

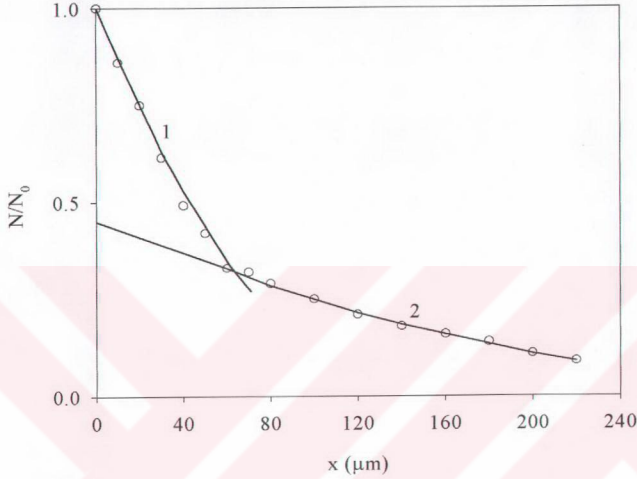


Şekil 27. Temiz numunenin kritik akım yoğunluğu

3.1.2. Demirin $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ Süperiletkeninde Difüzyonu

Demirin YBaCuO 'da difüzyonu $615, 700, 810, 880^\circ\text{C}$ 'de enerji ayırmalı x-ışınları floresans yöntemiyle (EDXRF) incelendi. Şekil 28, demir difüzyonuna maruz bırakılan numunede, demir konsantrasyonunun yüzeyden itibaren uzaklığın fonksiyonu olarak değişimini (880°C 'de 19 saat) göstermektedir. 1 ve 2 nolu eğriler, yarı-sonlu bir katı içinde sabit bir kaynaktan itibaren safsızlık difüzyonunun hesaplanmış konsantrasyon profilini temsil etmektedir (Abdullaev and Dzharfarov, 1987):

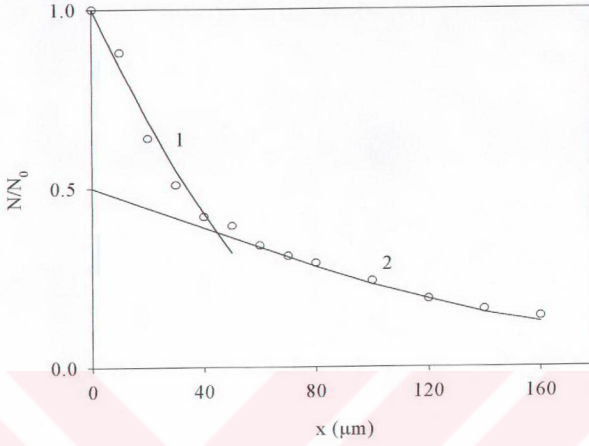
$$N(x, t) = N_0 \left(1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (6)$$



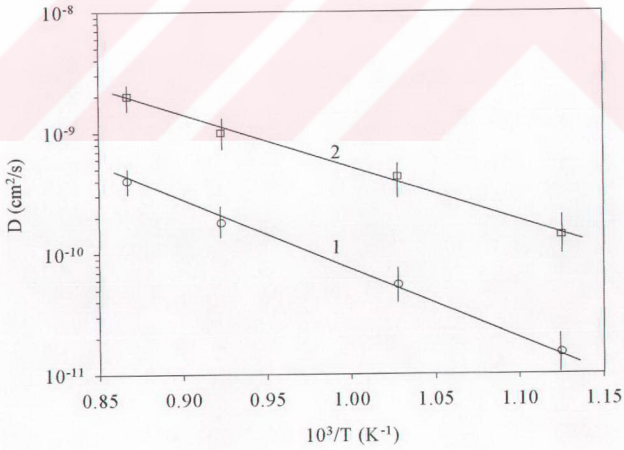
Şekil 28. Demirin YBaCuO numunesinde yüzeyden itibaren konsantrasyon dağılımı (880°C, 19 saat)

Burada, $N_0=N(0,t)$ numunenin yüzeyindeki sabit konsantrasyon, $N(x,t)$ ise x derinliğindeki safsızlık konsantrasyonudur. Şekil 28'deki deneysel veriler teorik iki konsantrasyon dağılımlarıyla yeter derecede uyumaktadır: numunenin yüzeyine yakın bölgeler için 1 eğrisi ($x=0-70 \mu\text{m}$) ve numunenin iç bölgeleri için 2 eğrisi ($x=70-220 \mu\text{m}$). Bu bölgeler için difüzyon katsayıları sırasıyla $D_1=4 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ ve $D_2=2 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ olarak bulundu. Bu iki farklı bölgeyi karakter, diğer difüzyon sıcaklıkları için de gözlemlendi. Şekil 29, demirin, YBaCuO numunesinde 810°C'deki konsantrasyon dağılımını göstermektedir. Demirin yüzey konsantrasyonu 615-880°C sıcaklık aralığında $4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 'ten $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 'e kadar değişmektedir.

615-880°C sıcaklık aralığında demirin difüzyon katsayıları D_1 ve D_2 'nin, sıcaklık bağımlılıkları (Şekil 30) aşağıdaki bağıntılarla tanımlanmaktadır:



Şekil 29. Demirin YBaCuO numunesinde yüzeyden itibaren konsantrasyon dağılımı (810°C, 24 saat)



Şekil 30. YBaCuO'nun yüzeye yakın bölgesinde (1) ve iç bölgesinde (2) demirin difüzyon katsayısının sıcaklık bağımlılığı

$$D_1=1,5 \times 10^{-4} \exp[-(1,25 \pm 0,10)/kT] \quad (7)$$

$$D_2=1,8 \times 10^{-5} \exp[-(0,90 \pm 0,10)/kT] . \quad (8)$$

Şekil 30'da her noktadaki düşey çizgiler hata çubuklarıdır. Katılardaki katkı konsantrasyonu ve difüzyon girme derinliğinin, sıcaklık düştükçe azaldığı (belli bir difüzyon süresinde) bilinmektedir. Yapılan bu çalışmada, numunedeki katkı konsantrasyonunun tayinindeki hata dolayısıyla, katkının difüzyon katsayısındaki hata, 880°C'den 615°C'ye kadar difüzyon sıcaklığının azalmasıyla %30'dan %50'ye kadar artmaktadır.

YBaCuO polikristal seramik süperiletkenlerde, katkı difüzyonu eşzamanlı olarak tane sınırlarında ve tane içinde vuku bulmaktadır (Dzhafarov et al., 1995; Gafarov et al., 1990). Bundan dolayı hızlı demir difüzyonu (D_2) tane sınırlarına, gözeneklere ve diğer kusurlara olan taşınmayla ilgili olabilir. YBaCuO'de demirin yavaş difüzyonu (D_1) ise tane içi taşınmayla oluşturulabilir.

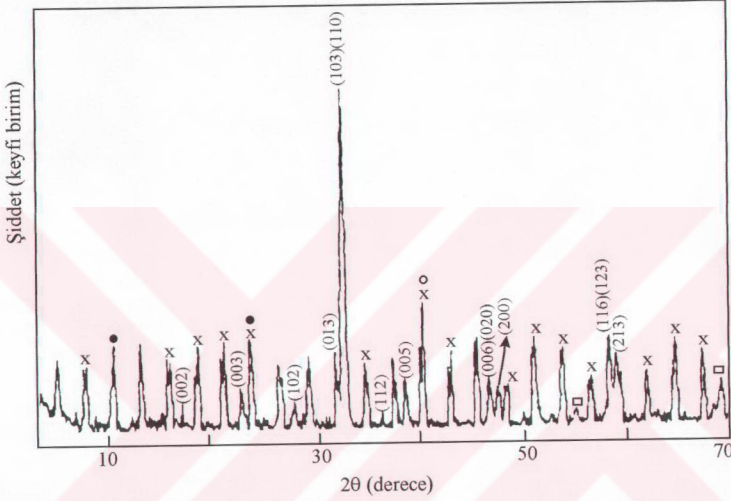
Böylece, demirin YBaCuO süperiletken numunesinde gerçekleşen difüzyonu, iki difüzyon katsayısı D_1 (aktivasyon enerjisi 1,25 eV) ve D_2 (aktivasyon enerjisi 0,90 eV) ile ifade edilebilir; bu iki çeşit difüzyon, sırasıyla demir atomların tane içlerine ve tane aralarına doğru hareketleriyle açıklanabilir.

3.1.3. Soğutma Hızlarının Demir Katkılanmış YBa₂Cu₃O₇ Süperiletken Numunesinin Yapısal Özelliklerine Etkisi

Demir katkılanmış YBaCuO numunesinde soğutma hızının bu numunenin kristal yapısı ve mikroyapısı üzerine etkisi incelendi. Bunun için ince bir demir tabakası, YBaCuO tabletinin bir yüzüne buharlaştırıldı ve 700-900°C sıcaklık aralığında hava ortamında demirin difüzyonu gerçekleştirildi. Sabit sıcaklıkta numunenin difüzyon tavlamasından sonra, tabletlerin bazıları 5°C/dak. hızla soğutuldu (yavaş soğutulmuş numune), diğer tabletler ise yaklaşık olarak 1000°C/dak. hızla ani olarak soğutuldu (hızlı soğutulmuş numune). Bir numunenin her iki yüzeyinden (demir katkılanmış yüzey ve

katkılanmamış yüzey) ard arda ince film tabakaları çıkarılarak her defasında x-ışınları kırınım deseni ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ölçümleri gerçekleştirildi.

Şekil 31, 860°C'de 24 saat difüzyon tavlamasına uğratıldıktan sonra hızlı soğutulan numunenin demirli yüzeyinden 50 µm'lik bir film tabakasının çıkarılmış olması sonucunda elde edilen x-ışınları kırınım desenini göstermektedir.



Şekil 31. Demir katkılanmış YBaCuO (hızlı soğutulmuş) için x-ışınları kırınım deseni. (x) Fe_2O_3 , (•) Fe_3O_4 , (o) FeO ve (□) BaO

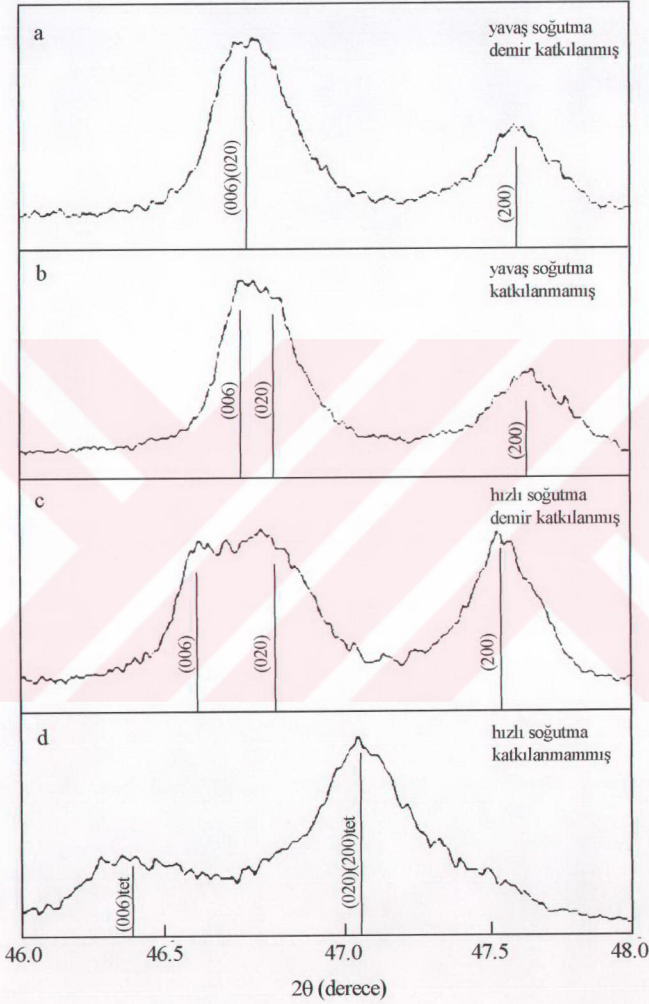
Bu kırınım deseninin esas özelliği, YBaCuO ortorombik simetrisinin sebep olduğu piklerin ve diğer pik serilerinin de gözlenmesidir. Kıyaslama için, aynı ısıl şartlarda tavllanmış (hızlı ve yavaş soğutma hızlarında 24 saat 860°C'de) saf demir tabletlerinin x-ışınları kırınım ölçümleri göstermiştir ki Şekil 31'deki ilave piklerin çoğu esasen demir oksitlerin $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ piklerinden kaynaklanmaktadır ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ kübik, $a=8,351 \text{ \AA}$; $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ tetragonal, $a=8,338 \text{ \AA}$ ve $c=25,010 \text{ \AA}$; $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ rombohedral, $a=5,423 \text{ \AA}$ ve $\alpha=55^\circ 47'$; FeO kübik, $a=4,305 \text{ \AA}$; Fe_3O_4 kübik, $a=8,797 \text{ \AA}$). Bunun yanında BaO pikleri de gözlenmiştir. Birkaç pik de indislenemmiştir. Demir oksit piklerinin şiddetleri, numunelerden tabakaların ard arda çıkarılmasıyla azalmaktadır ve yaklaşık 200 µm

kalınlık numuneden çıkarıldıktan sonra kaybolmaktadır. Benzer x-ışınları kırınım desenleri, yavaş soğutmaya maruz bırakılmış YBaCuO numunesinin demir katkılanmış yüzeyinde de elde edildi.

Şekil 31'e benzer x-ışınları kırınım deseni, yeniden üretilen demir katkılanmış numunelerde de gözlemlendi. Bir numunede demir oksit piklerinin gözlenmesi, büyük oksijen çekiciliğine (afinitesine) sahip olan demirin difüzyonunda alışımlı bir olaydır. 600-800°C gibi yüksek sıcaklıklarda, numuneye yapılan demir difüzyonunda, gözenerlerde ve tane içlerinde demir oksit fazlarının oluşumu birlikte gerçekleşmektedir. Böylece demir oksit fazlarına ait pikler de, demir katkılanmış numunenin x-ışınları kırınım desenlerinde ortaya çıkmaktadır.

Şekil 32, hava ortamında 24 saat 860°C'de demir difüzyonuna maruz bırakılmış iki numunenin (yalnızca her iki numunenin de bir yüzü demir difüzyonuna maruz bırakılmış) x-ışınları kırınım desenlerinin, (006), (020) ve (200) piklerinin bulunduğu bölgeleri (2 θ =46-48°) göstermektedir. Şekil 32a ve 32b yavaş soğutmaya, Şekil 32c ve 32d hızlı soğutmaya karşılık gelmektedir. Yaklaşık 50 μ m kalınlığında bir tabaka difüzyondan sonra numunenin her iki yüzeyinden de çıkarıldı. Yavaş soğutulmuş numunenin her iki yüzeyinin de (demir katkılanmış ve katkılanmamış) kristal yapısı Çizelge 4'te verilen örgü parametrelerine sahip ortorombik simetride kaldı (Şekil 32a ve Şekil 32b). Bu numunenin demir katkılanmış yüzeyinin kristal yapısı, (020) ve (200) piklerinin maksimum ayrımı $b-a=0,0672$ Å olmak üzere ortorombiktir (Şekil 32a ve Çizelge 4). Yavaş soğutulmuş numunenin katkılanmamış yüzeyi için (020) ve (200) piklerinin ayrımı ise $b-a=0,0608$ Å olup, demir difüzyonu yapılmış yüzeyinkinden biraz daha azdır (Şekil 32b ve Çizelge 4).

Hızlı soğutulmuş numunenin demir katkılanmış yüzeyinde (Şekil 32c) ortorombik yapı korundu. Fakat (020) ve (200) pikleri arasındaki ortorombik ayırım, yavaş soğutulmuş numuneye kıyaslandığında küçüldü ($b-a=0,0548$ Å). Bu durum ve (200) pikinin şiddetinin büyümesi, YBaCuO numunesinin demir katkılanmış yüzeyinde tetragonal fazın varlığıyla ilişkili olabilir. Hızlı soğutulmuş numunenin katkılanmamış yüzeyinin kristal yapısı ise tetragonal faza dönüştü (Şekil 32d ve Çizelge 4). Böylece hızlı soğutmalı demir difüzyonu, katkılanmış yüzeyde ortorombik yapıyı korumaya özen gösterir.



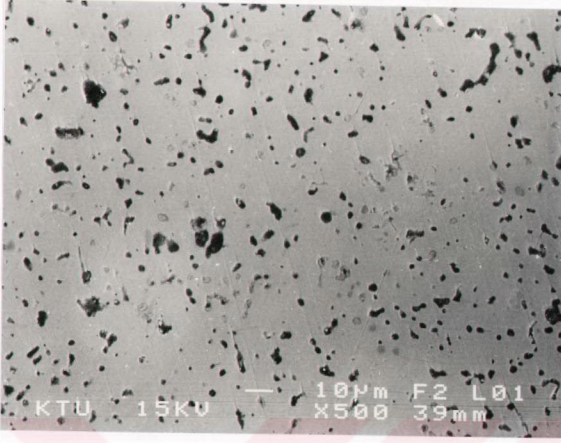
Şekil 32. Yavaş soğutulmuş (a, b) ve hızlı soğutulmuş (c, d) YBaCuO için x-ışınları kırınım desenleri (a ve c demir katkılanmış yüzeyleri, b ve d katkılanmamış yüzeyleri göstermektedir)

Çizelge 4. Hızlı ve yavaş soğutmayla bir yüzeyi demir difüzyonuna maruz bırakılmış (24 saat 860°C'de) YBaCuO numunesinin örgü parametreleri

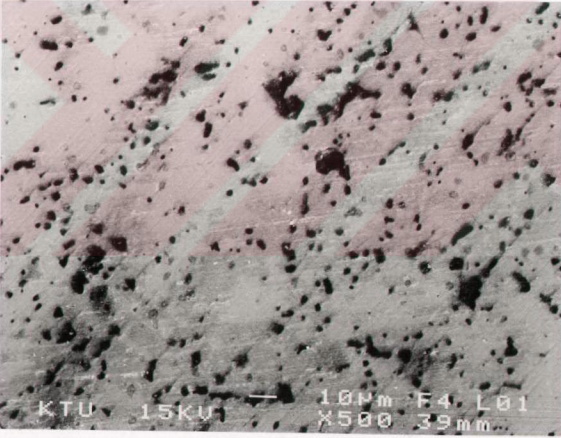
Soğutma şartları	Numune yüzeyi	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$b-a$ (Å)
yavaş soğutma	demir katkılanmış	3,8164	3,8836	11,6508	0,0672
yavaş soğutma	katkılanmamış	3,8152	3,8760	11,6556	0,0608
hızlı soğutma	demir katkılanmış	3,8210	3,8758	11,6934	0,0548
hızlı soğutma	katkılanmamış	3,8562		11,7426	

3.1.4. Demir ile katkılanmış YBa₂Cu₃O₇ Süperiletken Numunesinin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Yöntemiyle İncelenmesi

Şekil 33, hızlı soğutmayla 24 saat 860°C'de demir difüzyonuna maruz bırakılan (yalnızca numunenin bir yüzeyi) YBaCuO süperiletken numunesinin (a) demir difüzyonu yapılmış yüzeyinden ve (b) aynı numunenin arka (temiz) yüzeyinden alınan taramalı elektron mikrofotografı (SEM) görülmektedir. Difüzyondan sonra numunenin her iki yüzeyinden de yaklaşık 10 µm kalınlığında film çıkarıldı. Numunenin arka yüzeyinden alınan mikrofotografı (Şekil 33b), numunenin gözenekli bir yapıda olduğu görülmektedir. Bu gözeneklerde, yalıtkan faz olan BaCuO₂ bulunmaktadır. Bu faz çok yumuşak olduğundan, parlatma sırasında bulunduğu bölgelerden kopararak gözenekler oluşmuştur. Şekil 33a'da demir difüzyonu yapılmış numune, daha az ve daha küçük hacimli gözeneklere sahiptir. Buradan, demir atomlarının çoğunlukla gözeneklere difüz ettiği sonucu çıkarılabilir. Gözeneklerin az olması sonucu numunenin kütleli yoğunluğunun artmasından dolayı, süperiletken fazların temasının daha iyi olduğu düşünülmektedir. Bilindiği gibi, taneler arası temasın iyi olması, numunenin kritik akım yoğunluğunun yükselmesine neden olur. Fakat, numuneye demir difüzyon edildiği için, kritik akım yoğunluğu bir miktar düşmüştür. Literatürde, demirin YBaCuO numunesine katkılanmasının veya difüzyonunun süperiletken özellikler üzerinde iyi bir etki yapmadığı bilinmektedir.



(a)

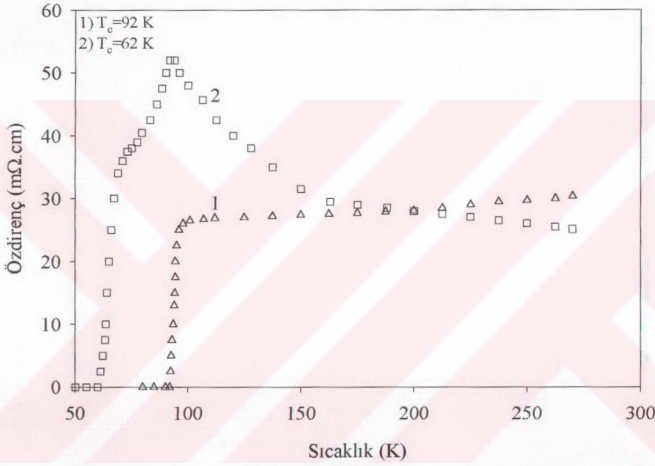


(b)

Şekil 33. Demir difüzyonu yapılmış (860°C, 24 saat,) YBaCuO numunesinin (a) demir katkılanmış ve (b) katkılanmamış yüzeyinin taramalı elektron mikroskobu (SEM) mikrofotoğrafları ($\times 500$)

3.1.5. Demir Difüzyonunun $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ Süperiletken Numunesinin Kritik Sıcaklığına ve Kritik Akım Yoğunluğuna Etkisi

Özdirenç-sıcaklık ölçümleri yaklaşık 0,4 ve 0,5 mm kalınlığında plaka biçimindeki bir numunenin yüzeyinde gerçekleştirildi (Şekil 34). Difüzyon sıcaklığı, difüzyon zamanı ve difüzyon uzunluğu sırasıyla $T=860^\circ\text{C}$, $t=96$ saat ve $L_d=0,5$ mm'dir.

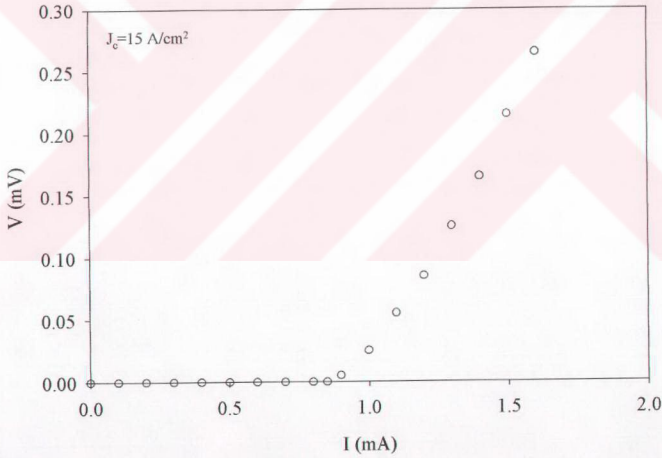


Şekil 34. Demir difüzyonuna maruz bırakılmış yavaş soğutulmuş (1, özdirenç $\times 10$) ve hızlı soğutulmuş (2) numunenin sıcaklık fonksiyonu olarak özdirenç değişimi

Şekil 34, demir katkılanmış numunenin ($T=860^\circ\text{C}$, $t=96$ saat) sıcaklığın fonksiyonu olarak özdirençindeki değişmeyi göstermektedir. 1 eğrisi yavaş soğutulmuş ve 2 eğrisi hızlı soğutulmuş numuneye karşılık gelmektedir. Demir katkılanarak yavaş soğutulmuş numune için özdirenç sıcaklık bağımlılığı, $T_c=92$ K ($\rho=0$) geçiş sıcaklığıyla, 100 K sıcaklıktan sonra metalik bir karakter sergilemektedir. Hızlı soğutulmuş numune için özdirenç-sıcaklık eğrisi, normal durumda yarıiletken bir davranış gösterir; 95-270 K

sıcaklık bölgesinde sıcaklığın azalmasıyla özdirenç artar. Bu, bakırın yerine demirin yerleşmesi durumunda elektronların yerelleşmesi sonucu olabilir (Zhang et al., 1990). Hızlı soğutulmuş numunenin kritik sıcaklığı $T_c=62$ K'dir ($\rho=0$). Üstelik bu numune, ortorombik ve tetragonal fazların karışımından kaynaklanan ve yaklaşık $T=71$ K'de (Şekil 34, eğri 2) görölen bir basamak karakterine de sahiptir. Böylece, yavaş soğutulmuş demir difüzyonlu numunenin kritik sıcaklık değeriinde önemli bir değışikliğin olmadığı göröülür.

Yavaş soğutma altında demir difüzyonuna maruz bırakılan numunenin kritik akım yoğunluğu 50 A/cm²'den 15 A/cm²'ye azalmıştır (Şekil 35). Kritik akım yoğunluğundaki bu azalma, numunenin gözeneklerine ve tane sınırlarına yerleşen demir oksitlerin varlığından dolayıdır.



Şekil 35. Yavaş soğutma altında demir difüzyonuna maruz bırakılan YBaCuO numunesinin kritik akım yoğunluğu

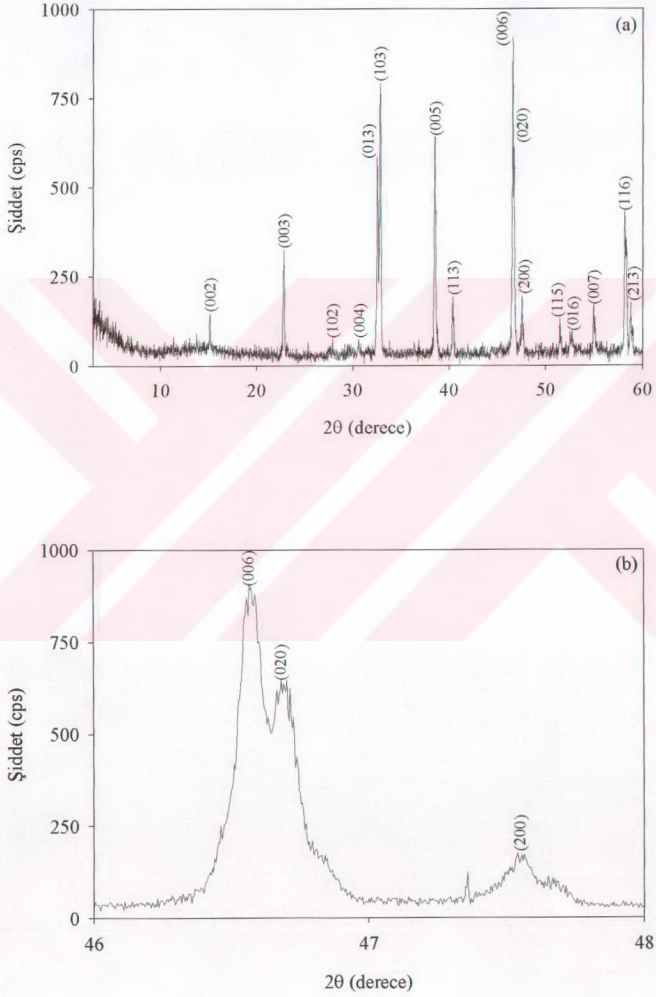
3.2. Kobalt Difüzyonunun $YBa_2Cu_3O_7$ Süperiletkeninin Yapısal ve Elektriksel Özelliklerine Etkisi

Bu bölümde, kobaltın 800°C 'de 8 saat $YBaCuO$ süperiletkenine difüzyonunun, süperiletkenin kristal yapısına, yüzey morfolojisine, kritik sıcaklık ve kritik akım yoğunluğuna etkileri incelendi. Bundan başka kobaltın, elektrik alanında difüzyonu da ölçüldü ve ilk defa kobaltın elektrik yükü hakkında bilgi edinildi.

3.2.1. Katkılanmamış Numunenin Yapısal ve Elektriksel Karakteristikleri

Öncelikle temiz numunelerin (kobalt difüz edilmemiş) örgü yapısı, yüzey morfolojisi, kritik sıcaklık ve kritik akım yoğunluğu incelendi. Temiz numunelerin $2\theta=3-60^\circ$ aralığındaki x-ışınları kırınım desenleri ve daha düşük tarama hızıyla (yani daha büyük ayırma gücüyle) $2\theta=46-48^\circ$ bölgesinin x-ışınları kırınım desenleri sırasıyla Şekil 36a ve 36b'de gösterilmektedir. Şekil 36b'de görülen üç pik ((006), (020) ve (200)) $YBaCuO$ süperiletkenin ortorombik kristal yapısını karakterize eder. Temiz numunenin x-ışınları kırınım deseninde (Şekil 36a) sadece $YBaCuO$ ortorombik kristal yapısına ait pikler görüldü. Şekil 36b'deki karakteristik piklerden hesaplanan örgü parametreleri $a=3,822 \text{ \AA}$, $b=3,887 \text{ \AA}$ ve $c=11,693 \text{ \AA}$ 'dur. Bu değerler kullanılarak hesaplanan ortorombik biçim bozulması $\Delta = \frac{2(b-a)}{(b+a)} = 0.017$ olarak hesaplandı. Bu pik profili kesim 3.1.1'de anlatılan temiz numuneye ait pik profili ile iyi bir uyum içindedir.

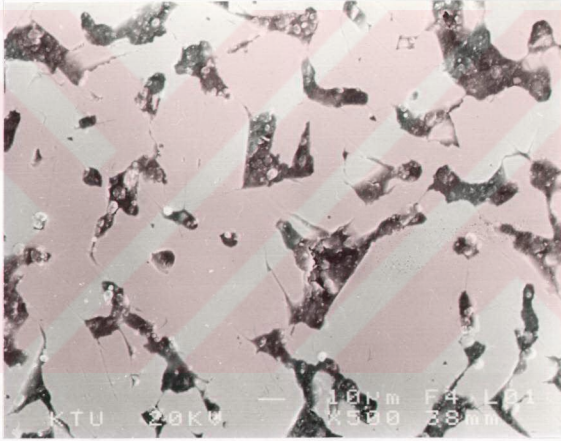
Bu numunelerin yüzey morfolojisi ve yüzey kompozisyonu taramalı elektron mikroskobu (SEM) yöntemiyle araştırıldı. Şekil 37'de temiz numunenin yüzeyinin taramalı elektron mikroskobu yöntemiyle elde edilmiş mikrofotografı ($\times 500$) verilmiştir. Bu mikrofotografın incelenmesinden yüzey yapısında tanelerin sıklığı (beyaz bölgeler) ve aynı zamanda ortalama tane büyüklüğünün ise $40-50 \mu\text{m}$ civarında olduğu gözlemlendi. Yoğunluk ölçümleri de göstermiştir ki elde edilmiş temiz numunelerin



Şekil 36. Temiz YBaCuO numunesinin (a) $3^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ aralığı için ve (b) $46^\circ \leq 2\theta \leq 48^\circ$ aralığı için x-ışınları kırınım deseni

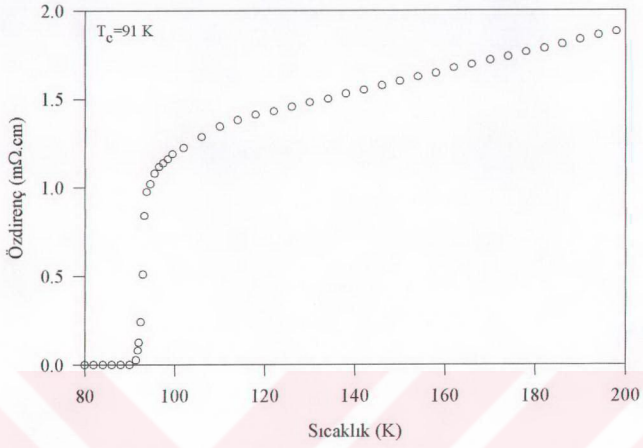
yoğunluğu yaklaşık $5,35-5,45 \text{ gr/cm}^3$ 'tür. Yani bu numunelerin gözeneklikleri %10-15 civarındadır.

Temiz numunenin özdirencinin sıcaklıkla değişimi Şekil 38'de verilmektedir. Kritik sıcaklık 91 K 'dir ve bu geçiş sıcaklığının etrafında özdirencin sıcaklıkla değişimi oldukça keskindir ($\Delta T \approx 2,5-3 \text{ K}$). Bu dar sıcaklık geçiş bölgesi, temiz numunenin iyi süperiletkenlik özelliğini karakterize eder. Oda sıcaklığından geçiş bölgesine kadar olan aralıkta ($300-100 \text{ K}$) numunenin özdirenci sıcaklıkla lineer olarak küçülür. Bu da numunenin bu bölgede metalik bir davranış gösterdiğini ifade eder.

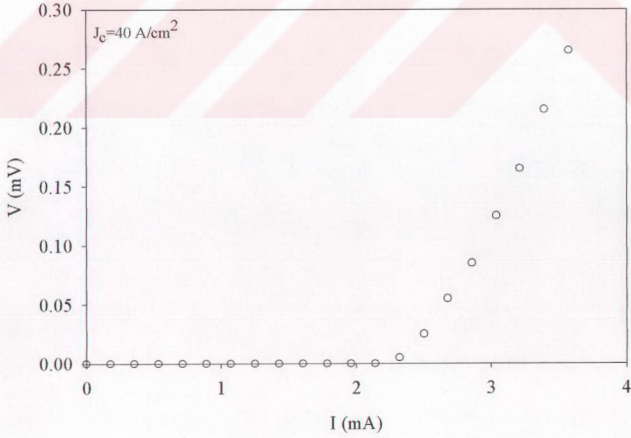


Şekil 37. Temiz YBaCuO numunesinin yüzeyinin taramalı elektron mikroskobu (SEM) mikrofotografı

Şekil 39'da, sıvı azot sıcaklığında ($T=77 \text{ K}$) temiz numunenin akım-gerilim karakteristiği verilmektedir. Bu numunenin kritik akım yoğunluğu $J_c=40 \text{ A/cm}^2$ 'dir. İncelenen diğer temiz numunelerde de kritik akım yoğunluğu $30-40 \text{ A/cm}^2$ arasında değişmektedir. Bu değerler demir difüzyonu için hazırlanan numunelerin kritik akım yoğunluğu ($J_c=40-50 \text{ A/cm}^2$) ile iyi bir uyum içindedir.



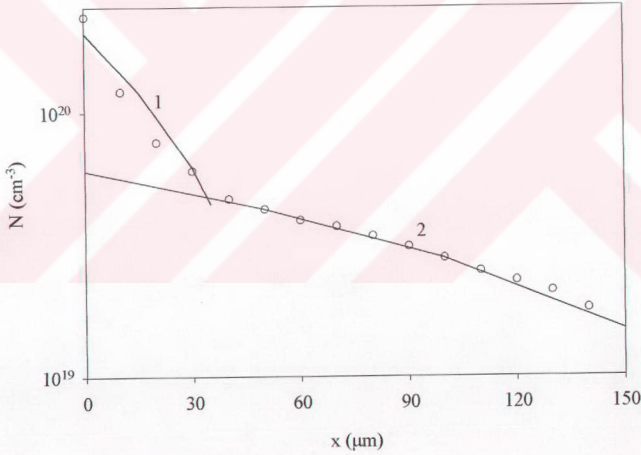
Şekil 38. Temiz YBaCuO süperiletken numunesinin özdirençinin sıcaklıkla değişimi



Şekil 39. Temiz numunenin kritik akım yoğunluğu

3.2.2. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ Süperiletkeninde Kobalt Atomlarının Difüzyon Dağılımı

Numunenin yüzeyine buharlaştırma yöntemiyle çökertilmiş kobaltın YBaCuO süperiletkenine difüzyonu, 800°C 'de 8 saat süreyle gerçekleştirildi. Numunedeki kobalt katkısının x-ışınları floresans yöntemiyle ölçülmüş konsantrasyon dağılımı Şekil 40'ta verilmektedir. Şekil 40'tan, kobaltın numunede yaklaşık $150\ \mu\text{m}$ derinliğe kadar difüz ettiği ve yüzey konsantrasyonunun $2 \times 10^{20}\ \text{cm}^{-3}$ olduğu görülmektedir. Bundan başka, kobaltın konsantrasyon dağılımı numunede iki bölgede oluşur: (i) yüzeye yakın bölge ($x \approx 0-30\ \mu\text{m}$) ve (ii) iç bölge ($x \approx 30-150\ \mu\text{m}$). Dış bölgede kobalt konsantrasyonunun kalınlıkla keskin ve iç bölgede ise daha yavaş (düzgün olarak) olan dağılımı görülmektedir. Kobaltın difüzyonuyla ilgili deneylerde yarı-sonlu bir katı içinde sabit bir



Şekil 40. Kobalt konsantrasyonunun YBaCuO süperiletken numunesinde dağılımı ($T=800^\circ\text{C}$, $t=8$ saat, $D_1=1,5 \times 10^{-10}\ \text{cm}^2/\text{s}$, $D_2=3,2 \times 10^{-9}\ \text{cm}^2/\text{s}$)

kaynaktan olan difüzyon şartları oluşmuştur. Bu şartlar için kobalt katkısının numunede konsantrasyon dağılımı

$$N(x,t)=N_0 \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \quad (9)$$

bağıntısıyla ifade edilir. Şekil 40'ta bu formülle teorik olarak hesaplanmış kobaltın konsantrasyon dağılımı, numunenin yüzeye yakın bölgesinde ve iç bölgesinde sürekli çizgilerle gösterilmektedir. Bu iki bölgede kobaltın teorik konsantrasyon eğrileri deneysel olarak bulunmuş noktalarla uyum içindedir. Bu hesaplamalardan kobaltın YBaCuO numunesinde 800°C sıcaklıkta difüzyon katsayısı birinci ve ikinci bölgelerde sırasıyla $D_1=1,5 \times 10^{-10}$ cm²/s ve $D_2=3,2 \times 10^{-9}$ cm²/s olarak elde edilmiştir. Kobaltın, YBaCuO süperiletken numunesinde iki farklı difüzyon katsayısı ile yayılması, demirin YBaCuO süperiletken numunesindeki difüzyonu gibi, iki mekanizmayla izah edilebilir. Numunenin yüzeye yakın bölgesinde kobaltın yavaş difüzyonu ($D_1=1,5 \times 10^{-10}$ cm²/s) kobaltın tane içine girmesiyle, iç bölgelerde ise kobaltın hızlı difüzyonu ($D_2=3,2 \times 10^{-9}$ cm²/s) kobaltın yapıdaki gözenekler yardımıyla taneler arası hareketi şeklinde açıklanabilir (Dzhafarov, 1996).

3.2.3. Kobalt Difüzyonunun YBa₂Cu₃O₇ Süperiletkeninin Yapısal Özelliklerine Etkisi (XRD, SEM)

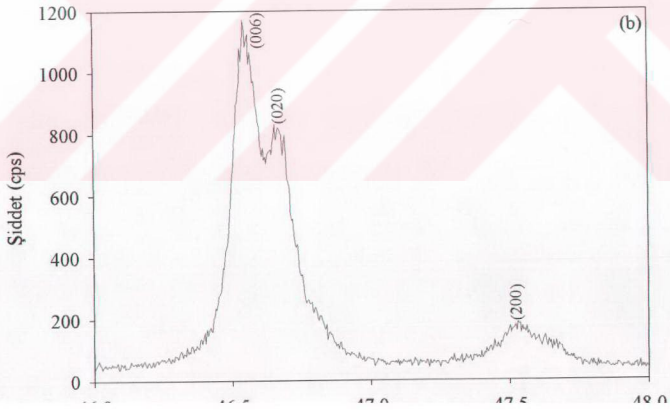
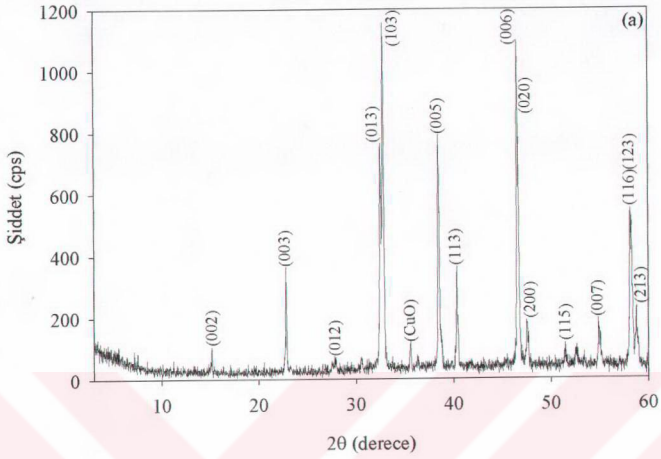
Öncelikle x-ışınları kırınım deseninin sonuçları aşağıda verilmektedir. X-ışınları kırınımı ölçümlerinde, kobaltın numunenin bir yüzeyine difüzyonundan sonra (800°C'de 8 saat), ölçümler hem kobalt katkılanmış ve hem de kobalt katkılanmamış yüzeyde yapıldı. Bundan başka kobalt konsantrasyonunun dağılımının YBaCuO süperiletken numunelerinin kristal yapısına etkisini incelemek için, kobalt katkılanmış yüzeyden ince filmler alındı ve her defasında x-ışınları kırınım desenleri ölçüldü. Şekil 41a ve 41b'de

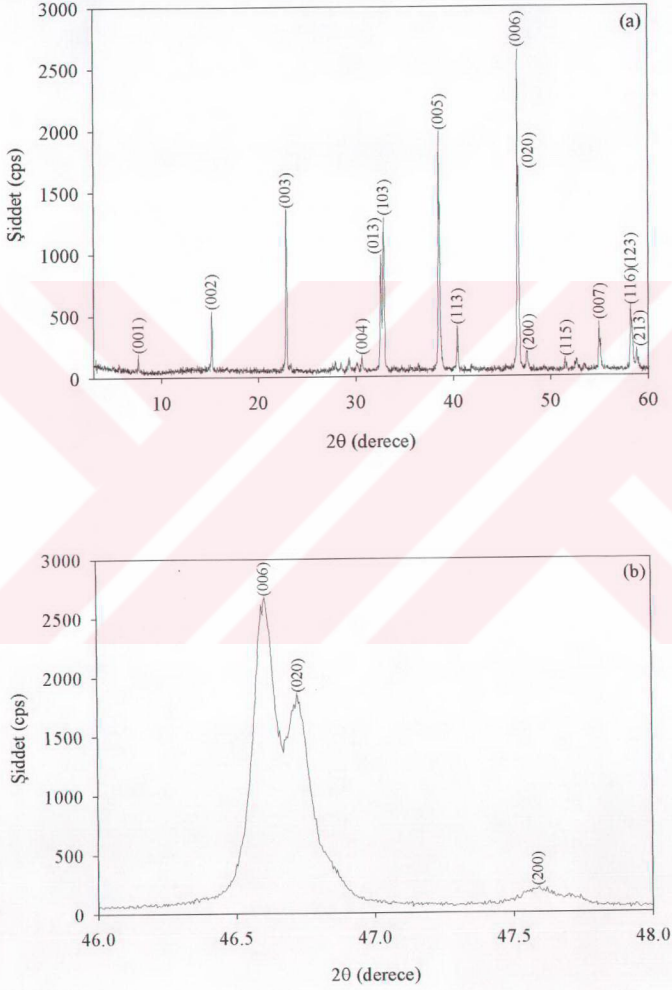
numunenin kobalt difüzyonu yapılmış yüzeyinde ölçülmüş x-ışınları kırınım deseni verilmektedir. Şekil 41a'daki pikler YBaCuO süperiletken numunesinin ortorombik kristal yapısına uyar. Şekil 41b'de, ortorombik fazı karakterize eden (006), (020) ve (200) piklerinden hesaplanan örgü parametreleri $a=3,824 \text{ \AA}$, $b=3,898 \text{ \AA}$, $c=11,698 \text{ \AA}$ olarak bulundu. Ortorombik biçim bozulmasının bir ölçüsü olan $\Delta = \frac{2(b-a)}{(b+a)} = 0.019$ değerinde bulundu. Böylece kobalt difüzyonunun ortorombik yapıyı teşvik ettiği söylenebilir. YBaCuO ortorombik fazın piklerinden başka x-ışınları kırınım deseninde $2\theta=35,580^\circ$ 'de ilave pik gözükmemektedir. Pik analizi (Search match) araştırmalarından bunun CuO pikine uyduğu görüldü.

Şekil 42a ve 42b'de aynı numunenin arka yüzeyinin (kobalt katkılanmamış) x-ışınları kırınım desenleri verilmektedir. Bu yüzeyin yapısı da ortorombiktir. Fakat bu yüzeyde ilave pikler görülmemektedir. Numunenin bu yüzeydeki örgü parametreleri $a=3,819 \text{ \AA}$, $b=3,884 \text{ \AA}$, $c=11,684 \text{ \AA}$ olarak bulundu ve bu parametrelerden yararlanarak hesaplanan $\Delta = 0.017$ değerinin temiz numune ile aynı olduğuna dikkat edilmelidir.

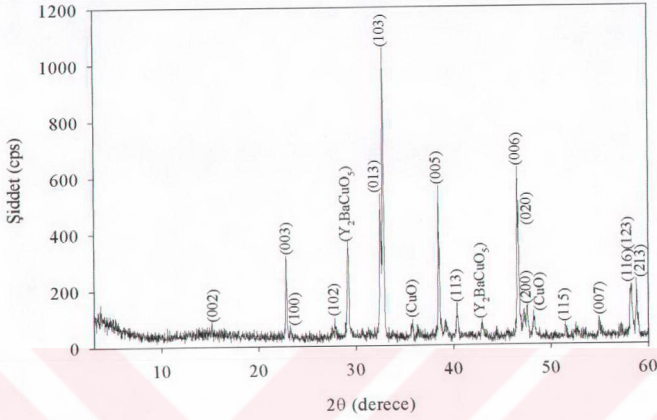
Şekil 43, 44, 45, 46, 47 ve 48'de numunelerin kobaltlı yüzeyinden ince filmler çıkarıldıktan sonraki ($\Delta x=25, 35, 55, 75, 115$ ve $135 \mu\text{m}$) x-ışınları kırınım desenleri verilmektedir. Bu desenlerin hepsi YBaCuO süperiletkeninin ortorombik kristal yapısına uymaktadır ve bunların bir kısmında CuO pikleri görülmektedir. Bu şekillerdeki x-ışınları kırınım desenlerinin kalınlıkla değişimindeki iki özellik Şekil 49 ve 50'de verilmektedir.

Şekil 49'da, x-ışınları kırınım desenlerinden (Şekil 42'den 48'e kadar) hesaplanan c parametresinin, yüzeyden itibaren x mesafesi ile küçüldüğü görülmektedir. Şekil 50'de ise (006) pikinin şiddetinin kobalt difüzyonu yapılmış numunede x ile değişimi gösterilmiştir. Bu şiddetin dağılımı da, c parametresi gibi x ile azalmaktadır. Bu şekillerdeki c parametresinin ve (006) pikinin şiddetinin x ile değişimi, kobaltın x-ışım floresans yöntemiyle ölçülen konsantrasyonun x ile değişimine benzemektedir (Şekil 40).

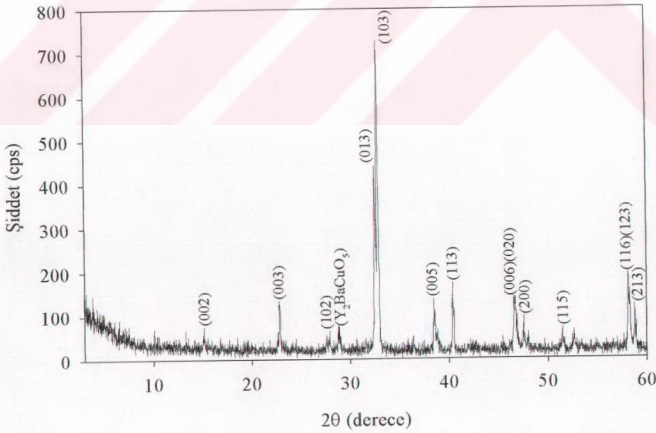




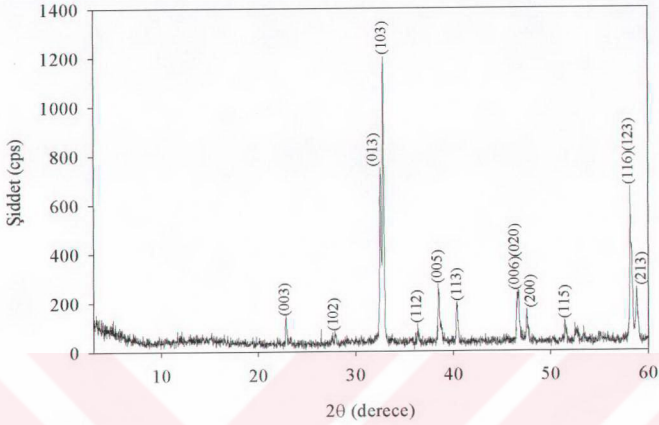
Şekil 42. Kobalt difüzyonu yapılmış (800°C , 8 saat) YBaCuO numunesinde kobalt katkılanmamış yüzün (a) $3^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ aralığı için ve (b) $46^\circ \leq 2\theta \leq 48^\circ$ aralığı için x-ışınları kırınım deseni



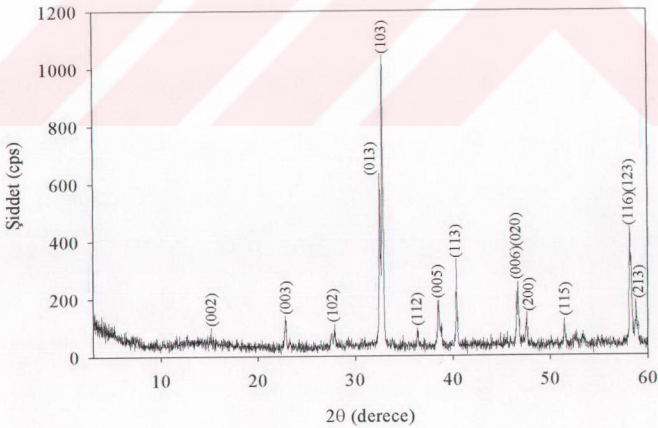
Şekil 43. Kobalt difüzyonu yapılmış (800°C, 8 saat) YBaCuO numunesinde kobalt katkılanmış yüzden 25 μm film çıkarıldıktan sonra $3^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ aralığı için x-ışınları kırınım deseni



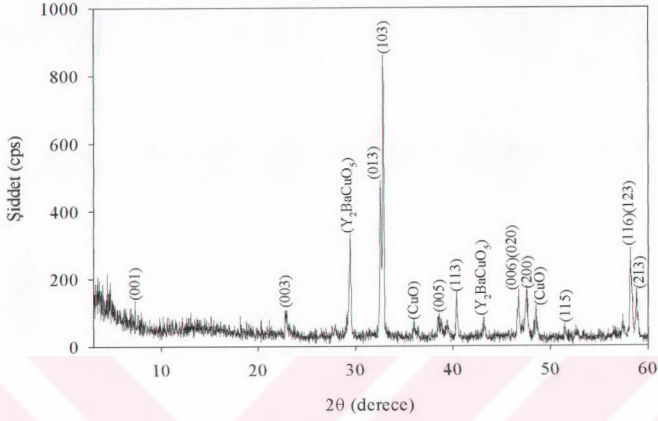
Şekil 44. Kobalt difüzyonu yapılmış (800°C, 8 saat) YBaCuO numunesinde kobalt katkılanmış yüzden 35 μm film çıkarıldıktan sonra $3^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ aralığı için x-ışınları kırınım deseni



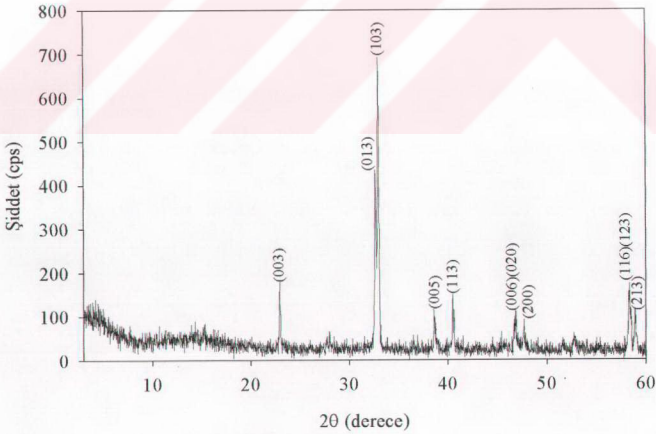
Şekil 45. Kobalt difüzyonu yapılmış (800°C, 8 saat) YBaCuO numunesinde kobalt katkılanmış yüzden 55 μm film çıkarıldıktan sonra $3^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ aralığı için x-ışınları kırınım deseni



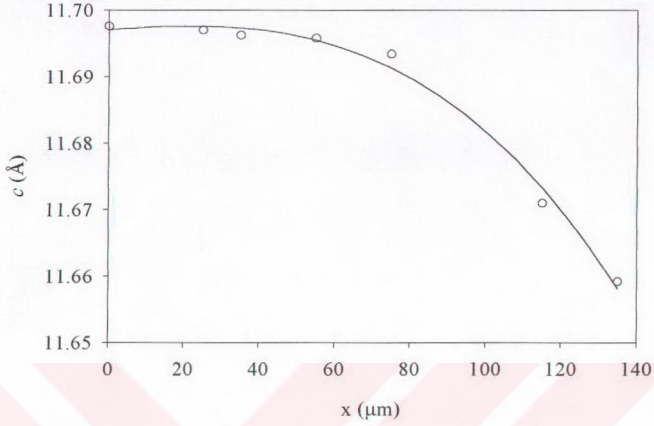
Şekil 46. Kobalt difüzyonu yapılmış (800°C, 8 saat) YBaCuO numunesinde kobalt katkılanmış yüzden 75 μm film çıkarıldıktan sonra $3^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ aralığı için x-ışınları kırınım deseni



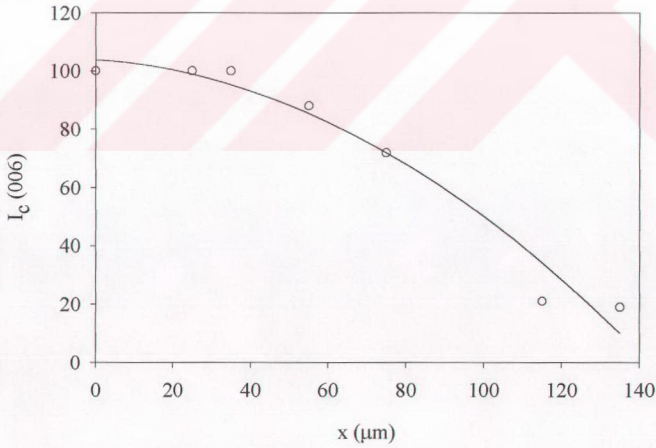
Şekil 47. Kobalt difüzyonu yapılmış (800°C, 8 saat) YBaCuO numunesinde kobalt katkılanmış yüzden 115 µm film çıkarıldıktan sonra $3^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ aralığı için x-ışınları kırınım deseni



Şekil 48. Kobalt difüzyonu yapılmış (800°C, 8 saat) YBaCuO numunesinde kobalt katkılanmış yüzden 135 µm film çıkarıldıktan sonra $3^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ aralığı için x-ışınları kırınım deseni



Şekil 49. Kobalt difüzyonu yapılmış (800°C, 8 saat) YBaCuO numunesinde c parametresinin yüzeyden itibaren olan x mesafesi ile değişimi



Şekil 50. Kobalt difüzyonu yapılmış (800°C, 8 saat) YBaCuO numunesinde (006) pikinin şiddetinin x koordinatı ile değişimi

Matris atomlarının yarıçapından farklı yarıçapa sahip safsızlık atomlarının bir kristale katılanması, safsızlık atomlarının yakınında deformasyona sebep olur (Dzhafarov et al., 1995). Örgüye giren yabancı atomlar nedeniyle numunenin örgü parametresinde değişiklikler meydana gelir. Böyle katkıların süperiletkenlerde homojen olmayan dağılımı, numunenin difüzyon bölgesinde homojen olmayan deformasyon dağılımına neden olur. Herhangi bir x noktasında bir kristalin deformasyonu ε ,

$$\varepsilon(x) = \frac{[c(x) - c_0]}{c_0} = \frac{\Delta c}{c_0} \quad (10)$$

olarak tanımlanır. Burada $c(x)$ ve c_0 sırasıyla numunenin deforme olmuş ve deforme olmamış bölgesinin örgü parametreleridir. Bu deformasyon, katkı ve matris atomlarının yarıçapına bağlıdır; aynı zamanda katkı atomlarının konsantrasyonu $N(x)$ 'e,

$$\varepsilon(x) = \beta N(x) \quad (11)$$

şeklinde bağlıdır. Burada β örgünün genleşme katsayısıdır. Bu katsayı,

$$\beta = \frac{1}{3} \left[1 - \left(\frac{r_i}{r_0} \right)^3 \right] N_i^{-1} \quad (12)$$

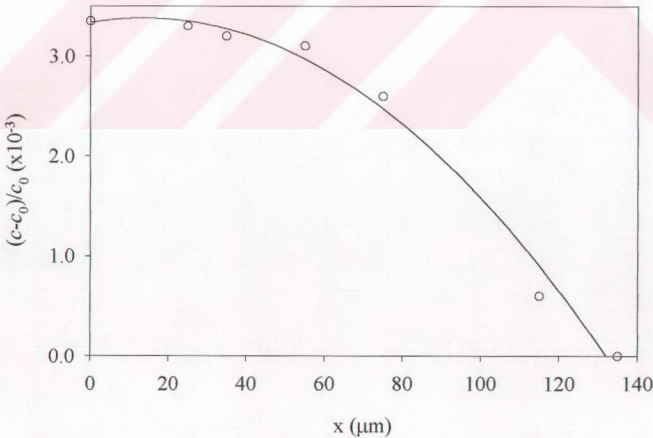
bağıntısıyla tayin edilir. Burada r_i ve r_0 sırasıyla katkı ve matris atomlarının yarıçapı, N_i ise matris atomlarının konsantrasyonudur ($N_i \approx 5 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$).

Katkı atomlarının homojen olmayan bölgesinde deformasyon dağılımının, katkı atomlarının konsantrasyon profiliyle tanımlanması Eşitlik (11) ve (12)'den görülmektedir. Bundan dolayı, numunede difüzyon katkısının konsantrasyon profili hakkındaki veriler,

YBaCuO numunesindeki deformasyon dağılımının yüzeyden itibaren x mesafesine göre ölçülmesi ile bulunabilir.

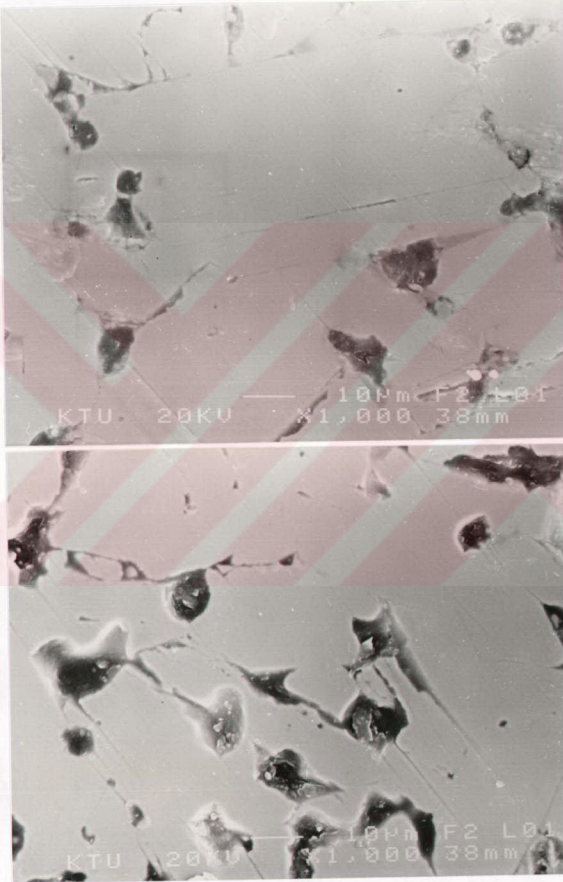
Co^{+3} iyonunun yarıçapının ($0,63 \text{ \AA}$), Cu^{+2} iyonunun yarıçapına ($0,72 \text{ \AA}$) yakınlığı nedeniyle Co atomu, YBaCuO süperiletkeninde zincirdeki Cu(1) konumlarına yerleşir (Tarascon et al., 1988). Co^{+3} katkısının Cu(1) konumuna yerleşmesi sonucu, (12) nolu denklemle hesaplanan genleşme katsayısı, $\beta=2,2 \times 10^{-24} \text{ cm}^3/\text{atom}$ olarak bulundu. Böylece numunenin yüzeyinden itibaren olan uzaklıkla deformasyon dağılımı ölçümleri, kobalt katkı atomunun konsantrasyon dağılımı ve dolayısıyla kobaltın difüzyon katsayısı hakkında bilgi verir.

YBaCuO süperiletken numunesinin kobalt difüzyonu yapılmış (800°C 'de 8 saat) bölgesinde, c örgü parametresinin ($\Delta c/c_0$), x ile değişimi Şekil 51'de verildi. Bu eğriden, (9) formülünü kullanarak hesaplanan kobaltın difüzyon katsayısı (800°C 'de 8 saat) yaklaşık $4 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ olarak bulundu. Bu ölçümlerden bulunan kobaltın 800°C 'deki difüzyon katsayısı, x-ışını floresans yöntemiyle hesaplanan difüzyon katsayısına yakındır ($D_2=3,2 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$).



Şekil 51. Kobalt difüzyonu yapılmış (800°C , 8 saat) YBaCuO numunesinde c örgü parametresinin ($\Delta c/c_0$) x ile değişimi

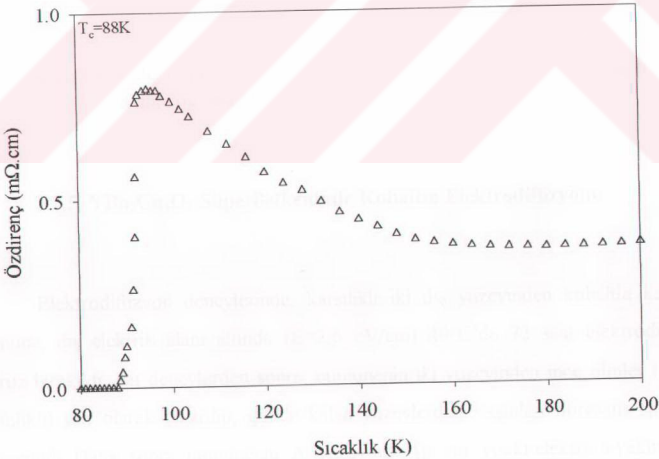
YBaCuO numunesinin difüzyon yöntemiyle kobaltla katkılanmış (800°C'de 8 saat) ve katkılanmamış (arka) yüzeylerinin taramalı elektron mikroskobu fotoğrafları sırasıyla Şekil 52a ve 52b'de gösterildi. Kobaltlı yüzeyin mikrofotograflarında tanelerin boyutlarının, kobaltsız yüzeye göre biraz büyüdüğü dikkat çekmektedir. Bu yüzeylerde yapılan elementel analiz sonucunda, kobalt difüzyon edilmiş yüzeyde gözenekler bölgesinde kobalt (%2 ağırlık yüzdesiyle) bulunmuştur.



Şekil 52. Kobalt difüzyonu yapılmış (800°C, 8 saat) YBaCuO numunesinin (a) katkılanmış (b) katkılanmamış (arka) yüzeyinin taramalı elektron mikrofotografları

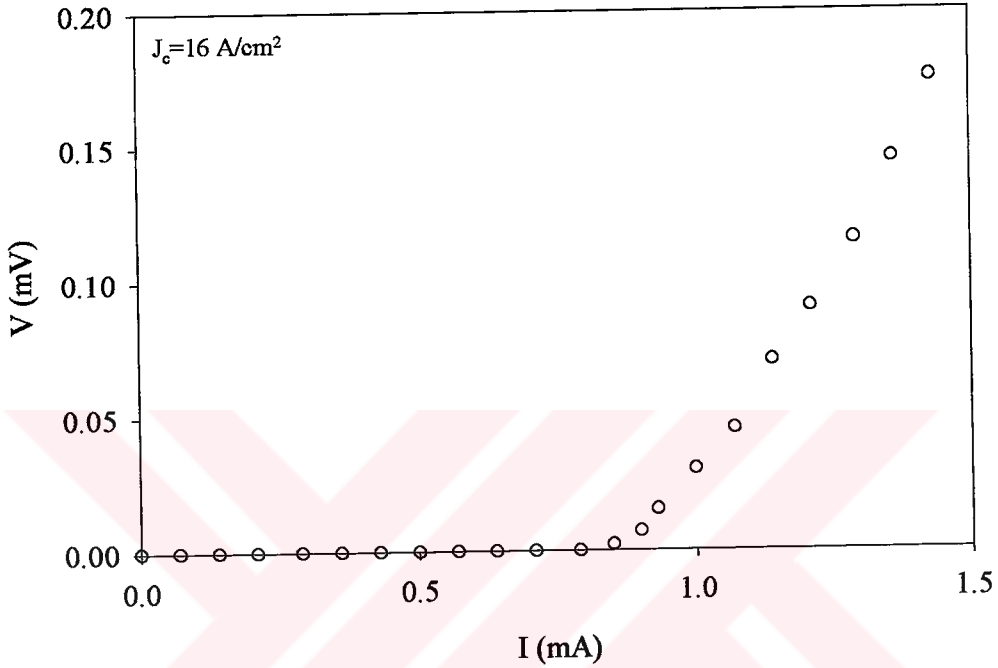
3.2.4. Kobalt Difüzyonunun $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ Süperiletkenin Kritik Sıcaklığına ve Kritik Akım Yoğunluğuna Etkisi

Dört-nokta yöntemini kullanarak 50-300 K sıcaklık aralığında kobalt katkılı numunede yapılan elektriksel özdirenç ölçümü Şekil 53'te gösterilmektedir. Bu numunenin kritik geçiş sıcaklığı olan $T_c=88$ K, saf numuneden ($T_c=92$ K) biraz daha düşüktür. Geçiş sıcaklığından daha yüksek sıcaklıklarda ($T=100-160$ K sıcaklık aralığında) özdirençin sıcaklıkla değişimi metalik bir karakter değil, sıcaklık arttıkça özdirençin küçüldüğü yarıiletken karakter göstermektedir ve 95 K civarında yarıiletken-süperiletken geçişi kendini göstermektedir. Kobaltla katkılanmış YBaCuO süperiletken numunesinin bu özelliği, numunede taneler arasındaki homojen olmayan bölgelerde yerleşen kobaltla bağlı olabilir. Gerçekten taramalı elektron mikroskobu ile yapılan x-ışınları analizi sonucunda bölgelerin içinde kobalt fazı bulunmuştur. Bundan başka x-ışınları kırınım desenlerinde kobaltlı numunelerde CuO piki de gözlenmiştir.



Şekil 53. Kobalt difüzyonu yapılmış (800°C, 8 saat) YBaCuO numunesinin özdirençinin sıcaklıkla değişimi

Kobalt difüzyonu sonucunda YBaCuO süperiletken numunesinin kritik akım yoğunluğu $J_c=16 \text{ A/cm}^2$ olarak ölçüldü (Şekil 54). Temiz numunenin kritik akım yoğunluğu olan $J_c=30-40 \text{ A/cm}^2$ 'ye göre büyük ölçüde olan bu azalma, taneler arasına yerleşen gözeneklerde kobaltlı ve bakırlı fazların görünmesinden kaynaklanabilir.

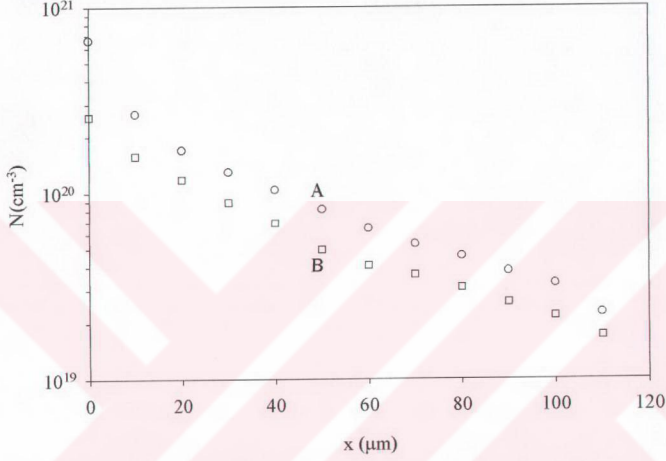


Şekil 54. Kobalt difüzyonu yapılmış (800°C, 8 saat) YBaCuO numunesinin kritik akım yoğunluğu

3.2.5. YBa₂Cu₃O₇ Süperiletkeninde Kobaltın Elektrodifüzyonu

Elektrodifüzyon deneylerinde, karşılıklı iki dış yüzeyinden kobaltla kaplanmış numune, dış elektrik alanı altında ($E=2,6 \text{ eV/cm}$) 40°C'de 72 saat elektrodifüzyona maruz bırakıldı. Bu deneylerden sonra, numunenin iki yüzeyinden ince filmler ($\sim 10 \mu\text{m}$ kalınlıklı) seri olarak çıkarılıp, geride kalan yüzeylerden x-ışınları floresans spektrumu elde edildi. Daha sonra numunenin A yüzeyinde (pozitif yüklü elektrota yakın yüzeyi) ve B yüzeyinde (negatif yüklü elektrota yakın yüzeyi) kobaltın konsantrasyon dağılımları ölçüldü. Şekil 55'te kobalt atomunun YBaCuO numunesinde, A ve B yüzeylerindeki

konsantrasyon dağılımları gösterildi. Şekil 55'ten görüldüğü gibi kobaltın konsantrasyonu A tarafında B tarafına göre daha fazladır. Bu sonuç, kobaltın, YBaCuO süperiletken numunesinde, dış elektrik alan etkisiyle pozitif yüklü parçacık gibi hareket ettiğini göstermektedir.



Şekil 55. YBaCuO numunesine elektrodifüzyon yöntemiyle yapılmış olan kobalt katkısının A bölgesinde ve B bölgesinde konsantrasyon dağılımı

Katılarda dış elektrik alan etkisiyle yüklü parçacığın konsantrasyon dağılımı

$$N(x, t) = \frac{N_0}{2} \left[\operatorname{erf} \frac{d + (x - \mu Et)}{2\sqrt{Dt}} + \operatorname{erf} \frac{d - (x - \mu Et)}{2\sqrt{Dt}} \right] \quad (13)$$

bağıntısıyla ifade edilmektedir (Dzhafarov, 1991). Burada, N_0 katkının yüzey konsantrasyonu, d numunenin yüzeyindeki katkı kalınlığı, μ katkı iyonlarının mobilitesi, E

dış elektrik alan şiddeti ve t elektrodifüzyon süresidir. Bu formülün açıklanması şöyledir:
Dış elektrik alanda katkı iyonlarının akım yoğunluğu

$$J=J_D \pm J_E \quad (14)$$

ile ifade edilir. Burada, J_D difüzyon akım yoğunluğu, J_E elektrik alan etkisi altındaki akım yoğunluğudur. \pm işareti, dış elektrik alanının yöne bağlılığını göstermektedir. Pozitif yüklü katkı iyonlarının akım yoğunluğu, anot (pozitif yüklü elektrot) tarafında,

$$J=J_D+J_E \quad (15)$$

formülüyle ifade edilir. Katot tarafta ise toplam akım yoğunluğu,

$$J=J_D-J_E \quad (16)$$

bağıntısıyla verilir. (15) ve (16) formüllerinden görüldüğü gibi, pozitif yüklü katkı iyonları için anot tarafında konsantrasyon dağılım derinliği daha fazla, katot tarafta ise daha az olacaktır. Bu ifadeler Şekil 55'te verilen konsantrasyon dağılım eğrilerinde, kobaltın pozitif yüklü parçacık gibi hareket ettiğini tasdik etmektedir.

4. SONUÇLAR

Bu çalışmada, YBaCuO süperiletken numunelerine 615-880°C sıcaklık aralığında demirin difüzyonu ve 880°C'de kobaltın difüzyonu araştırıldı. Ayrıca, bu difüzyonların süperiletkenin kristal yapısına, kritik sıcaklığına ve kritik akım yoğunluğuna etkileri incelendi. Bundan başka, oda sıcaklığında kobaltın dış elektrik alan altında difüzyon hareketi araştırıldı.

Şekil 30 ve Şekil 40 göstermiştir ki demir ve kobalt katkılarının YBaCuO seramik süperiletkeninde difüzyon hareketi iki mekanizmayla oluşur:

- (i) D_1 katsayısıyla tane içine doğru yavaş difüzyon,
- (ii) D_2 katsayısıyla taneler arasında (gözeneklerle) hızlı difüzyon.

Demirin difüzyonunda, yavaş (D_1) ve hızlı (D_2) difüzyon sırasıyla 1,25 eV ve 0,90 eV aktivasyon enerjileriyle oluşur. Demir ve kobalt atomlarının periyodik cetvelin aynı grubunda bulunmaları ve komşu konumlarda yerleşmeleri nedeniyle [iyon yükleri aynı (+3) ve iyon yarıçapları birbirine çok yakın (0,63 Å-0,64 Å)] difüzyon katsayıları da 800°C'de birbirine çok yakındır (demir için $D_2=2 \times 10^{-9}$ cm²/s, kobalt için $D_2=3 \times 10^{-9}$ cm²/s).

Her iki katkının YBaCuO süperiletken numunelere difüzyon yöntemiyle yerleşmesinde ortorombik yapı değişmemektedir. Demirin ve kobaltın difüzyonuyla numunenin gözeneklerinde yeni fazlar oluşmaktadır. Demir difüzyonunda, γ -Fe₂O₃, α -Fe₂O₃ ve FeO fazları; kobalt difüzyonunda ise kobaltlı ve bakırlı fazlar görülmektedir. Gözeneklerde görülen bu fazlar çökeltme olayının sonucunda meydana gelebilir. Aynı zamanda bu fazların tane aralarında oluşması YBaCuO numunelerinde her iki katkı için de kritik akım yoğunluğunu düşürmektedir (demir için 51 A/cm²'den 14 A/cm²'ye kadar; kobalt için 40 A/cm²'den 16 A/cm²'ye kadar). Demir ve kobaltla katılanmış numunelerde kritik sıcaklık temiz numuneye göre küçülmektedir (demir için yavaş soğutmada 92 K'den 81 K'e kadar, kobalt için 92 K'den 88 K'e kadar). Gözeneklerde yeni fazların yerleşmesinden başka, demir ve kobalt magnetik katkılarının YBaCuO

süperiletkeninde Cooper çiftleri arasındaki bağları koparması kritik sıcaklığın (T_c) ve kritik akım yoğunluğunun (J_c) düşmesinin sebebi olabilir.

Kobaltın, seramik YBaCuO süperiletkeninde dış elektrik alan etkisiyle oda sıcaklığında pozitif yüklü iyon gibi hareket ettiği anlaşıldı.

5. ÖNERİLER

Bu çalışmada, YBaCuO bulk süperiletken numuneleri üretildi ve bunlara demir ve kobalt difüzyonu yapıldı. Difüzyon mekanizmasının anlaşılması açısından yararlı sonuçlar gösteren bu katkı malzemeleri, ilerdeki çalışmalarda, yaygın olarak kullanılan BSCCO bulk ve ince film süperiletkenlerinde de kullanılabilir.

Katkı malzemesi olarak, demir ve kobaltın yanı sıra, periyodik cetvelde aynı grupta yer alan nikel ve bu elementlerle benzer özellikler gösteren çinko da kullanılabilir.

Katkılama yoluyla hazırlanacak bu tür süperiletken numunelerin, magnetik alan altındaki öz dirençleri, ısı genleşme katsayıları, magnetik alınganlıkları gibi yapısal ve elektriksel özellikleri ölçülebilir. Böylece, yapılan katkının, süperiletkende meydana getirdiği değişiklikler daha ayrıntılı olarak belirlenebilir.

YBaCuO süperiletken numunesine dış elektrik alan etkisiyle yapılan kobalt difüzyonu, diğer süperiletken malzemeler için, değişik elementler, elektrik alanları ve difüzyon sürelerinde yapılabilir.

6. KAYNAKLAR

Abdullaev, G. B. ve Dzhafarov, T. D., 1987, Atomic Diffusion in Semiconductor Structures, Harwood Academic Publishers, New York,.

Alfeev, V. N., Gorbik, P. P., Dyakin, V. V., Zaitov, F. A., Openko, V. M. ve Shalyapina, G. M., 1991, Diffusion of Nickel, Indium and Tin in the Y-Ba-Cu-O Ceramics, Solid State Communication, 77, 49-51.

Bardeen, J., Cooper, L. N. ve Schrieffer, J. R., 1957, Theory of Superconductivity, Physical Review, 108, 1175-1203.

Bednorz, J. G. ve Müller, K. A., 1986, Possible High-T_c Superconductivity in the Ba-La-Cu-O System, Z. Physics B - Condensed Matter, 64, 189-193.

Cevik, U., 1994, Doğu Karadeniz Dİp Tortularının X-Işınları Floresans Yöntemiyle İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, K.T.Ü. Fen-Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.

Cheng, C. W., Rose-Innes, A. G., Alford, N. Mc N., Harmer, M. A. ve Birchall, I. P. 1988, The Effect of Porosity on the Superconducting Properties of YBa₂Cu₃O_x Ceramic, Superconductor Science and Technology, 1, 113-117.

Choi, J. S., Sarıkaya, M., Aksay, I. A. ve Kikuchi, R., 1990, Theory of Oxygen Diffusion in YBa₂Cu₃O_{7-x} Superconducting Compound, Physical Review B, 42, 4244-4254.

Cyrot, M. ve Pauna D., 1992, Introduction to Superconductivity and High-T_c Materials, World Scientific, New Jersey.

Dew-Hughes, D., 1988, Ceramic Superconductors-Developments and Prospects, Ceramics, 741-745.

Dzhafarov, T. D., Altunbaş, M., Varilci, A. ve Küçükömeroğlu, T., 1995, The Effect of Au Diffusion on Structural and Superconducting Properties of YBaCuO, Materials Letters, 25, 81-86.

- Dzhafarov, T. D., Altunbaş, M., Varilci, A., Çevik, U. ve Kopya, A. I., 1996, The Effect of Fe Diffusion on Structural and Superconducting Properties of YBaCuO, *Materials Letters*, 6, 305-311.
- Dzhafarov, T. D., 1996, Diffusion in High-Temperature Superconductors, *Physics Status Solid A*, 158, 335-357.
- Dzhafarov, T. D., 1989, Radiation Stimulated Diffusion in Semiconductors, *Physics Status Solid B*, 155, 11-51.
- Dzhafarov, T. D., 1991, Radiation-Stimulated Diffusion in Semiconductors, *Energoatomizdat, Moscow*.
- Dzhafarov, T.D., Asadov, Yu. G., Bayramov, A. I. ve Gafarov, S. F., 1992, Effect of Ag Diffusion on Crystal Structure and Properties of YBaCuO Superconductor, *Preprint of Institute of Physics, Baku*, 446.
- Eab, C. H. ve Tang, I. M., 1989, Phenomenological Theory for Copper Oxide High-T_c Superconductors, *Physical Review B*, 40, 4427-4430.
- Felner, I. ve Brush, B., 1991, Effects of Fe and Zn Substitution upon Superconductivity in YBa₂Cu₄O₈, *Physical Review B*, 43, 10364-10367.
- Flukieger, R., Müller, T., Goldacker, W., Wolf, T., Seibt, E., Apfelstedt, J., Kupfer, H. ve Schauer, W., 1988, Metallurgy and Critical Current in YBa₂Cu₃O₇ Wires, *Physica C*, 153-155, 1574-1579.
- Gafarov, S. F., Dzhafarov, T. D., Kulikov, G. S., Malkovich, R. Sh., Skoryatina, E. A. ve Usackeva, V. P., 1990, Diffusion of Silver at Room Temperature in the Superconducting Ceramic System Y-Ba-Cu-O, *Soviet Technical Physics Letters*, 16, 347-348.
- Huang, Z. J., Meng, R. L., Qiu, X. D., Sun, Y. Y., Kulik, J., Xue, Y. ve Chu C. W., 1993, Superconductivity, Structure and Resistivity in HgBa₂Ca₂Cu₃O_{8±δ}, *Physica C*, 217, 1-5.
- Islam, M. S. ve Baetzold, R. C., 1989, Atomistic Simulation of Dopant Substitution YBa₂Cu₃O₇, *Physical Review B*, 40, 10926-10935.
- Jenkins, R., 1988, *X-Ray Fluorescence Spectrometry*, John-Wiley&Sons Inc., New York.

- Jin, S., Tiefel, T. H., Sherwood, R. C., Davis, M. E., Van Dover, R. B., Kammlott, G. W., Fastnavht, R. A. ve Keith, H. D., 1988, High Critical Currents in Y-Ba-Cu-O Superconductors, *Applied Physics Letters*, 52, 2074-2076.
- Kikuchi, M., Syono, Y., Tokiwa, A., Oh-Ishu, K., Arai, H., Hiraga, K., Kobayashi, N., Sasoka, T. ve Muto Y., 1987, Thermal and X-Ray Analyses of High Temperature Superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.74}$, *Japanese Journal of Applied Physics*, 26, 1066-1069.
- Kim, C. J., Lee, H. G., Kuk, I. H., Chang, I. S., Rim, C. S. ve Han, P. S., 1990, The Orthorhombic-to-Tetragonal Transition in $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_{7-y}$, *Journal of Materials Science*, 25, 2165-2169.
- Kishio, K., Shimoyama, J., Hasegawa, T., Kitazawa, K. ve Feuki, K., 1987, Determination of Oxygen Nonstoichiometry in a High- T_c Superconductor $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-\delta}$, *Japanese Journal of Applied Physics*, 26, 1228- 1230.
- Kodama, Y., Tanemura, S., Yamada, Y. ve Matsumoto, T., 1992, Substitution Effects of Fe and Co for Cu in $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x)_4\text{O}_8$ Superconductors, *Physica C*, 199, 1-6.
- LaGraff, J. R., Han, P. D. ve Payne D. A., 1991, Resistance Measurements and Oxygen Out-Diffusion Near the Orthorhombic-Tetragonal Phase Transformation in Single-Crystal $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, *Physical Review B*, 43, 441-447.
- Lal, R., Pandey, P. ve Narlikar, A. V., 1994, T_c Depression in the $\text{YBa}_2\text{Cu}_{4-x}\text{M}_x\text{O}_8$ System for $\text{M}=\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Zn}$ and Ga, *Physical Review B*, 49, 6382-6384.
- Larbaestier, D. C., Babcock, S.E., Cai, X., Daeumling, M., Hampshire, D.P., Kelly, T. F., Lavanier, L. A., Lee, P. J. ve Seuntjens, J., 1988, Weak Links and the Poor Transport Critical Currents of the 123 Compounds, *Physica C*, 153-155, 1580-1585.
- Maeda, H., Tanaka, Y., Fukutomi, M. ve Asano, T., 1988, A new High- T_c Oxide Superconductor without a Rare Element, *Japanese Journal of Applied Physics*, 27, 209-210.
- Maeno, Y., Kato, M. ve Fujita, T., 1987, Preparation of Y-Ba-Cu Oxides with Superconducting Transition above Liquid-Nitrogen Temperature, *Japanese Journal of Applied Physics*, 26, 329-331.

- Murakami, M., Morita, M., Doi, K. ve Miyamoto, M., 1989, A New Process with the Promise of High J_c in Oxide Superconductors, Japanese Journal of Applied Physics, 28, 1189-1194.
- Murakami, M., 1992, Processing of Bulk YBaCuO, Superconductor Science and Technology, 5, 185-203.
- Nobumasa, H., Shimizu, K. ve Kawai, T., 1991, Possible Copper Based Superconductors by the Combination of Blocking and Mediating Layers, Z. Physics B - Condensed Matter, 83, 7-17.
- Putilin, S. N., Antipov, E. V., Chmaissen, O. ve Mazeiro, M., 1993, Superconductivity at 94 K in HgBa₂Cu₄O_{4+δ}, Nature, 362, 226-228.
- Rothman, S. J., Routbort, J. L., Liu, J. Z., Downey, J. W., Thompson, L. J., Fang, Y., Shi, D., Baker, J. E., Rice, J. P., Ginsberg, D. M., Han, P. D. ve Payne, D. A., 1991, Anisotropy of Oxygen Tracer Diffusion in YBa₂Cu₃O_{7-δ}, Diffusion Defect Data, Solid State Data A, Defect Diffusion Forum, 75, 57-68.
- Rothman, S. J. ve Routbort, J. L., 1989, Tracer Diffusion of Oxygen in YBa₂Cu₃O_{7-δ}, Physical Review B, 40, 8852-8860.
- Routbort, J. L., Rothman, S. J., Chen, N. ve Mundy, J. N., 1991, Site Selectivity and Cation Diffusion in YBa₂Cu₃O_{7-δ}, Physical Review B, 43, 5489-5497.
- Sankaya, M., Kikuchi, R. ve Aksay, I. A., 1988, Structure and Formation of Twins in the Orthorhombic YBa₂Cu₃O_{7-x}, Physica C, 152, 161-170.
- Schilling, A., Cantoni, M., Guo, J. D. ve Ott, H. R., 1993, Superconductivity above 130 K in the Hg-Ba-Ca-Cu-O System, Nature, 363, 56-58.
- Sheng, Z. Z. ve Hermann, A. M., 1988, Bulk Superconductivity at 120 K in the Tl-Ca/Ba-Cu-O System, Nature, 332, 138-139.
- Shewmon, P. G., 1963, Diffusion in Solids, McGraw-Hill Publishers Co., New York.
- Specht, E. D., Sparks, C. J., Dhere, A. G., Brynstad, 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 YBa₂Cu₃O_x, Physical Review B, 37, 7426-7434.

- Tallon, J. L., Pooke, D. M., Buckley, R. G., Presland, M. R. ve Blunt F. J., 1990, $R_2Ba_4Cu_7O_{15-\delta}$: A 92-K Bulk Superconductor, *Physical Review B*, 41, 7220-7223.
- Tarascon, J. M., Barbeux, P., Miceli, P. F., Greene, L. H. ve Hull, G. W., 1988, Structural and Physical Properties of the Metal (M) Substituted $YBa_2Cu_3-xM_xO_{7-y}$ Perovskite, *Physical Review B*, 37, 7458-7469.
- Tu, K.N., Yeh, N. C., Park, S. I. ve Tsuei, C. C., 1989, Diffusion of Oxygen in Superconductivity $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ Ceramic Oxides, *Physical Review B*, 39, 304-314.
- Wu, M. K., Ashburn, J. R., Torng, C. J., Hor, P. H., Meng, R. L., Gao, L., Huang, Z. J., Wang, Y. Q. ve Chu, C. W., 1987, Superconductivity at 93 K in a new Mixed Phase Y-Ba-Cu-O Compound System at Ambient Pressure, *Physics Review Letters*, 58, 908-910.
- Yvon, K. ve François, M., 1989, Crystal Structures of High- T_c Oxides, *Z. Physics B - Condensed Matter*, 76, 413-444.
- Zhang, H., Zhang, Q. R., Su, Z. P. ve Ji, M. R., 1990, X-Ray Photoelectron Spectroscopy Study of $YBa_2Cu_{3-x}Fe_xO_{7+y}$, *Physical Review B*, 42, 2248-2252.

ÖZGEÇMİŞ

02. 02. 1971 yılında Trabzon'un Akçaabat ilçesine bağlı Benlitaş köyünde doğdu. İlkokulu Ankara Balgat İlkokulu'nda, ortaokulu ve liseyi Ankara Kocatepe Mimar Kemal Lisesi'nde tamamladı. 1987 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nde başladığı lisans eğitiminden 1991 yılında üçüncülükle mezun oldu. Aynı bölümde, 1991 yılında yüksek lisans eğitimine başladı ve 1993 yılında Araştırma görevlisi oldu. 1994 yılında "Doğu Karadeniz Dip Tortularının X-Işınları Floresans Yöntemiyle İncelenmesi" adlı yüksek lisans tezini tamamladı. Yurt dışı bilimsel dergilerde yayınlanmış dört makalesi ve yurt içinde yayınlanmış birçok bildirisi vardır.

Evli olan Uğur Çevik İngilizce bilmektedir.