

**YÜKSEK SICAKLIK
SÜPERİLETKENLERİNİN
KRİSTAL YAPILARI**

Özlem ÖNALGİL
Yüksek Lisans Tezi

Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik
Anabilim Dalı
Mayıs 2000

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Özlem ÖNALGİL 'in "Yüksek sıcaklık Süperiletkenlerinin Kristal Yapıları" başlıklı Fizik Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans tezi 10.05.2000 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim -Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı
Üye (Tez Danışmanı)	Prof. Dr. Muhsin DOR
Üye	Yrd. Doç. Dr. Salih KÖSE
Üye	Yard. Doç. Dr. Metin KUL
Üye
Üye

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun 10.05.2000 tarih ve 12/6. sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü
Prof. Dr. Orhan ÖZER
Fen Bilimleri Enstitüsü
Müdürü

.....
.....

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

**YÜKSEK SICAKLIK SÜPERİLETKENLERİNİN
KRİSTAL YAPILARI**

ÖZLEM ÖNALGİL

**Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı**

**Danışman :Prof. Dr. Muhsin ZOR
Mayıs 2000**

Bu tezde yüksek sıcaklık süperiletkenlerinin kristal yapıları ele alınmıştır. İlk olarak yüksek sıcaklık süperiletkenliğinin gelişimi incelenmiştir. Bu incelemede yüksek sıcaklık süperiletken materyallerinin özellikleri, avantajları, dezavantajları ve süperiletkenliğe etki eden faktörler ortaya konmuştur. Çeşitli yüksek sıcaklık materyallerinin kristal yapıları ve yapı özellikleri verilmiştir. Kritik sıcaklığa etki eden, oksijen oranı ve yabancı element katkılama deneylerinin sonuçları verilmiştir.

Anahtar kelimeler: Süperiletkenlik, Kritik Sıcaklık, Yüksek Sıcaklık Süperiletkenliği, Kristal Yapı

ABSTRACT**Master of Science Thesis****THE CRYSTAL STRUCTURES OF
HIGH TEMPERATURE
SUPERCONDUCTORS****ÖZLEM ÖNALGİL****Anadolu University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Physics Program****Supervisor: Prof.Dr.Muhsin ZOR
May 2000**

In this thesis, the crystal structures of high temperature superconductors have been considered. First, the development of high temperature superconducting has been examined. In this development the properties of high temperature superconductor materials, their advantages, disadvantages and the factors effected on them have been represented. Various crystal structures of high temperature superconductor materials and their structural properties have been given. The rate of oxygen which has effected on high temperature superconductors and the consequences of the experiments of doping elements have been given.

Keywords: Superconducting, Critical Temperature, High Temperature Superconducting, Crystal Structure

TEŞEKKÜR

Bu tezin hazırlanmasında yardımcı olan sn. Prof. Dr. Muhsin ZOR'a , her türlü maddi ve manevi desteğini esirgemeyen eőim Mehmet SARANKÖK'e ve her zaman yanımda olan aileme teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	viii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Maddelerin Elektrik İletkenliği.....	1
1.1.1. Elektriksel Özellikler.....	1
1.1.2. Kristal Yapı.....	2
1.1.3. Serbest Elektronlar.....	2
1.1.4. Kristal Yapı İçinde Elektronlar.....	3
1.1.5. Magnetik Özellikler.....	3
1.2. Yarıiletkenler.....	5
1.2.1. Katkılı Yarıiletkenler.....	5
1.2.2. Yarıiletkenlerde Fermi Enerji Düzeyi.....	6
1.3. Süperiletkenlik.....	7
1.3.1. Süperiletkenliğin Gelişimi.....	7
1.3.2. Süperiletkenliğin Mikroskobik Teorisi.....	8
1.3.3. Tip II Süperiletkenlik.....	10
2. YÜKSEK SICAKLIK SÜPERİLETKENLİĞİNİN GELİŞİMİ.....	12
2.1. 93 K Süperiletkenliğinin Keşfinden Önce.....	14
2.2. 93 K Süperiletkenliği.....	16
2.3. 93 K Süperiletkenliğinin Keşfinden Sonra.....	20
2.3.1. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2}$	21
2.3.2. $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2}$ ve $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_n\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2}$	20
2.3.3. $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$	21

2.3.4.	$Cu_mBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+6}$	23
2.3.5.	A-B-Cu-O.....	23
2.4.	Daha Yüksek T_c Beklentisi.....	24
3.	(Cu,Hg)Ba ₂ Ca ₄ Cu ₅ O _y 'NİN KRİSTAL YAPISI VE S SÜPERİLETKENLİĞİ.....	27
3.1.	Giriş.....	27
3.2.	Sentezleme ve Karakterizasyon.....	27
3.3.	Yapı Geliştirmesi.....	28
3.4.	Sonuç.....	33
4.	YAPI PARAMETRELERİ.....	37
4.1.	R(1:2:3) Yüksek sıcaklık Süperiletkeninin Yapı Parametreleri.....	37
4.1.1.	Giriş.....	37
4.1.2.	Deney.....	37
4.1.3.	Tartışma.....	38
4.2.	Tl ₂ Ba ₂ CuO _{6+δ} Tetragonal Süperiletkeninde Saf dx-y parametrelerinin S Simetrisi.....	39
5.	YÜKSEK SICAKLIK SÜPERİLETKENLİĞİNE ETKİLER.....	44
5.1.	Oksijen Durumu ve Metal- Valans Etkileşimi.....	44
5.1.1.	Nadir Toprak Bakır Oksitler.....	44
5.1.2.	Bizmut Bakır Oksitler.....	47
5.1.3.	Talyum Bakır Oksitler.....	49
5.1.4.	Civa Bakır Oksitler.....	51
5.1.5.	Kurşun Bakır Oksitler.....	51
5.2.	Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O Sistemine Ni Katkılama Etkisi.....	53
5.2.1.	Giriş.....	53
5.2.2.	Deney.....	55
5.2.3.	Sonuç ve Tartışma.....	55
5.2.4.	Yorum.....	57
6.	TARTIŞMA VE SONUÇ.....	58
7.	KAYNAKLAR.....	59

ŞEKİLLER DİZİNİ

1.1. Bant oluşumu	1
1.2. Yasak enerji aralığı oluşumu	2
1.3. Yalıtkan, yarıiletken ve metalde bantlar	4
1.4. Momentlerin dizilişi	4
1.5. Hole ve iletim elektronu oluşumu	5
1.6. Yarıiletkenlerde fermi enerji düzeyi	6
1.7. Pt ve Hg'nin R-T grafiği	8
1.8. Miknatıslanma eğrileri	11
2.1. T_c 'nin zamana bağlı değişim grafiği	12
2.2. Direncin sıcaklığa bağlı değişimi	13
2.3. $T_c=90K$ süperiletkeni için direncin sıcaklığa bağlılığı	14
2.4. LBCO fazında 75 K'de direnç düşmesi	16
2.5. LBCO fazında 90K'de meissner etkisi	17
2.6. YBCO'da T(K)-R değişimi	18
2.7. CuO_2 tabakalı 123'ün kristal yapısı	19
2.8. Perovskit kristal yapıları	20
3.1. (Cu,Hg)-1245 kristalinin 98 K'de süperiletkenliğe geçişi	28
3.2. (Cu,Hg)-1245 'nin {h,o,l} * öncelikli fotoğrafı	29
3.3. (Cu,Hg)-1245 'nin elmas programı ile çizilmiş kristal yapısı	36
4.1. SrTiO'nun geometrik kristal yapısı	40
4.2. Tl-2201'de O taramalı XRD ölçüm sonuçları	43
5.1. $(La,Sr)_xCuO_{4.5}$ bileşiğinin kristal yapısı	45
5.2. Kristal yapılar	45
5.3. $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ 'ın değişik faz kristal yapıları	48
5.4. $HgBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2}$ 'nun değişik faz kristal yapıları	52
5.5. $Pb_2Sr_2(Y,Ca)_3CuO_n$ 'nun değişik faz kristal yapıları	53

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

T	: Sıcaklık (Kelvin)
R	: Direnç (ohm)
E	: Enerji (eV)
N_e	: Birim hacimdeki elektron sayısı ($1/m^3$)
d	: Yoğunluk (kg/m^3)
q	: Özdirenç (ohm-cm)
M	: Atomik kütle (kg)
H	: Magnetik alan (tesla)
m*	: Etkin kütle (kg)
Q_d	: Debye sıcaklığı (Kelvin)
V	: Valans- elektron etkileşmesi
A	: Dalga boyu (Angström)
k	: Dalga fonksiyonu
s	: Orbital
d	: Orbital
H_t	: Hamiltonyen
J_c	: Kritik akım yoğunluğu

Alt ve Üst İndisler

E	: Elektron
C	: Akım
c	: Kritik
v	: Valans
D	: Debye
x	: Yatay koordinat
y	: Düşey koordinat

ÇİZELGELER DİZİNİ

3.1. Hg-1245'in yapı parametreleri	30
3.2. Örgü parametreleri, oksijen oranı ve T_c	31
3.3. Bant genişlikleri	32
3.4. (Cu,Hg)-1245'in yapı parametreleri	34
4.1. R 1:2:3 için atomlar arası uzaklık ve yapı parametreleri	38

1. GİRİŞ

1.1. Maddelerin Elektrik İletkenliği

1.1.1. Elektriksel özellikler

Katı maddeler kendi aralarında iletken, yalıtkan, yarıiletken ve yarımetal olarak gruplara ayrılırlar. Her grubun oda sıcaklığındaki özdirençleri;

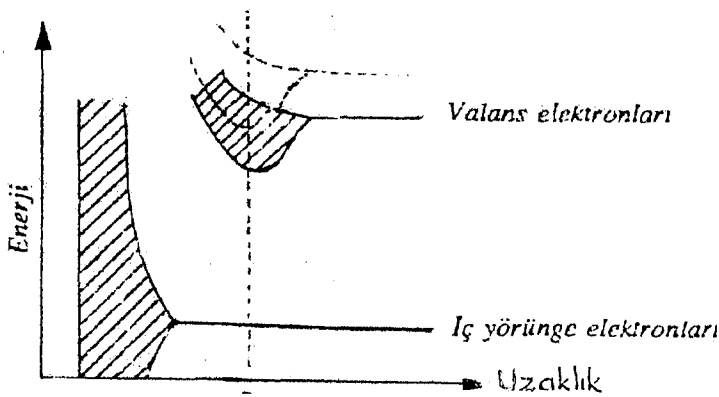
İletken 10^{-6} ohm-cm,

Yarıiletken..... 10^{-2} - 10^9 ohm-cm,

Yalıtkan..... 10^{14} - 10^{22} ohm-cm,

şeklinde dir. Burada dikkat edilmesi gereken nokta, belirtilen maddelerin özdirençlerinin büyük bir aralıkta değişmesidir. Bu olaya fizikte çok az rastlanır. Süperiletkenlerin özdirençlerinin sıfır olduğu düşünülürse, iletkenlerin fiziksel özelliklerinin oldukça ilginç olduğu görülür.

Birbirinden bağımsız atom ve moleküllerden oluşan bir ortam, elektriği iletmez. Bunun nedeni elektrik alan etkisi ile hareket edebilecek yüklü parçacıkların bulunmamasıdır. Eğer bu atomlar bir katı oluşturacak şekilde birbirine yaklaştırılırsa, atomun en dış seviyesindeki elektronlar katı içinde serbestçe hareket edebilirler. Atom içindeki elektronlar nasıl belirli enerji seviyesinde bulunabiliyorlarsa, katı içinde de belirli enerji seviyelerinde bulunurlar. Bu enerji seviyelerine bant adı verilir (Şekil 1.1.).

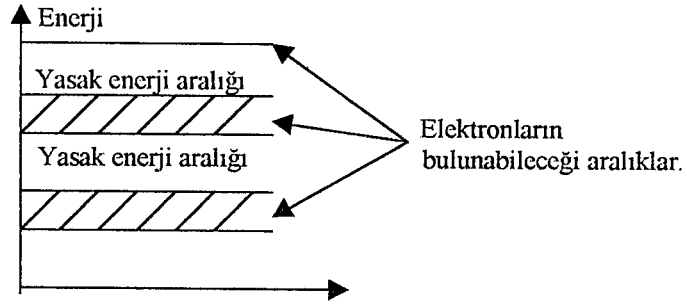


Şekil 1.1. Atomlar birbirlerine yaklaştırılarak katıyı oluşturduklarında, atomik enerji düzeylerinin bantlara dönüşmesi [1]

Bir katı maddenin elektriksel iletkenliğini, bantların ne kadar dolu olduğunu belirler.

1.1.2. Kristal yapı

Katı içerisinde atomlar sıvı ve gaz halden farklı olarak, uzayda belirli bir doğrultuda, periyodik olarak dizilirler. Buna katının **kristal yapısı** adı verilir. Periyodik diziliş, katı içerisinde serbestçe hareket eden yüklü parçalar için periyodik bir potansiyel oluşturur. Bu nedenle parçacıkların enerjileri, her enerji değerine eşit olamaz. Elektronların bulunamadığı enerji bölgelerine **yasak enerji aralığı** (E_g) adı verilir (Şekil 1.2).



Şekil 1.2. Kristal yapının getirdiği periyodik potansiyel sonucu, yasak enerji aralıklarının oluşumu (Yatay eksen anlamlı değil)

1.1.3. Serbest elektronlar

Kenarları 1 cm olan bakırdan yapılmış bir küp incelenirse ; küpün içindeki her bakır atomunun en dış yörüngesindeki tek elektronu atomdan kopuk, serbest kabul edilebilecek haldedir. Bu metalin elektron yoğunluğu;

$$N_e = n_v \cdot d \cdot N / M \quad (1-1)$$

formülü ile verilir.

Burada; N_e , birim hacimdeki elektron sayısını

d , metalin yoğunluğunu

M , atomik kütlesini

N , avogadro sayısını

n_v , en dış seviyedeki elektron sayısını göstermektedir.

Bakırın diğer elektronları ise atom çekirdeğine sıkı sıkıya bağlıdır. Pauli ilkesine göre; her enerji düzeyinde en çok iki elektron bulunabilir. Tüm elektronlar enerji düzeylerine ikişer ikişer doldurularak en üst enerji seviyesine gelindiğinde mutlak sıfır sıcaklığında belirli bir enerji değerine ulaşılır. Bu enerjiye Fermi enerjisi, düzeye de Fermi enerji düzeyi (E_F) adı verilir.

1.1.4. Kristal yapı içinde elektronlar

Kristal yapının neden olduğu periyodik potansiyel içinde uygulanan bir elektrik alanın etkisi ile E_F civarındaki elektronlar, içinde buldukları bantta boş enerji düzeylerine rahatça hareket edebilirler. Bu tür katılara iletken ya da metal adı verilir. Bant tamamen dolu ise katı yalıtkan olacaktır. Bu durumda elektronların gidebilecekleri boş enerji düzeyi yoktur. Ancak yasak enerji aralığı, E_g 'yi aştığı zaman enerji kazanabilirler. İyi bir yalıtıkanda E_g 'nin değeri oldukça büyüktür (elmas için $E_g = 7\text{eV}$).

Yarıiletkenlerde ise durum yalıtkanlara benzer. Mutlak sıfırda ($T=0\text{K}$) bant tamamen doludur (valans bandı), bir üst bant (iletim bandı) ise boştur. E_g ise yalıtkanlara göre oldukça küçüktür (silisyum için $E_g=1,1\text{eV}$). Sıcaklık arttıkça elektronlar termal olarak enerji kazanırlar ve iletim bandına geçiş yaparlar. Taşıyıcı yoğunluğu az olduğu için direnç büyüktür. Yarımetal (ametal) adı verilen sınıfta ise bant ya hemen hemen boş ya da hemen hemen doludur (Şekil 1.3).

1.1.5. Magnetik özellikler

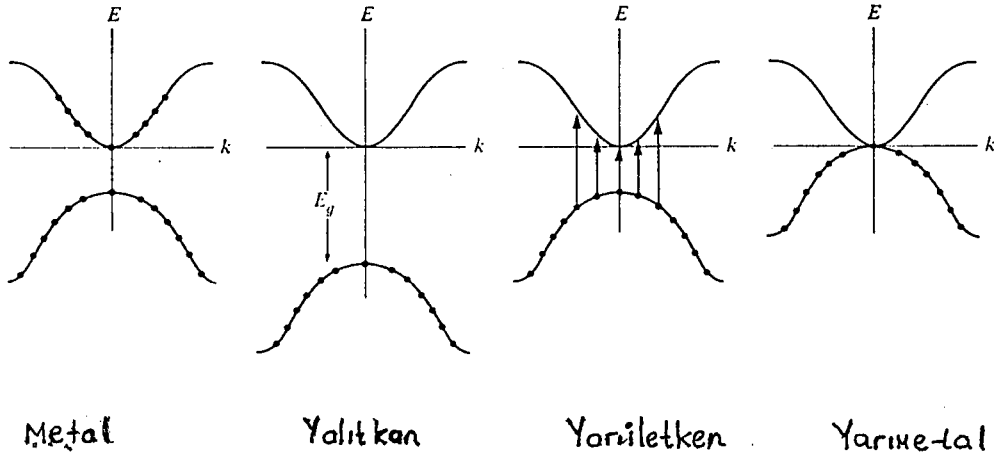
Elektrik yüklerinde olduğu gibi maddelerde + ve - magnetik yük, halen doğada gözlenememiştir. Bir cisim magnetik alan (H) içine koyduğumuz zaman magnetik kutuplaşma meydana gelir. Bu magnetizasyon;

$$M=k.H \quad (1-2)$$

formülü ile verilir.

Burada; k , magnetik duygunluğu (susceptibility),

H , magnetik alanı göstermektedir.



Şekil.1.3. Yalıtkan, metal ve yarıiletkenlerde elektronların bantları dolduruşu[1]

Magnetik hassaslığı pozitif olan maddeler paramagnetik, negatif olan maddelerde diamagnetik madde olarak adlandırılır. Bu özellikler elektronların spin açısal momentlerine, yörünge açısal momentumlarına ve buldukları enerji düzeyinin ne kadar dolu olduğuna bağlıdır. Kristal yapı içinde atomların birbirleri ile etkileşmeleri sonucu daha ilginç magnetik özellikler meydana gelir. Bunlar ferromagnetizma, antiferromagnetizma ve ferrimagnetizma olarak üç gruptan meydana gelirler. Kristal yapının periyodikliği içinde, her atomun bulunduğu örgü noktasında bir magnetik moment oluşur. Ferromagnetik maddeler teknolojik açıdan büyük öneme sahiptirler. Transformatör, ses, bilgi işlem gibi elektrik uygulamalarında bu gruptaki maddelerden faydalanılır. Kristal örgü içinde momentlerin dizilişi Şekil 1.4'te gösterilmiştir.



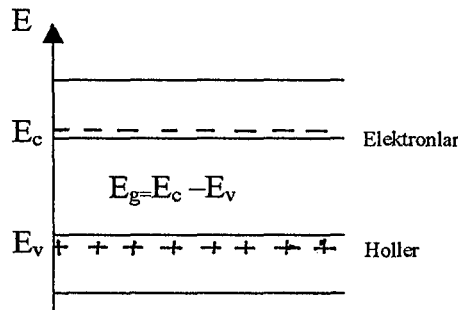
Ferromagnet Antiferromagnet Ferrimagnet

Şekil1.4. Kristal örgü içinde momentlerinin çeşitli şekilde dizilişleri

Makroskobik boyutlarda bir ferromagnetik madde incelendiğinde, çok küçük magnetik bölgelere ayrıldığı görülür. Her bölge, belirli bir yönde doyum magnetisasyonuna sahiptir. Cisim toplam magnetik enerjisini, bu bölgeleri oluşturarak minimuma indirir. Ayrıca magnetik akı çizgilerinin de böylece kendi içinde kalmasını sağlar[1].

1.2. Yarıiletkenler

Yarıiletken bir materyalin enerji-bant diyagramında 0 K'de tamamen dolu olan bir valans bandı ve tamamen boş olan bir iletim bandı vardır. Bu durumda yarıiletken mükemmel bir yalıtkandır. Sıcaklık yükseltildiği zaman E_g kadar enerjiye sahip olan elektronlar yasak enerji aralığını geçerek iletim bandına gelirler. Valans bandında oluşan boş durumlara, hol (hole) adı verilir. Sıcaklık artışı ile meydana gelen elektrik akımına hem iletim elektronlarının hem de hollerin ortak katkısı vardır (Şekil 1.5.).



Şekil 1.5. Has yarıiletkende $T > 0$ K'de hole ve iletim elektronu oluşumu.

1.2.1. Katkılı yarıiletkenler

Bir yarıiletkenin özelliklerini değiştirmek için kristaldeki atomların yerine uygun atomların yerleştirilmesine katkılama (doping) adı verilir. Bu şekilde yarıiletkene yerleştirilen atomlar ya elektron verici (donör) ya da elektron kabul edici (akseptör) görevi yaparlar. Donör katkılı bir yarıiletkende elektron yoğunluğu hol yoğunluğundan fazladır. Bu tür yarıiletkenlere n-tipi yarıiletken adı verilir (fosfor katkılanmış silisyum). Akseptör katkılı bir yarıiletkende ise hole yoğunluğu elektron yoğunluğundan fazladır. Bu tür yarıiletkenlere p-tipi yarıiletken adı verilir (boron katkılı silisyum).

1.2.2 Yarıiletkenlerde fermi enerji düzeyi

Fermi enerji düzeyi, bir katıda 0 K sıcaklıkta elektronların bulunabileceği en yüksek enerji seviyesi olarak tanımlanır. Fermi-Dirac fonksiyonundan eş.(1-3) görüldüğü gibi 0K'de E_F 'den daha büyük enerji seviyesinde elektron bulunması olasılığı sıfırdır.

$$f(E) = 1 / (1 + \exp((E - E_F) / kT)) \quad (1-3)$$

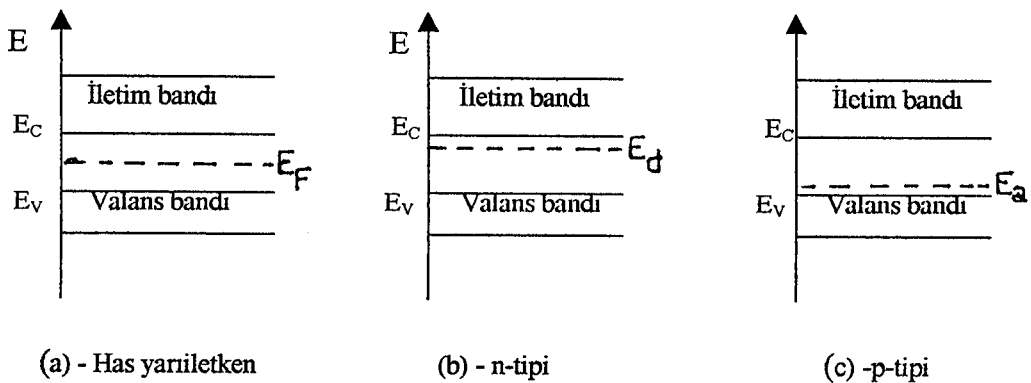
Has yarıiletken ($n=p$) için fermi enerji düzeyi eş.(1-4) ile elde edilir.

$$E_F = 1/2 E_g + k.T \ln(m_h^* / m_e^*)^{3/4} \quad (1-4)$$

Burada; m_h^* ve m_e^* hol ile elektronun, valans bant ve iletim bandındaki etkin kütesidir. Hol ve elektron yoğunluğu birbirine eşit ise yani has yarıiletkende E_F yasak enerji aralığının tam ortasındadır. n-tipi yarıiletkende iletim bandına doğru, p-tipi yarıiletkende valans bandına doğru kayar (Şekil 1.6). Aynı bir yarıiletken için, n-tipi veya p-tipi durumuna göre elektron ve hol yoğunluğu ;

$$n_n \cdot p_n = n_e \cdot p_e = n_i^2 (T) \quad (1-5)$$

eşitliği ile elde edilir. Bu eşitlik oldukça önemlidir. Yoğunlukların çarpımlarının sabit olmasına rağmen toplamları değişebilir. Taşıyıcıların toplamının artması ile birlikte elektriksel iletkenlik artar.[1]



Şekil 1.6. Yarıiletkende fermi enerji düzeyi

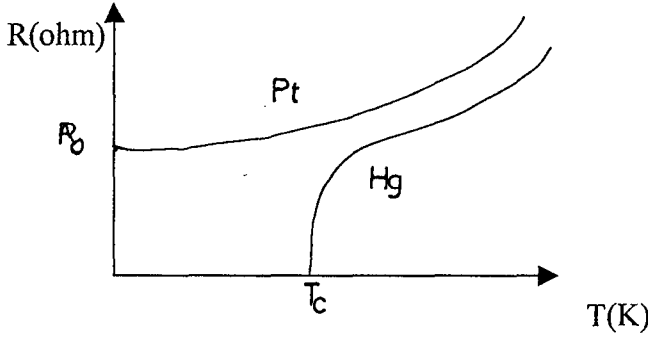
1.3. Süperiletkenlik

Metallerde iletkenlik en dış yörüngesinde bulunan elektronlar sayesinde sağlanır. Bu elektronlar, ısı enerjileri nedeni ile metal içerisinde her yönde hareket ederler. Ancak elektronlar, bu hareketleri sırasında yapı içinde bulunan safsızlıklar kristal yapı bozuklukları ya da kendi aralarındaki etkileşmeler sonucu rahatsız olurlar. Bu da elektriksel dirence neden olur, tel üzerinde gerilim ve ısı meydana gelir. T_c ile gösterilen kritik bir sıcaklığın altına soğutulduklarında metal içinde hareket eden elektronlara karşı hiç bir direnç gösterilmez. Bu olay iletken üzerinde voltaj okunmaması ile gözlenebilir. Sıcaklık konusunda Kelvin ölçeği kullanılır. Maddenin en düşük enerji hali 0 K dir. Günümüzde yapılan çalışmalarda amaç oda sıcaklığında (300 K = 27 °C) süperiletken malzeme geliştirmektir.

1.3.1. Süperiletkenliğin gelişimi

1908 yılında Hollandalı fizikçi H.Kamerling Onnes sıvı He elde edilmesini sağlayan tekniği geliştirdi. Sıvı helyumun kaynama noktası 4,2K'dir. Bu olay ile çok düşük sıcaklıklarda çalışma imkanı elde edildi. Platinin direncinin sıcaklıkla değişimi ölçüldüğünde, sıcaklığın sıfıra gitmek üzere iken belirli bir değerde sabit kaldığı ve direncin değerinin materyalin saflığına göre değiştiği görüldü. Aynı işlemler Hg üzerinde yapıldığında, direncini 4,15 K gibi düşük bir sıcaklıkta pratikte ölçülemeyecek bir değere aniden düştüğü gözlemlendi (Şekil 1.7). Bunun anlamı cıvanın 4,15K'nin altında dirençsiz hale geçmesidir. Onnes maddenin bu yeni dirençsiz haline **SÜPERİLETKENLİK** adını verdi. Takip eden diğer araştırmalar, periyodik cetvelde yer alan bir çok metalik elementin süperiletken olduğunu ortaya çıkardı. Bunlara örnek olarak; 3,2K ile kalay, 7,2 K ile kurşun ve 9,2 K ile niyobyum verilebilir.

Genel olarak oda sıcaklığında; kurşun, kalay gibi orta derece iletkenler ile bakır, altın gibi iyi iletkenler süperiletken değildir. Bunun yanında demir, nikel gibi magnetik maddelerin de süperiletken olmadığı gözlenmiştir.



Şekil 1.7. Pt ve Hg'nin dirençlerinin sıcaklık ile değişimi. T_c kritik sıcaklığı, R_0 ise artık direnci verir[2]

Onnes, süperiletken halkaya hapsedilen akımın sıcaklığının T_c 'nin altında olduğu sürece bozulmadan iletildiğini gözlemiştir. Böyle bir sonuç akla bu akımın magnetik alanda hiç bozulmadan kullanılabileceğini getirir. O zamana kadar bilinen süperiletkenler, küçük bir magnetik alan (100 Gauss) ile süperiletkenliklerini kaybetmekte idiler. Bu magnetik alana kritik alan denir ve H_c ile gösterilir.

1933 yılında W.Meissner ve R.Ochsenfeld yaptıkları ayrıntılı deneyler sonucu, süperiletkenlerin bir kez T_c 'nin altına kadar soğutulduğunda, magnetik alan uygulayışı sırasında tamamen bağımsız olarak magnetik alanı dışarı doğru ittiklerini ve bundan dolayı magnetik alanın içeriye giremediğini ortaya koydular. Bu davranış süperiletkenlerin mükemmel bir diyamagnetik madde olduğunu gösterir. Buna **MEISSNER OLAYI** denir.

1935 yılında Heinz ve Fritz London süperiletkenlerin elektromagnetik özelliklerini anlatan fenomenel denklemlerini ortaya koydular. Bunun için denge hali termodinamiği ve Maxwell'in elektromagnetik denklemlerini kullandılar. Bu denklemler süperiletken akım taşıyıcıların hepsinin aynı makroskopik kuantum halinde olduklarını gösterdi. Metallerde iki elektronun aynı anda aynı kuantum halinde bulunmaları Pauli ilkesi ile yasaklanmıştır.

1.3.2 Süperiletkenliğin mikroskobik teorisi

Süperiletkenlik teorisinin kurulması çok uzun ve yoğun çalışmalar sonucu gerçekleşti. Bu teorisinin kurulmasına yardımcı olan bazı deney ve göz-

lemler önemli rol oynarlar. Bunlar kısaca;

1-Süperiletken-normal hal geçiş sıcaklığı olan T_c 'nin aynı elementin izotopunda ölçülmesi ve bunun izotropik kütleinin karekökünün tersi ile orantılı olduğunun bulunması .

2- 1950 yıllarında Herbert Fröhlich ve John Bardeen elektronlar ile kristal örgüyü oluşturan iyonlar arasında önemli bir etkileşmeyi ortaya koydular. Normalde birbirini iten elektronların bu iyonların titreşimleri yardımı ile birbirlerini iten elektron çiftleri oluşturabilirler. İki elektron arasındaki etkileşmeyi şöyle açıklayabiliriz; elektronlar (-) yüklü olduklarından (+) yüklü iyonların yanından geçerken onların büzülmesine neden olurlar. Başka bir elektron o noktadan geçerken büzülmeyi görür ve o tarafa doğru çekilir. Bu durumda iki elektron birbirini dolaylı olarak çekmiş olur. Bu etkileşim sonucu metalin elektronik sistemi tek elektron kuantum durumundan çıkıp elektron çiftlerinden (Cooper çiftleri) oluşan minimum enerji haline yani süperiletken hale geçer.

3- 1957 yılında Barden, Cooper ve Shrieffer bu birbirleri ile ilgili çiftlerden oluşmuş halin doğasını belirleyen bir teori (BCS) ortaya koydular. Bu teoride deneylerde gözlenen süperiletkenliğin bir çok özelliğini öngördüler. Burada karşımıza çok önemli iki kavram çıkar, süperiletkenliğin anlaşılması bunlara dayanır.

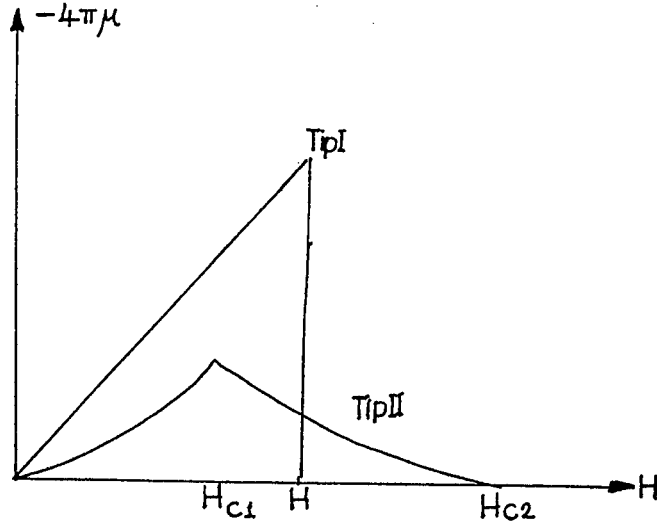
- a- Elektronlar arası çekici etkileşim; bu etkileşim ne kadar zayıf olursa olsun her zaman elektron çifti oluşmasına yardımcı olur.
- b- Birbirleriyle yakından ilişki içinde bulunan elektron çiftlerinden meydana gelmiş hal; bu halin özelliği, süperiletken halde bütün Cooper çiftlerinin aynı momentuma sahip olmalarıdır. Bunun ilginç yanı çifti oluşturan bireysel elektronların momentumları farklı ve Pauli dışarlama ilkesini sağlamaktaysa da, bir kere çift oluşturduktan sonra tek bir tanecik gibi davranmalarıdır.

Süperiletken için en düşük enerji hali, Cooper çiftinin toplam momentumunun ve spininin sıfır olması ile gerçekleşir. Bu haliyle Cooper çifti Bose-Einstein istatistiğine uyan tanecik halindedir. Bu yeni koherent halde, metalin normal haldeyken saçılmaya uğrattığı elektronlar, artık bunların çiftler halin-

de kilitlenmiş olması nedeni ile aynı saçılmaya uğramaz ve sonuç olarak sıfır direnç ortaya çıkar. Eğer bir süperiletken akım bir halka içinde dolanırsa bütün Cooper çiftleri için kuantum mekaniği kesikli açısız momentum halleri belirler. Bunların sonucu olarak H. London süperiletkende kesikli bir magnetik alan bulunduğunu göstermiştir. Bir başka deyişle, bir süperiletken halka içinde kalan magnetik alan kuantlaşmıştır.

1.3.3. Tip II süperiletkenlik

Elementsel süperiletkenlerin içerisinde yüksek bir akım geçirildiğinde ve düşük magnetik alan uygulandığında süperiletkenliklerini kaybetmelerinden dolayı, yapılan çalışmaların amacı yüksek sıcaklık ve magnetik alanda süperiletken kalabilen malzeme geliştirmektir. Bu alandaki en önemli gelişme B. T. Matthias ve ark. tarafından Nb_3Sn bileşiminde 18,4 K'lik T_c 'nin bulunmasıdır. Bu malzemede yapılan deneylerde, sıvı He sıcaklığında kritik magnetik alanın 20 Tesla (200000 Gauss) olduğu bulundu. 1950 yılında A. Abrikosov'un teorisine göre; süperiletkenler dış magnetik alan içindeki davranışlarına göre Tip I ve Tip II olmak üzere iki gruba ayrılırlar. Bu davranış farkının nedeni süperiletken faz ile normal faz arasında oluşan ara yüzey enerjisine bağlıdır. Tip I süperiletkeninde magnetik alan kritik alan değerine kadar hep dışlanır. Tip II süperiletkeninde ise magnetik alan kritik alan değerinden daha düşük H_{c1} gibi bir değerde, örnek içerisinde akı-kuantı birimleri olarak girmeye başlar. Bunlara akı tüpleri veya akı girdapları adı verilir. Süper akımın meydana getirdiği girdaplara karşılık gelmektedir. Dış magnetik alanın şiddeti arttırılacak olursa, girdapların sayısı artar ve birbirleri ile çakışarak H_{c2} gibi ikinci bir kritik alan şiddetinde örnek tümüyle normal haline döner (Şekil 1.8). Tip II süperiletkenleri çok yüksek magnetik alan şiddetini gerektiren uygulamalarda, süperiletken mıknatıs, elektromotor yapımında ve kayıpsız enerji nakletmek için kablo yapımında önemli yer tutarlar. Bir dış magnetik alan altında bir süperiletkenden akım geçirilirse, ortaya çıkan Lorentz kuvveti ile akı girdapları hareket ederler ve bunun sonucu bir enerji kaybı meydana gelir.



Şekil 1.8. Tip I ve Tip II süperiletkenlerde mıknatıslanma eğrisi. H_{c1} düşük kritik alan, H_{c2} üst kritik alan değerlerini vermektedir [1]

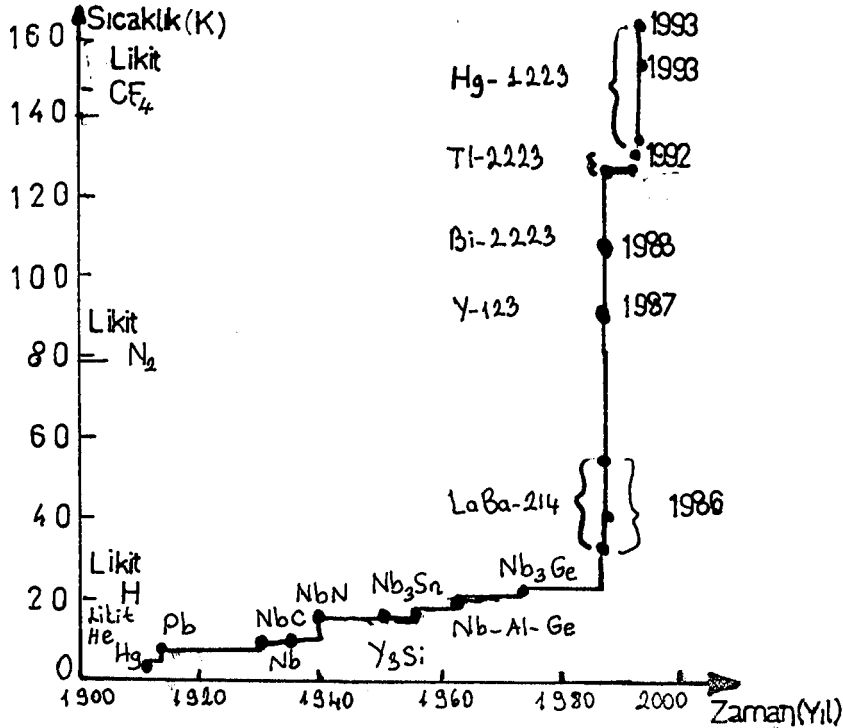
Fakat örgü içindeki yapısal bozukluklar ve safsızlıklar tarafından bu akı tüpleri engellenirler. Sonuç olarak iletkenden kayıpsız olarak daha yüksek akı yoğunlukları geçebilir. Tipik bir akım yoğunluğu, sıvı helyum sıcaklığında bir kaç milyon amper/cm² 'dir.

Süperiletken haldeki örneğe ait Cooper çiftleri, kuantum mekaniğinde onlara eşlik eden bir dalga fonksiyonu ile gösterilir. Bu dalga fonksiyonunun bir fazı bulunmaktadır. Josephson iki süperiletkenin geçiş sıcaklıklarının altında, çok ince yalıtkan bir kavşak yardımı ile birbirlerine yaklaştırıldıklarında, eğer aralarında faz farkı varsa Cooper çiftlerinin kavşağın bir tarafına geçebileceğini ve süper akımın oluşabileceğini gösterdi. Buna dc Josephson olayı adı verilir [2].

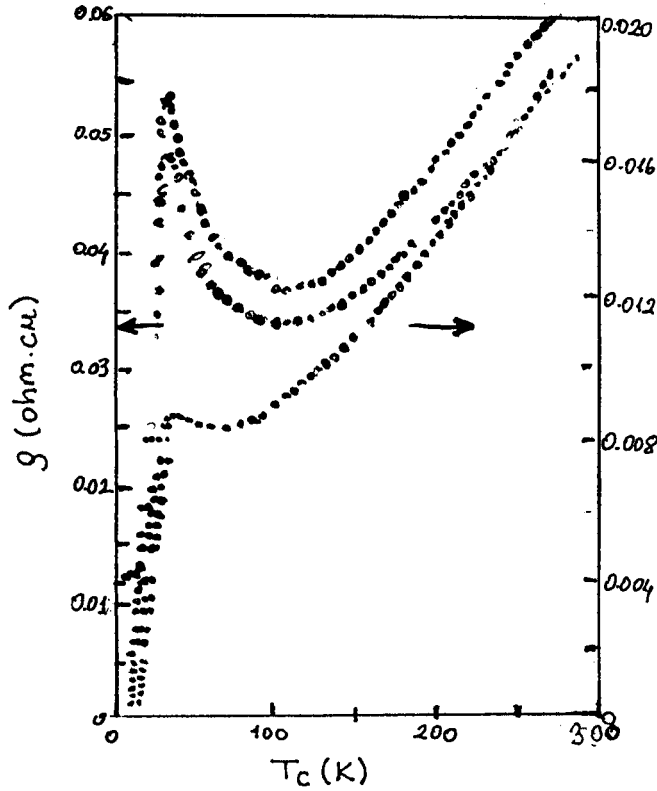
2. YÜKSEK SICAKLIK SÜPERİLETKENLİĞİNİN GELİŞİMİ

Dünya çapında Hollandalı fizikçi Kamerling Onnes'in süperiletkenliği keşfinin üzerinden 75 yıl geçtikten sonra 1986'da ilk bakır yüksek sıcaklık süperiletkeninin keşfine kadar T_c ancak 19 K'lik artışla 4 K'den 23 K'ne çıkarılabiliştir (Şekil 2.1). 1986'dan günümüze kadar 23 K'nin üzerinde yüzden fazla bileşik bulunmuştur. Bu süperiletken bileşikler bakırlar, bizmutlar ve toprak metaller olmak üzere üç aileye aittir. İlk olarak 1973 yılında T_c 'si 23,2K olan Nb_3Ge alaşımı keşfedildi. Bu çalışmanın ışığında araştırmacılar 40 K'nin üzerinde bir T_c tavanının varlığına dair ipuçlarını elde ettiler. Değişik teorik beklentilere göre elektron-örgü etkileşmelerinin etkili olduğu süperiletkenler için T_c yaklaşık 30 K idi. 1986 yılında IBM laboratuvarlarında J. G. Bednorz ve Karl Alex Müller ($La_{2-x}Ba_xCuO_2$) lantanyum, baryum ve bakırın değişik fazda bulunan bir seramiğinde 30K' de yüksek sıcaklık süperiletkenini raporlarında anlattılar. Bu rapora göre ;

Örnekler soğutulduğunda dirençte önce lineer bir azalma ve sonra da yaklaşık olarak logaritmik bir artma görülmektedir. Bu, yerleşikliğinin başlangıcı olarak yorumlanmıştır (Şekil 2.2).



Şekil 2.1. T_c 'nin zamana bağlı değişim grafiği [3]



Şekil 2.2. Değişik Ba ve La konsantrasyonları için Ba-La-Cu-O örneklerinin dirençlerinin sıcaklığa bağlılığı. Soldaki dikey ölçek yukarıdaki iki eğriye, sağdaki dikey ölçek ise alttaki eğriye aittir. Akım yoğunluklarının etkileri yukarıdaki iki eğride gösterilmiştir [3].

Son olarak dirençte Perkalatif süperiletkenliği çağrıştıran ani bir düşme kaydedilmiştir (Bin kat kadar). Süperiletkenlik için en yüksek başlama sıcaklığı 30 K'dir. Bu sıcaklık akım yoğunluğu kadar belirgin şekilde düşmektedir. Kısa süre sonra araştırmacılar baryum yerine stronsiyum koyarak T_c 'nin değerini 36 K'ne yükselttiler. Yitrium, baryum, bakır ve oksijenin karışık fazı $YBa_2Cu_3O_7$ bileşiğinde 93K'lik T_c 'nin keşfi ise Houston'da C.W.Chu ve Huntsville'de Maw-Kwen Wu tarafından yapılmıştır (Şekil 2.3). 1987 yılının başlarında sıvı nitrojen sıcaklığı 77K engeline getirilmiş ve süperiletkenlik uygulamaları önceki çalışmalardan daha pratik hale gelmiştir. Aynı zamanda gözlenen 93K'lik T_c 40K'lik tahminleri oldukça geride bırakmış oldu.

1986 ve 1987 yılları arasında yapılan bu çalışmalar Şekil 2.1'de görüldüğü gibi yüksek sıcaklık süperiletkenlerinin gelişiminde önemli bir çağ başlatmıştır. 1987'de Bednorz ve Müller bu çalışmalar ile Nobel Fizik Ödülü sahibi oldular. Bu önemli keşiften sonra fizikte olduğu gibi teknolojinin hemen hemen her alanında önemli gelişmeler meydana geldi. Akı dinamikleri üzerine daha geniş çaplı bir bilgi yüksek sıcaklık süperiletkenlerinin kritik akım yoğunluğunu geliştirmek

Örneğin Nb₃Ge bileşiğinde e/a oranı 4,7 iken 23K'lik T_c rekoru kırılmıştır. T ve e/a ilişkisi iletim metal elektronlarını içeren süperiletkenler ile uyumluken amorf ve bakır süperiletkenleri ile uyumlu değildir. Bu başarısız sonuçlara rağmen Matthias'ın deneyi zamanın süperiletkenlik çalışmaları için önemlidir.

BSC teorisi ise ;

$$T_c = 1.14 \Theta_D \exp [-1/N(E_F).V] \quad (2-1-1)$$

bağıntısı ile verilir. Burada;

Θ_D = Debye sıcaklığını,

$N(E_F)$ = Fermi enerji düzeyi durumunda elektron yoğunluğunu,

V = Elektronik sabitliğini göstermektedir.

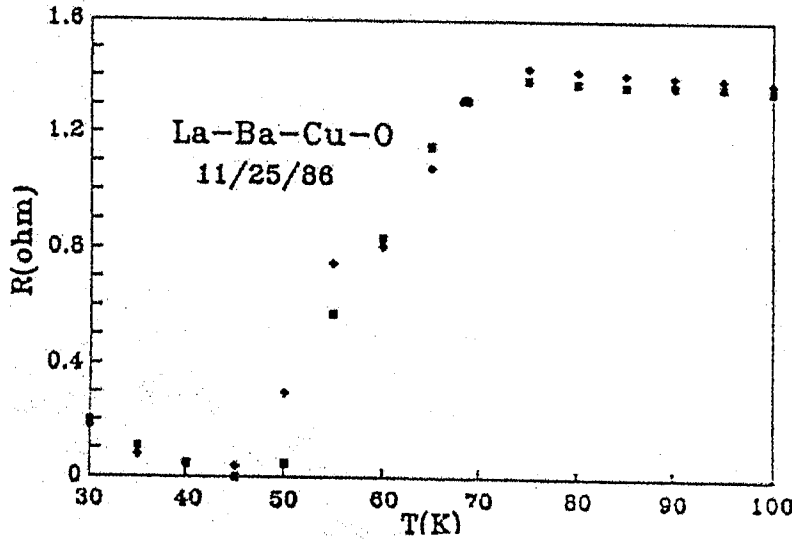
Bu teori süperiletkenlik değerlerinin başarılı bir şekilde açıklanmasına neden olmuştur. Basit bir düşünce ile T_c 'nin debye sıcaklığının, $N(E_F)$ 'nin ve elektron-fonon etkileşmesinin artması ile yükseleceğini bekleriz. Bir çok deneyde daha çok Debye sıcaklığının ve $N(E_F)$ 'nin elde edilmesi için deneyler yapılmıştır. Fakat bu çalışmalarda o güne kadar var olan T_c 'lerden daha yüksek bir sıcaklığa ulaşamadı. Bu çalışmalar sırasında BCS teorisindeki bir parametrenin diğer bir parametre ile bağlantılı olduğu görüldü. Örneğin , V elektronik sabitliği yapıyı harekete geçirebilir. Bazı aşırı durumlarda yapının çökmesine, elektron sıralamasının bozulmasına neden olabilir.

Yüksek basınç teknikleri kullanarak süperiletkenlik ve sabitler arasındaki ilişki incelenirse yüksek $N(E_F)$ ve V'nin daha yüksek T_c 'ye engel olmadığı görülür. Tek düzeliğten kurtulmak için değişik süperiletken mekanizmalar alışlagelmedik materyallerde bulundu (Metal yanında oksitler). Oksitlerin varoluş nedenlerine gelmeden önce yüksek kritik sıcaklığın keşfinde BCS teorisinin sınırlamasına rağmen, ilk bakır yüksek sıcaklık süperiletkenlerinin keşfine bu modelin sebep olduğunun belirtilmesi gerekir.

Müller ve Bednorz, John-Teller etkisinin rol oynadığı perovskitleri inceleyerek elektron-fonon etkileşiminin yol boyunca T_c 'nin yükselmesine neden olduğuna karar vermişlerdir. Bunun sonucu olarak Ocak 1986 yılında La-Ba-Cu-O -(LBCO)' da 35 K'lik rekora ulaşılmıştır. Böylece o güne kadar denenmeyen materyaller sürprize yol açmışlardır.

2.2 . 93K Süperiletkenliği

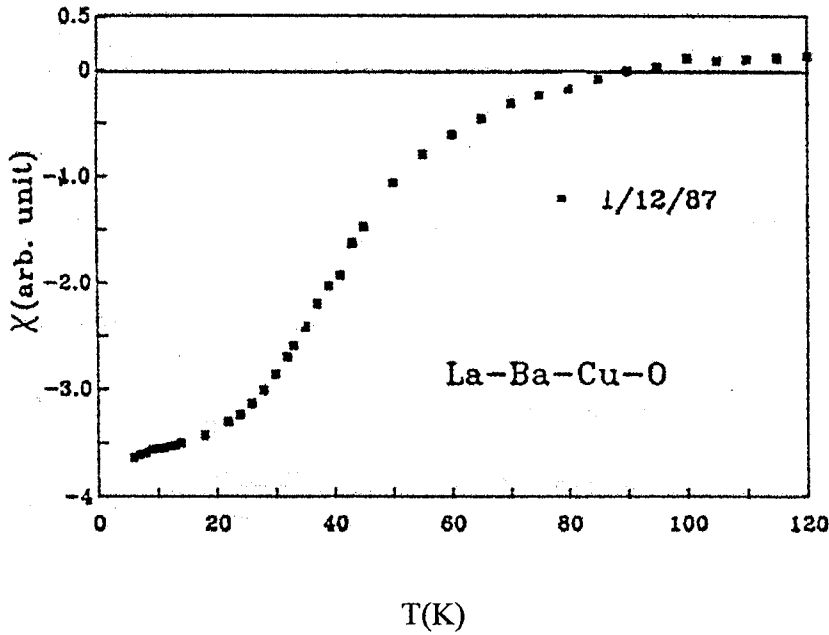
C.W.Chu tarafından katihal reaksiyon metodu uygulanarak $La_{5-x}Ba_xCu_5O_x$ (LBCO) örnekleri kullanıldı. Bu örnekte Müller ve Bednorz tarafından 30K'de direncin düştüğü rapor edildi. Ağır süperiletken ferminyonlarını incelemek için 5-Te crystal yüklü basınç odası kullanılmaya karar verildi. Dört gün sonra 75 tane LBCO örneğinden birinde 80K 'den sonra direnç düşmesi gözlemlendi. Bu, süperiletken geçişi ortaya koyan örnektir.



Şekil 2.4. LBCO çok fazlısında yaklaşık 75 K 'de direnç düşmesi [3]

Maalesef iletişim hattı üzerindeki magnetik alan etkisindeki kesin kontrolden önce termal dönüşümün derecelendirilebildiği örnek birkaç gün sonra elde edilebildi. Takip eden haftalarda bu çok safhalı LBCO 'larda benzer direnç düşüşleri kaydedildi. Ama $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ (La-214) kademelerindeki örnekler 90K'ne kadar yükseltilememiştir. C. W. Chu ise bunlara rağmen 77K'nin üzerindeki süperiletkenlikten emindi. 30K'de bir T_c verebilecek şekilde birçok süperiletkenden dolayı BPCO'dan farklı şekilde davranan La-214'ün varolup olmadığını incelenmesine karar verildi. Yüksek basınçta LBCO örnekleri incelenerek konvansiyonel süperiletkenlerin 40,2 K'ne ulaştığı gözlemlendi. Bu yeni bir rekordur. Gözlem süperiletkenliğin yalnızca 30 K tavanında varolmadığını, aynı zamanda La - 214 'deki süperiletkenliğin konvansiyonel alanlardan daha yüksek bir orijine sahip olabileceğini gösterdi.

Örneklerde biraz daha değişiklik yapıp T_c 'nin 52K'ne çıkarılması planlandı. Daha sonra L-B-C-O' da yükseltme çalışmaları yapıldı. Aynı zamanda direnç düşmesi frekansı 60 K'nin üzerinde saptandı. La-214'deki örnekler daha fazla saflaştırıldığında 77K süperiletkenliğinin La-214'den daha farklı bir fazda gerçekleştiği gözlemlendi. Daha yüksek sıcaklıklar elde edebilmek amacıyla düşük basınç, oksijen ortamında iyi karıştırılmamış LBCO örneği hazırlandı. Örneğin dışı gerçekten metal olmayan pembe ve dirençlere karşı etkisizdi. Magnetik ölçümler 4,2K nin % 40 'lık kısmında tahmin edilen süperiletimin 90 K' ne yükselmesi bir Meissner etkisinin olduğunu gösterdi. X-ışınması ölçümleri La- 214'den farklı bir kalıp olduğunu ortaya koydu. Fakat bu sonuç hemen çözülemedi. 1987 yılında X-ışınları kalıbı tekrar incelendikten sonra 90K'de ortaya çıkarılan süperiletim fazının $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (L-123) olduğu anlaşıldı (Şekil 2.5)



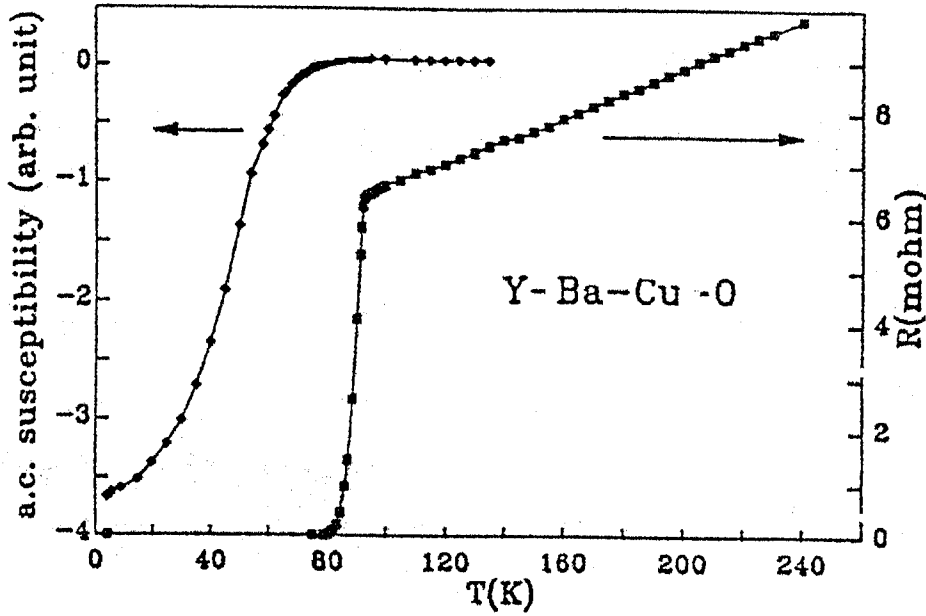
Şekil 2.5. La-Ba-Cu-O fazında, 90K'de Meissner etkisi [3]

Elde edilen bu bulgular ortamdaki CO_2 ve H_2O ' dan dolayı katyon oksitlenmesi reaksiyonu sonucu ile ortadan kayboldu. Buna rağmen 77 K üzerindeki süperiletkenliğe inanılıyordu. Tek sorun bunu kararlı hale getirmek idi.

T_c üzerinde yüksek basınç etkisi gözlemlendikten sonra Aralık 1986'da kimyasal yer değiştiriciler ile fiziksel basınç ortaya çıkarılması planlandı. Baryum, si-

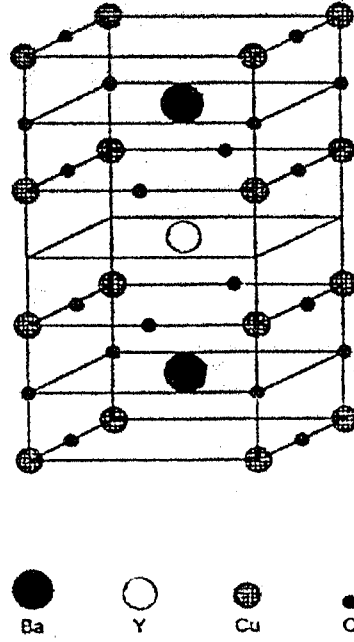
risyum ya da lantanyum, magnetik olmayan yibrium veya lutesyum ile yer değiştirildi. Sonuçta $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ elde edildi ve uygun basınç altında 40 K'nin üzerinde süperiletkenlik bulundu. Bu 77 K süperiletkenliği için güçlü bir kanıt oldu. Minimum bir oksitlenme ile 90 K'yi sabitleştirmeye çalışılırken, biri kararlı olmayan LBCO fazında 90 K Meissner sinyali, diğeri basınç altında La-214'de 57 K'lik T_c olmak üzere iki kısım bilgi alındı. Ocak 1987'de her iki örnekte de 77 K üzerinde dönüşümlü R düşmesi gözlemlendi.

Örnekte La yerine Y ve Yb yerleştirildi, değişik alanlardaki dirençli ve magnetik testlerde 90 K'nin üzerinde direnç düşmesi gözlemlendi (Şekil 2-6). Benzer şekilde hazırlanan birçok örnekte 93 K süperiletkenliği gözlemlendi. T_c üzerine basınç etkisi ve X-ışını difraksiyon kalıbı incelendiğinde 93 K süperiletkenliğinin La-214'den daha farklı bir faz olduğu ortaya çıkarılmış oldu.



Şekil 2.6. 90 K süperiletkeni Y-Ba-Cu-O'da R(T) değişimi [3]

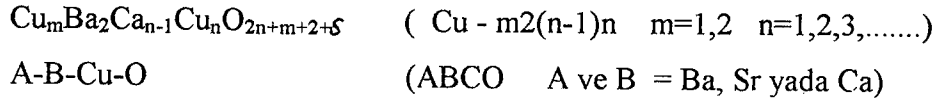
Yapılan başka bir çalışmanın amacı 90K'lik fazı elde etmek ve yapısının ne olduğunu incelemektir. Bu çalışmanın sonucuna göre 90 K'lik fazın Y:Ba:Cu = 1:2:3 fazı olduğuna karar verildi. Bu faz incelenirse; Şekil 2-7'de görüldüğü gibi $(\text{Yb})(\text{CuO}_2)(\text{BaO})(\text{CuO})(\text{BaO})(\text{CuO}_2)$ tabakalı yapısına sahip olduğu anlaşılır.



Şekil 2.7. CuO_2 tabakalı 123'ün kristal yapısı [3]

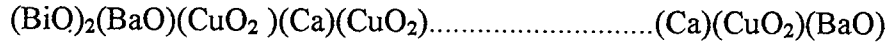
90K süperiletkenliğinde Y'nin rolünü incelemek için, Y'nin bir bölümü üç değerli nadir toprak elementi ile yer değiştirilirse, büyük yer değiştirmelerde bile T_c 'nin etkilenmediği görülür. Bu da Y-123'de süperiletim elektron sisteminin, elektronik bir şekilde izole edildiğini ve bu özelliğin bir sabitleyici olduğunu gösterir. Sonuç olarak nadir toprak elementleri ile $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (R-123) elde edilebilir (R= nadir toprak elementi). Bütün bu yer değiştirme çalışmaları Ce ve Tb haricinde R-123 90K süperiletkenlerinin bir serisini verir. Daha az oksitlenmeyi sağlayıcı bir atmosfer kullanarak, yüksek sıcaklık süperiletken bakır tabakasının gelişimi sağlandı ve yüksek sıcaklık süperiletkeninde karbondioksit tabakalarının kullanılması ile 93K'de sıfır dirençli La-123 elde edildi.

Buraya kadar yapılan çalışmalar yüksek T_c 'li tüm süperiletkenlerin CuO_2 olduğunu gösterir. Bu süperiletkenler **PEROVSKİT** adı verilen kristal yapıyla adlandırılırlar. Perovskitler kendi aralarında üç gruba ayrılırlar. İlk sınıf (Şekil 2-8-a) $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ gibi kübik perovskitlerdir. İlk elde edilen yüksek sıcaklık süperiletkenlerinden biridir. T_c 'si 10 K'dir. İkinci sınıf ise (Şekil 2-8-b) KNiF_4 yapısı gibi tetragonal bozulmaya sahip ($a=b \neq c$) tek tabakalı perovskitlerdir. Buna örnek olarak T_c 'si 38 K olan $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ verilebilir. Buradaki a ve b örgü sabitleri bakır-oksijen düzleminde ölçülmektedir, c bu düzleme diktir. Üçüncü sınıf ise (Şekil 2-8-c) ortorombik yapıya sahip ($a \neq b \neq c$), $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$



2.3.1. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2}$ (Bi - 22(2n-1) n)

Bütün çabalara rağmen 1987 yılına kadar 93K'den daha yüksek bir T_c elde edilemedi. Bu da akla yüksek T_c 'li metaryallerin yalnızca bakırlar olup olmadığı sorusunu getirir. Bu düşünceden yola çıkarak 1988'de Bi-Sr-Ca-Cu-O sisteminde yüksek sıcaklık süper iletimi keşfedilerek o güne kadar yapılan temel tahminler çürütüldü. Periyodik tabloda VB grubundaki elementlerden R-123 nadir toprak elementleri ile çalışıldı. Bu elementler, Bi ve Sr'dir. Trivalent ve sabit topraklara benzer iyonik yarıçaplara sahiptirler. Çok fazlı BSCCO örneklerinde yapılan çalışmalarda, 105K'nin üzerinde süperiletkenlik gözlemlendi. $n=1,2$ ve 3 olmak üzere Bi-22 (n-1) n'in homolog serilerinde üç üyenin kristal yapıları belirlendi. Tabakalanmış (n-1) Cu tabakalarının;

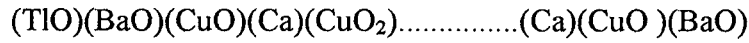


tabakalarından farklı olduğu gösterildi. Bunlar $(\text{BiO})_2$ tabakalarında çoklu modülasyona sahiptir. Bu yapısal modülasyonların T_c üzerine çok küçük bir etkisi olduğu daha sonraki yapılan çalışmalarda gözlemlendi. Hazan ve ark. yaptıkları deneylerde Bi-2212'nin kristal yapısını ortaya koydular. Böylelikle yüksek sıcaklık süperiletkenliğinin araştırma hızı arttı. $n=2$ üyelerinde 80K, $n=3$ üyelerinde 110K rekoru kırıldı. Bu sonuçlar hemen akla n'nin artması ile T_c 'nin arttığı düşüncesini getirir. Fakat ilerleyen çalışmalarda 3'ten büyük n değerlerinde T_c düşüşü kaydedildi.

2.3.2. $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ [Tl -22(n-1)n] ve $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+3}$ [Tl -12 (n-1)n]

Yukarıdaki çalışmalara benzer bir şekilde R-123'deki magnetik olmayan Tl üçlüsü yer değiştirildi. Reaksiyon süresi birkaç dakikaya indirilerek Tl_2O_3 ile ilgili yüksek buharlaşma sorununun üstesinden gelindi. 1987 kasımında $\text{TlBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ örneklerinde 90K'nin üzerinde süperiletkenlik bulundu. Ca ve Ba kısmen yer değişt-

tirilerek, (TBCCO) Tl-Ba-Ca-Cu-O çok fazlı örneklerinde 120K'lik T_c 'ye ulaşıldı. Birkaç hafta sonrada BSCCO'da 110K'lik kritik sıcaklık açıklaması yapıldı. Tl-2(n-1)n homolog serilerinin yapıları Bi-22(n-1)n serilerinin yapılarına benzerdir (Fakat (TlO) n çift tabakalarındaki yapısal modülasyonlar olmaksızın). n=1, 2 ve 3 üyelerinde 80K, 110K ve 125K'lik yeni bir rekor ortaya çıkar. Bunlar Tl-2(n-1)n yapısına benzerler, aralarındaki fark ; Tl-2(n-1)n tabakasının tek bir (TlO) tabakası ile yer değiştirdiği çift (TlO) tabakasıdır. Bu tabakalar;



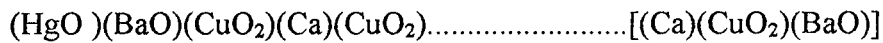
şeklindedir. Yukarıdaki yapıdaki n'li CuO_2 tabakaları n-1 Ca tabakası ile yer değiştirildi. Eylül 1992'de Tl - 2223 örneğindeki kritik sıcaklık basınç uygulaması ile 132 K'ne çıkarıldı.

2. 3. 3 . $HgBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+\delta}$ [$Hg -12(n-1)n$]

Kritik sıcaklık (T_c) artık 125K'de sabitleşti. 1993'ün ortalarında Hg - 1223'deki 134K'lik yeni rekorun 30GPa'lık uygun basınç altında 164K'ne çıkarılması çalışmaları yapıldı. HgO_2 R-123 zincir tabakasındaki CuO_2 ile yer değiştirilerek $RBa(HgCu_2)O$ olarak da gösterilen $HgBa_2RCuO$ (R= nadir toprak elementi) sentezlendi. Floritlerdeki 30K süperiletkenliğinin rapor edilmesine dayanılarak Ca'yı 1:1 oranında Eu ile yer değiştirilerek $HgBa_2EuCu_2O_x$ elde edildi. Fakat elde edilen bu yeni bileşik süperiletken değildi.

Hg-1201 tek CuO_2 tabaka iletimine sahiptir ve T_c 'si 94K'dir. Bu, nicede doğal olarak daha fazla CuO_2 tabakası ekleyerek T_c 'nin yükseltilebileceği sonucunu verir. Hg-12(n-1)n bileşiğinde n=1,2,3 değerlerinde 97K, 128K ve 134 K'de süperiletkenlik 1993 yılında rapor edildi.

$HgBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+\delta+2}$ 'in tabakalanmış yapısı;



şeklindedir. n'li $[(Ca)(Cu)(Ba)(O)]$ 'deki CuO_2 tabakaları bir birim formüldeki

(n- 1) Ca tabakalarında aynıdır. Bu Tl-12(n-1)n'ne oldukça benzerdir. Fakat büyük ölçüde oksijen açığı çıktığı ve lineer koordinasyona ait Hg^{+2} 'nin bulunduğu HgO_2 tabakasında kesin değişiklikler vardır. Daha önceki çalışmaları göz önüne alırsak Hg-123 üzerine basınç uygulayarak T_c 'nin daha yüksek derecelere çıkması beklenir. Bu düşünceden yola çıkılarak yapılan deneylerde 30 GPa'da 164K'lik T_c bulundu. Sonuç olarak bu alışıl gelmedik basıncın kritik sıcaklığı etkilediği söylenebilir. Diğer bakır yüksek sıcaklık süperiletkenlerinde gözlenen sonuçla ters bir durumla karşılaşılır. Bunun nedeni Hg^{+2} lineer koordinasyonudur.

2. 3. 4. $Cu_mBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+\delta}$ [Cu-m2(n-1)n]

$A_mX_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+m+2+\delta}$ homolog serilerindeki T_c 'nin periyodik tablo boyunca Tl' den Hg'ye, Bi'den A'ya olduğu gibi çoğalması tartışmalarından ötürü A' nın Au, Ag veya Cu'ya değişimi gerçekleştirildi.

Kimyasal olarak birleşmemelerine karşılık, A=Au yada Ag bileşiklerinin sentezlenmesi için hiçbir çaba sarfedilmedi. n=3 ve 4'lü Cu-12(n-1)n bileşiğinde T_c , 60K ve 117K'dir. n=1 ve 2 üyelerinin yapımına ait hiçbir deneyim yoktur. Eğer olsaydı Cu-123'ün enteresan bir tetragonalı olabilirdi.

Cu-12(n-1)n'in yapısı Tl-12(n-1)n'in yapısına benzerdir. Yalnızca (CuO_2) tabakasındaki Cu kısmen C ile yer değiştirilmiştir. Bunun nedeni yüksek basınç sentezinde grafitleşme ocağının kullanılmasıdır. Cu-12(n-1)n fazında meydana gelen karbon kirlenmesi sabitleştirici bir etkidir. Bu etki küçüktür ve diğer raporlara terstir. n=3, 4 ve 5'li m=2 serilerinde C aynı zamanda 167 K, 113 K ve 110 K'lik T_c nin yüksek basınç altında elde edilmesini sağlar.

2. 3. 5. A-B-Cu-O [A ve B=Toprak alkali metal]

Yukarıda bahsedilen tartışmaya kanıt olarak bakırdaki 3'lü elementler sabitleştirici ve doping yapıcı etkenler olarak rol alırlar. Bu yüzden yüksek sıcaklık süperiletkenlerinin temel yapı bileşiklerini 3' lü elementler olmaksızın incelemek

ilginç olmalıdır. İlk örnek Sr ya da Ca tabakalarından ayrı CuO_2 içeren CaCuO_2 veya SrCuO_2 tabaka bileşikleri olarak adlandırılan bileşiklerin incelenmesidir. $\text{Ca}_{0.85}\text{Sr}_{0.12}\text{CuO}_2$ bileşiği uygun ortamlarda sentezlendi ama süperiletim gözlenemedi $R=\text{Nd}$ yada Sm olduğu elektron katkılı $\text{Sr}_{1-x}\text{R}_x\text{CuO}_2$ 'in yaklaşık 40K'lik sıcaklıkta süperiletken olduğu gözlemlendi.

Yüksek basınç altında hazırlanmış $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_{0.9}\text{CuO}_2$ 'de 110K süperiletkenliği rapor edildikten sonra yapılan alt dizi mikroyapı çalışmaları bu bileşiğin kusurlarla dolu olduğunu ortaya çıkardı. Stokiyometrik tabakalı SrCuO_2 örnekleri son zamanlarda yüksek basınç altında yığın ve ince film formlarında yapılmaktadır. Bunların hiç biri süperiletken değildir, fakat şaşırtıcı olmamalıdır. Çünkü SrCuO_2 deki stokiyometrik bakır ikilidir ve iletim için serbest taşıyıcıya ihtiyaç duymamaktadır. 97K'ne çıkarılan T_c 'li süperiletimi $\text{Sr}_{n+1}\text{Cu}_n\text{O}_2$ homolog serisindeki kirli SrCuO_2 'e aittir.

A-B-Cu-O sisteminin kimyasal sabitlik problemlerini ve bu sistemin bazı bileşiklerinin formasyon kinetiklerini kavrayarak bazı konularda dikkat edilmiştir. Ba-Ca-Cu-O (BCCO) örnekleri 124 fazlı süperiletken ile sentezlendi. 120K'de elde edilen max. T_c 'ye sahip ve genellikle karbon arttırmalı Cu-1223 ile $T_c = 124\text{K}$ süperiletkenliğinin bağlantılı olup olmadığına karar vermek için değişik termal denge şartlarında uzun ısı uygulamalarından sonra BCCO ve Cu-1223 örnekleri incelendi. Yapılan bu incelemeden sonra BCCO'daki kritik sıcaklığın Cu-1223 'den farklı olduğu sonucuna varıldı. Bu da 124K iletim fazının Cu-1223 olamayacağını gösterir. Son zamanlarda yaklaşık %20'ye çıkan süperiletim hacim fraksiyonlarını içeren örnekler C.W.Chu tarafından hazırlandı. Ne yazık ki yapısal kararlılığı sağlayan ama istikrarlı olmayan bir fazdır. T_c kritik sıcaklığı 124K'ni gösteren yeni seriler pek yakında elde edilebilecektir.

2. 4. Daha Yüksek T_c Beklentisi

Bazı yaygın serinleticilerin işlem noktaları T_c 'nin daha pratik uygulamalarının nasıl yapılabilmesine ait yol göstericileri sağlamaktadır. Likit nitrojen 77K ne kadar soğutulabilir. Uzayda, uzay mekiği üzerinde pasif soğutma 100 K' e kadar çıkartılabilir. Freon (CF_4) ise 148K'e kadar soğutulabilir. Kuru buz

198K' e, buz kalıpları ise 273K'e kadar çıkartılabilir. Bu belirtilen derecelerin birine T_c 'nin ulaşamayacağı günümüzde ne teorik , ne de deneysel olarak kanıtlanamamıştır.

Var olan verileri gözden geçirerek hem fiziksel, hem de kimyasal olarak daha yüksek derecelerdeki T_c 'ye ulaşılması için en önemli engellerden biri T_c sıcaklığının sabitleştirilememesidir. Örneğin tabakalı bakırda , T_c 'nin her bir birim hücredeki CuO_2 tabakalarının sayısını çoğaltmakla artacağına inanılmaktadır. $n > 3$ veya 4'ü gösteren T_c düşmesine birim hücrede farklı CuO_2 tabakaları boyunca homojen olmayan taşıyıcıların neden olduğu öne sürülmektedir. Bu hem durum yoğunluğu hem de yakınlık etkileri olarak anlaşılabilir. Aynı zamanda $n > 3$ ve 4'lü bileşiklerin yüksek basınç altında veya buhar basıncı altında elde etmenin zor olacağına inanılır. Son zamanlarda bu bileşiklerin her zaman katkı altında olduğuna ve homolog serilerindeki daha düşük n üyelerine hol eklenmesi olduğu bulundu. Bu kararsızlık formasyonu ve optimal artırımını zorlaştırıcı şarj edilmiş CuO_2 tabakalarının kontağı ile ilgili büyük Coulomb kuvvetine bağlanabilir. Bu sorunları en aza indirmek için yeni teknikler geliştirilmektedir.

77 K üzerindeki T_c 'li tüm yüksek süperiletkenler bakırdırlar. Bakırın d orbitalleri ve fermi enerjisine çıkan oksijenin s, p orbitalleri yakın ilişki içindedir. Nitrit ya da nitratların benzer nedene dayanan potansiyel yüksek sıcaklık süperiletkeni olduğu düşünülmektedir. Bu düşünce henüz deneysel olarak ispatlanamamıştır. Yüksek sıcaklık süperiletkenliği için geçerli olan bakıra ilişkin önerilerde henüz açık bir şekilde aydınlanamamıştır. Sonuçta daha yüksek kritik sıcaklıkla ilgili araştırmalarda oksit ve bakır olmayan yeni bileşikler geliştirilmelidir. 300K'nin üzerindeki sıcaklıklarda bakır süperiletkenliği ile ilgili sayısız rapor ortaya çıkmıştır.

Bunlar, genellikle dirençte kesin bir düşme (sıfır olmayan) ve / veya duyarlılıkta diyamagnetik bir kayma (küçük, fakat paramagnetik geçişi güçlü olan) ile ilgilidir. Bunlar örnekten örneğe geliştirilen sonuçlar değillerdir. Bu yüzden bunlara tanımlanamayan süperiletken nesnelere (USO), ya da tanımlanamayan süperiletken anormallikler (USA) adı verilir. Çünkü bunlar 1987'den beri yapılan yüksek sıcaklık süperiletkenliği çalışmalarında gerekli olan sıfır direnç,

Meissner etkisi, yüksek verimlilik ve yüksek kararlılık gibi kriterleri karşılamazlar.

Bunlara ek olarak, CuO_2 'lerden meydana gelen yüksek sıcaklık süperiletkenlerinin özellikleri şunlardır;

- 1- II. Tip süperiletkendirler.
- 2- Aşırı derecede anizotropiklerdir. Yani yöne bağlı özelliklere sahiptirler. Bunun en önemli kanıtı, direncin bakır-oksit düzlemlerde çok küçük , buna dik düzlemlerde ise çok şiddetli olmasıdır.
- 3- Bunlar granül ya da seramik yapıdadırlar. Bundan dolayı esnek olmamak ve kırılabilir olmak gibi uygun olmayan mekanik özelliklere sahiptirler.
- 4- Bu malzemelerin süperiletkenlik özellikleri ile kristal yapıları arasında doğrudan bir ilişki vardır. Bu kristal yapı oksijen eksikliği olan bakır-oksit tabakaların dan meydana gelmiş ve zincirleri olan bir yapıdır.
- 5- Bakır-oksit tabakalardaki atomların yerine başka atomların yerleştirilmesi süperiletkenliğin bozulmasına ya da yok olmasına neden olmaktadır. Başka konumlara yapılan yer değiştirmenin etkileri ise çok küçük olmaktadır.
- 6- Band aralıkları yüksek sıcaklık özdirençleri, kritik akım yoğunlukları, kritik magnetik alanlar ve benzeri özellikleri farklı olmalarına rağmen hemen hemen tüm 1-2-3 malzemelerinin T_c 'leri çok yakındır.
- 7- Hacimli (bulk) çok kristalli yapıdaki malzemeler için kritik akım yoğunlukları çok düşüktür (10^6 A/m² mertebesinde). Bu akım iyi yönlendirilmiş ince filmler de daha yüksektir.

3. (Cu,Hg)Ba₂Ca₄Cu₅O_y' nin KRİSTAL YAPISI ve SÜPERİLETKENLİĞİ

3.1. Giriş

Tek kristalli x-ışını yapı artmasında gözlenen; Cu -12(n-1)n'nin n=4, 5, 6 olan iki Ba düzlemi arasındaki Cu bölgesinde olan önemli bir eksiklik dikkat çeki cidir. Ortogonal tetragonal hücrenin a ve c eksenlerinin her ikisinin de ikizlemesi ne uygun süper yapı bu serilerde, elektron difraksiyonu ve tek kristalli x- ışını difraksiyonu ile gözlenir.

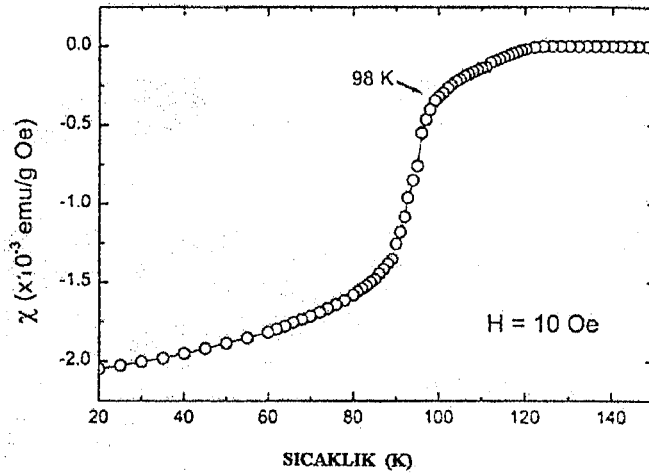
Civa bazlı HgBa₂C_{n-1}Cu_nO_y yüksek sıcaklık süperiletken ailesi [Hg-12(n-1)] P4/mm ve tetragonal simetri sergiler. Bu ailede hiç bir süper yapı gözlenmez. Burada dikkat edilmesi gereken nokta çoğu çalışmalarda civanın az olduğunun saptanmasıdır. Cu -12 (n-1) serilerinde gözleendiği gibi bakır katyonları, karbonat grupları ya da civa alanlarının eksikliği , civanın yer değıştirmesine dayanır. Bununla beraber civa alanları henüz ortaya çıkarılmamıştır. Bu bölümde Hg - 1245 ve Cu-1245 arasındaki karşılaştırma ve [(Cu-Hg)-1245] 'in kristal yapısı incelenecektir.

3.2. Sentezleme ve Karakterizasyon

Hg Ba₂Ca₄Cu₅O_y (Hg-1245) ve (Cu_{1-x}Hg_x)Ba₂Ca₄Cu₅O_y (Cu,Hg)-1245 örnekleri yüksek sıcaklık ve yüksek basınç altında sentezlendi. İlk materyal orta seviyede oksijen ortamında , 920 C'de 24 saat 2:4:5 oranı ile BaCO₃ , CaCO₃ ve CuO tozlarının iyice karıştırılması ile hazırlanır. Daha sonra 5 saat azot atmosferi altında tutulur. Kuru bir altın kapsülde saklandıktan sonra elde edilen materyaller HgO ile karıştırılır. Örnek kapsüller 3.5 GaP 'lik yüksek basınç altında 1000 C'de bir saat ısıtılır. Bu işlemler sonucunda Hg - 1245 ve (Cu,Hg)-1245 ufak tek fazlıları elde edilir. Bu ufak tek kristaller yığın örneklerde yüzey bölgelerinde büyütüldükten sonra mekanik olarak ayrıştırılır.Elde edilen örnekler tek kristal x-ışını difraksiyon metodunda kullanılır.

Hg-1245 için ortalama analitik değer; Ba oranının ikiye ayarlandığı Hg:Ba: Ca:Cu=0.8:2:3.9:5.1'dir. Bu sonuç Hg - 1245 bileşiğinde civa kaybını önemli ölçüde ortaya koyar. Her nasılsa (Cu, Hg) - 1245 bileşiğinin analitik değeri Hg: Ba:Ca:Cu=0.3:2:4.1:5.6'dır. Bu, sonuçta önemli ölçüde bir civa kaybını, aşırı derecede bakır fazlalığını ve (Hg,Cu)-1201 durumunda olduğu gibi civa'nın önemli ölçüde yer değiştirdiğini gösterir.

Hg - 1245 ve (Cu,Hg) - 1245 süperiletken örneklerinde 10 OE SQUID magnetometre operatöründe yapılan magnetik ölçümleri doğrular. Hazırlanan Hg-1245 örneği T_{∞} (onset) 103K'de süperiletkenliğe geçer. Bu sonuç daha önce elde edilen 100K ve 101K 'lik raporları doğrular. (Cu,Hg)-1245' in 98K'de süperiletkenliğe geçişi Şekil (3-1) 'de verilmiştir.



Şekil 3.1 (Cu,Hg) - 1245'in 98K 'de süperiletkenliğe geçişi [4]

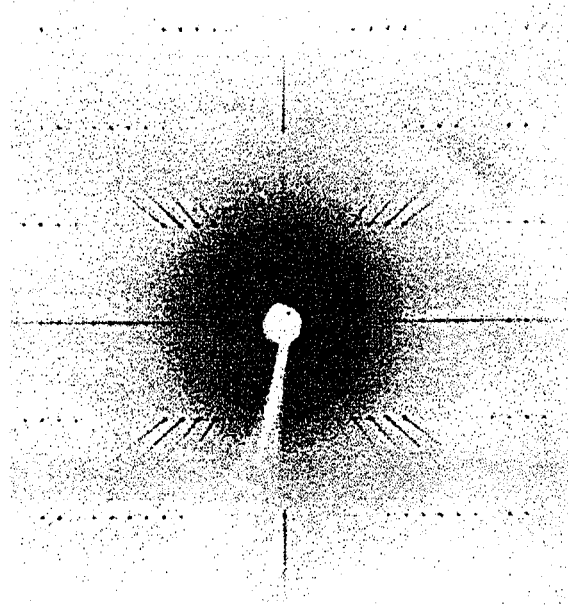
Bu değer Hg - 1245 'den biraz küçüktür. İlginç bir nokta Cu - 1245 in T_c 'sinin 105 K 'i göstermesidir. Uygun olan bütün bileşiklere tatbik edilirse (Cu, Hg) -1245 katı solüsyonunun limitinin henüz incelenmiş olmamasına rağmen bu sistemde de süperiletkenliğe geçiş sıcaklığı T_c 'nin 100K 'e yakın olduğu söylenebilir.

3.3. Yapı Geliştirilmesi

Tek kristal x-ışınlı fotoğraflar, her iki bileşiğin P4/mm uzay gruplu tetragonal sisteme ait olduğunu gösterir (Şekil 3-2).

Daha önce de belirtildiği gibi zayıf (süper örgü) noktalar Cu - 1245 tek kristallerinin önceki fotoğraflarında gözlenir. Her nasılsa Hg-1245 ve (Cu, Hg)-1245 tek kristallerinde hiç bir süper örgü noktası gözlenemedi. Bu gerçek gösterir ki Cu-1245 'de gözlenen süper yapı (Cu,Hg)-1245 'deki bakırın civa ile yer değiştirmesi ile kaybolmuştur.

Her iki bileşiğin örgü parametreleri en az kareli geliştirme ile belirlendi. Bu geliştirme yöntemi AFC-7R dörtlü daire difraksiyonometre de $20^\circ < 2\theta < 30^\circ$ açısında 25 iyi merkezli yansımalar ve MoK α radyasyonunda 50kV ve 200mA ile belirlenir.



Şekil 3.2. (Cu, Hg)-1245 kristalinin $\{h, 0, l\}^*$ öncelikli fotoğrafı [4]

Çizelge 3.1 'de yer alan gelişmiş örgü parametreleri , toz x-ışını difraksiyon metodu ile hesaplanan değerler ile uyum içindedir. (Cu, Hg) - 1245 'in örgü parametreleri, Hg-1245 ve Cu-1245' in örgü parametreleri arasında yer alır.

Entegre edilmiş yapı birimleri grafit monokromotize MoK radyasyonunda (dalga boyu = $0,71 - 0,6 \text{ \AA}$)dörtlü dalga difraksiyonometrede toplanır. Kullanılan kristal ölçüleri Hg-1245 için 20.20.6 m ve (Cu,Hg)-1245 için 40.40.10 m idi. Araştırma oranı 1/min , arama modu ise ($2\theta = 70^\circ$) 2θ -w olarak seçildi. Yapılan bu çalışmada Lorentz ve polarizasyon etkileri doğrulanmış oldu.

Çizelge 3.1. Hg-1245'in yapı parametreleri [4]

	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}-U_{iso}$	U_{11}	U_{33}	POP
Ba(1)	1/2	1/2	0,12169(9)	0,0109(5)	0,0098(8)	0,013(1)	1
Ca(1)	1/2	1/2	0,2814(3)	0,007(1)	0,006(2)	0,008(2)	1
Ca(2)	1/2	1/2	0,4277(2)	0,006(2)	0,007(2)	0,003(2)	1
Hg(1)	0	0	0	0,0137(7)	0,015(1)	0,011(1)	0,799(8)
Cu(1)	0	0	0,2119(2)	0,0060(8)	0,003(1)	0,012(2)	1
Cu(2)	0	0	0,3560(2)	0,0055(8)	0,004(1)	0,009(2)	1
Cu(3)	0	0	1/2	0,004(1)	0,002(2)	0,009(2)	1
O(1)	0	0	0,088(1)	0,0024(6)			1
O(2)	0	1/2	0,2149(5)	0,004(3)			1
O(3)	0	1/2	0,3572(5)	0,005(3)			1
O(4)	0	1/2	1/2	0,003(4)			1
O(5)	1/2	1/2	0	0,01			0,46(6)

$2\theta < 70^\circ$ limiti içerisinde elde edilen bağımsız yansımaların sayıları Hg-1245 için 534, (Cu, Hg)-1245 için 519'dur. 222 ve 189 yansımadan $IFoI > 3G$ ($IFoI$) kitlerine sahiptir ve Hg - 1245 ile (Cu,Hg)-1245 bileşiklerinin kristal yapılarının geliştirilmesi için kullanılır. Absorbsiyon doğrulaması ise kristal yapıları kullanan Gaussian integrasyon uygulaması ile yapıldı. Yapı parametreleri ve oksijen oranları çizelge 3.2' de verilmiştir.

Bütün matrix yapı geliştirmelerine, Huang ve Akimoto'nun Hg - 1245 ve Cu-1245'in bilinen atomik koordinatları modelleri ile başlanır. Hg-1245 için geliştirmenin birinci safhasında tüm metal atomlarının yer değiştirme parametreleri verildi ve civa işgali 1'e ayarlandı. Asıl civa tabakasındaki O(5) atomunun Fourier haritasındaki farkı gözlenmiştir.

$U=0,001A$ 'a ayarlanmış izotropik yer değiştirme parametresi ile (1/2,1/ 0) pozisyonunda tanıtıldı. Bu sırada işgal parametresi değişkendir. Geliştirme de $R= \% 6,2$ ve $wR = \% 4,9$ faktörlerine yön verilir. Çalışmanın devamında civa konumunun yer değiştirmesine izin verildi ve R faktörleri $\%79,9'$ luk civa işgali ile $R= \%3,9$ ve $wR=\%2,6$ seviyesine düşürüldü. Arıtılmış civa işgali EDX sonucu ile uyum içindeydi. Aynı zamanda Hg : Cu yer değiştirme modeli araştırılırsa ve geliştirme 68 : 32 oranlı Hg:Cu ile $R = \%3,9$ ve $wR= \%2.6$ değerleri elde edilir. Arıtılmış civa, EDX sonucundan önemli ölçüde daha küçüktür. Bu nedenle Hg-1245 civa alanı eksikliğine sahiptir. Fourier haritasının son farkı, hiçbir ilave oksijen alanının olmamasıdır. Hg -1245 için uygun parametrelerin yararı $S=1,28$ olmasıdır.

Çizelge 3.2. Örgü parametreleri, oksijen oranı ve T_c . [4]

Birleşik	Hg-1245	(Cu,Hg)-1245	Cu-1245
Örgü parametreleri			
$a(\text{Å})$	3,850(2)	3,849(2)	3,858(1)
$c(\text{Å})$	22,126(3)	21,496(3)	21,155(1)
$V(\text{Å}^3)$	328,0(4)	318,5(3)	314,8(1)
Toplam O oranı	12,46	12,74	12,26
$T_c(K)$	103	98	105

(Cu, Hg)-1245'in yapı geliştirmesi ilk olarak (0,0,0) pozisyonundaki civa eksikliği modeli ile başladı. Arıtılmış civa işgali $R=4,5\%$, $wR=31\%$ ile $52,6\%$ 'dır. Bunun ötesinde Hg:Cu yer değiştirme modeli bu alanın bire ayarlandığı toplam işgale uygulanabilir. Bu model Hg-1245 ve Hg : Cu oranının 76:24'e ayarlandığı durumlarda da aynı R değerlerini verir. Bu değer EDX analizi tarafından belirlenen katyonik düzenleme ile uyum içindedir. (Cu, Hg) alanının toplam işgali, Hg ve Cu atomlarının bağımsız parametreleri ile eksiksiz temizlenir.

Çizelge 3.3. Band genişlikleri[4]

		HgBa ₂ Ca ₄ Cu ₅ O _y	(Cu,Hg)Ba ₂ Ca ₄ Cu ₅ O _y
Ba(1)-O(1)	X 4	2,821(6)	2,775(7)
Ba(1)-O(2)	X 4	2,821(8)	2,822(10)
Ba(1)-O(5)		2,893(2)	2,374(3)
Ba(1)-O(6)	X 4		3,056(3)
Ca(1)-O(2)	X 4	2,423(8)	2,413(10)
Ca(1)-O(3)	X 4	2,553(8)	2,562(11)
Ca(2)-O(3)	X 4	2,478(8)	2,475(11)
Ca(2)-O(4)	X 4	2,503(3)	2,508(6)
Cu/Hg(1)-O(1)	X 2	1,96(2)	1,83(3)
Cu/Hg(1)-O(6)	X 4		1,925(1)
Cu/Hg(1)-O(5)	X 4	2,722(1)	2,722(1)
Cu(1)-O(1)		2,73(2)	2,53(3)
Cu(1)-O(2)	X 4	1,926(1)	1,926(1)
Cu(2)-O(3)	X 4	1,925(1)	1,925(1)
Cu(3)-O(4)	X 4	1,925(1)	1,925(1)

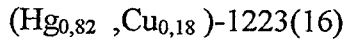
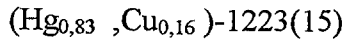
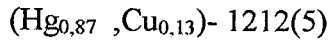
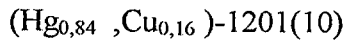
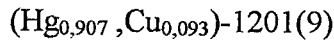
Bant genişlikleri Çizelge 3.3' de verilmiştir. Oksijen alanı (0,0,0.085) pozisyonunda Cu-1245 (%58'i işgal) tümüyle işgal edilmediğinden dolayı eksiklik modeli (Cu,Hg)-1245'e uygulanır. Burada temizlenmiş işgal parametresi %98'dir. Bu da demektir ki O(1) alanı tamamen oksijen atomları ile tutulmuştur. Bu safhada (0,1/2,0) durumunda ilave O(6) atomunun Fourier serisindeki farklı durumu gözlenebilir. Oksijen alan geliştirmesi O(5) için %10, O(6) için %34 olması durumunda, $R=42\%$ ve $wR=26\%$ olur. (Cu,Hg)-1245 için uy-

gun parametrelerin son iyi tarafı $S=1,59$ olmasıdır. Hg-1245 ve (Cu, Hg)-1245 bileşikleri için seçilmiş bant genişlikleri, yapı parametreleri ve atomik koordinatları için bkz. Çizelge 3.1, Çizelge 3.3 ve Çizelge 3.4.

3.4. Sonuç

(Cu, Hg)-1245'in yapı geliştirmesi, EDX tarafından elde edilen katyonik kompozisyona yakın olan $(\text{Cu}_{0,76}\text{Hg}_{0,24})\text{Ba}_2\text{Ca}_4\text{Cu}_5\text{O}_{12,74}$ formülünün elde edilmesini sağlar. Bu nedenle (Cu,Hg)-1245, Cu -1245 ve Hg -1 245 arasında katı solüsyon sisteminde bir birleşik olarak verilir.

Benzer yer değiştirme özellikleri, (Hg ,Cu) - $12(n-1)n$ sentezinde önce verilmiştir. Bununla birlikte şu andaki birleşik;



örneklerindeki gibi denenmiş $(\text{Hg,Cu})\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ yer değiştirme sistemlerinden daha düşük civa miktarı içerir. Civanın bakır ile yer değiştirmesi (bkz. Çizelge 1) $2,2126 \text{ \AA}$ 'dan $2,1155 \text{ \AA}$ 'a c ekseni boyunca etkiler. Hg ve Cu arasındaki iyonik yarıçapın farklılığından dolayı çok küçüktür. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ 'da gözlenen Cu/Hg atomlarına bağlanan ve yapının ana düzleminde yer alan O atomlarının elde edilmesi ile açıklanabilir. Bununla birlikte a eksenlerinin uzaklığı, toplam oksijen miktarının çoğalması ile birlikte azalır.

Bu çoğalma yapı geliştirmeleri tarafından belirlenmiştir. Şu andaki (Cu,Hg) -1245 birleşigi , üç birleşigi arasında en fazla oksijen yoğunluğuna sahip birleşiktir ve bu nedenle T_c 'si düşüktür (bkz. Çizelge 3.2). Hg -1245 'in artırılmış yapısı daha önceki nötron-gaz difraksiyon modeline benzemektedir. Temel fark şu anki geliştirmede Hg atom eksikliğinin ortaya çıkmasıdır.

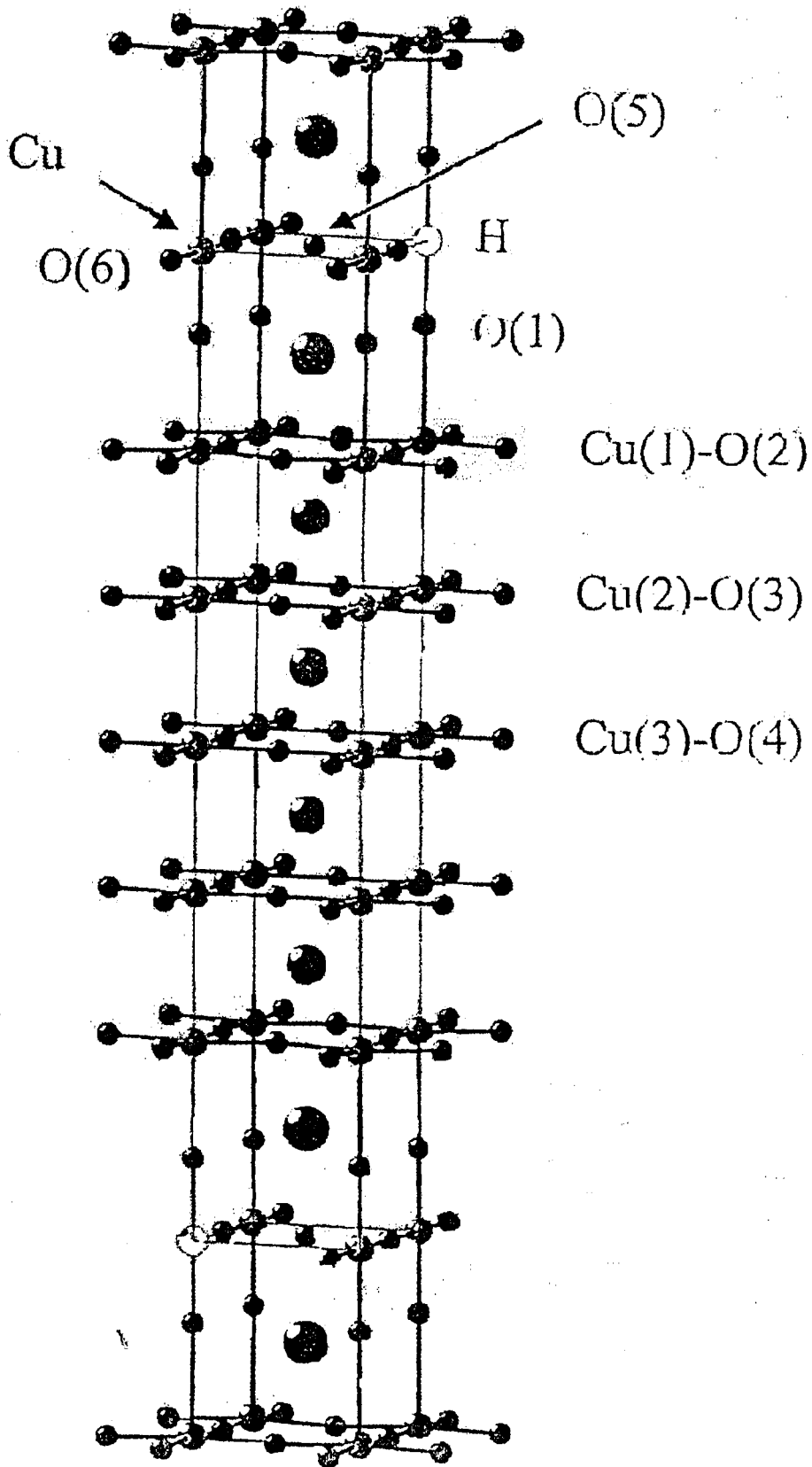
Çizelge 3.4. (Cu, Hg)-1245'in yapı parametreleri [4]

	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}-U_{iso}$	U_{11}	U_{33}	POP
Ba(1)	1/2	1/2	0,1104(2)	0,0237(8)	0,016(1)	0,039(2)	1
Ca(1)	1/2	1/2	0,2741(4)	0,012(2)	0,006(3)	0,024(5)	1
Ca(2)	1/2	1/2	0,4252(4)	0,013(2)	0,008(3)	0,023(5)	1
Cu/Hg(1)	0	0	0	0,024(2)	0,030(3)	0,013(3)	0,76(1)/0,24
Cu(1)	0	0	0,2027(3)	0,0102(8)	0,000(1)	0,030(2)	1
Cu(2)	0	0	0,3514(3)	0,0102(8)	0,000(1)	0,030(2)	1
Cu(3)	0	0	1/2	0,007(2)	0,000(2)	0,021(4)	1
O(1)	0	0	0,085(2)	0,04(1)	-----	-----	0,98(7)
O(2)	0	1/2	0,2064(6)	0,014(4)	-----	-----	1
O(3)	0	1/2	0,3528(7)	0,009(3)	-----	-----	1
O(4)	0	1/2	1/2	0,009(5)	-----	-----	1
O(5)	1/2	1/2	0	0,01	-----	-----	0,10(7)

Hg-1201'de %99, Hg-1212'de %87, Hg-1223'de %83, Hg-1234'de %84 şeklinde Hg -12(n-1)n serilerindeki n değerlerinin artması ile azalan civa alan işgali eğilimine uygun olan geliştirilmiş civa işgali %79,9'dur. Dumbel benzeri koordinasyonunda da, Hg - O uzaklığı $1,96 \text{ \AA}$ ' dur ve bir önceki değerler ile uyum içindedir.

Düzlem içi Cu-O uzaklıkları ($1,925 \text{ \AA}$ ve $1,926 \text{ \AA}$) ile uyumludur. Cu(1)-O(1) tepe noktalarının uzaklığı $2,73 \text{ \AA}$ 'dur. Hg-1223 'de min. $2,696 \text{ \AA}$ 'da Hg - 1201 ve Hg-1212 max. $2,81 \text{ \AA}$ 'da civa bazlı süperiletkenler için açıklanmış değerler ile uyum içindedir. Hg-1245 'de artılmış örgüler içinde O(5) oranı %46 idi. Huang ve ark. tarafından açıklanan %32'den büyüktür. Bu da 103 K 'den daha yüksek T_c 'lerin var olduğunu gösterir.

(Cu,Hg)-1245 düzlem içi Cu-O uzaklıkları Hg-1245'e benzer bir şekilde $1,925$ ve $1,926 \text{ \AA}$ 'dur. Tam tersine Cu(1) ve O(1) üst tepe nokta uzaklığı ($2,53 \text{ \AA}$) Hg-1245'den önemli şekilde kısadır ve değeri Cu -1245 'de bulunan $2,440 \text{ \AA}$ 'a yakındır. Zincir benzerli, dörtlü koordinasyonlu orjin yapısına ilave Cu atomları Şekil 3 .3' de gösterildiği gibidir. O(6) alanındaki işgal (% 34) yaklaşık bakır yoğunluğunun yarısına eşittir. Cu-O(1) ve Cu-O(6) uzaklıkları bundan ötürü, YBCO'da belirtilen değerler ile uyum içinde olacak şekilde $1,83 \text{ \AA}$ ve $1,925 \text{ \AA}$ 'dur. Örgü içinde bulunan O(5) alanı orijinde yalnız civa işgali durumunda yer tutar. Bakır ile civanın yer değiştirmesini ilk meydana gelen Cu-O koordinasyonu sergilemiştir. Dikkat edilmesi gerekir ki, büyük n değerlerine sahip Hg-12(n-1)n serilerinin hazır örnekleri yüksek sıcaklık ve basınç tekniği ile sentezlenmiştir. Yüksek oksijen basıncı ve altının yer değiştirmesi ile çoğalabilen n=5 ve 6 için T_c daha önce gösterilmiştir. (Cu,Hg) - 1245, Hg-1245'den daha düşük bir T_c gösterir. Hatta Cu-O zincir benzeri koordinasyon işgali tarafından desteklenmiş olmasına rağmen bu değer daha düşüktür. Bu gerçeğin araştırılması yer değiştirme ile CuO_2 tabakalarının aşırı yüklenmesine neden olur. (Cu,Hg)-1245' in süperiletken varlığından oksijen yoğunluğu Cu : Hg oranının ilave kontrolü tarafından yararlanır. Benzer bir katkılama Re ile yer değiştiren Si ve katkısız civa bazlı süperiletkenler ile karşılaştırılan aşırı büyük B_{ii} sergileyen bileşikler tarafından yapılmıştır. (Hg,Re)-12(n-1)n serilerinin kesin yapıları araştırılmaktadır.



Şekil 3.3 (Cu,Hg)-1245 'in elmas programı ile çizilmiş kristal yapısı. Cu:Hg oranı 0,76:0,24

4. YAPI PARAMETRELERİ

4.1. R(1:2:3) Yüksek Sıcaklık Süperiletkeninin Yapı Parametreleri

4.1.1. Giriş

İlk olarak R:1:2:3 (R=Y, Eu, Nd, Pr, Us) tipi yüksek sıcaklık süperiletken kristalinde X-ışınları absorpsiyon metodu ile Cu-dz yoğunluğunda, kritik sıcaklıkta CuO_2 düzlemlerinin, yapı parametreleri arasına sıkıştığı gözlenmiştir. Aynı zamanda bu sonuç R: 1:2:3 bileşiğinde atomlar arası lineer korelasyonunun (Cu-Cu, Cu-O) ve nadir toprak elementlerinin iyonik yarıçaplarının CuO_2 düzlemlerinde hol konsantrasyonunu kontrol ettiğini göstermiştir.

4.1.2. Deney

Yüksek sıcaklık süperiletken materyallerinde yapı olağandışlıkları ve süperiletken özellikleri izomorfoz temellendirme etkisi ile çalışılarak $\text{RB}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_{6+\delta}$ yüksek sıcaklık süperiletkeninin (HTSC) yapısı ve süperiletkenliğe geçtiği kritik sıcaklık araştırılmıştır. Bu deneyde;

Al_2O_3 elementlerinde standart flux-grown metodu ile tek kristaller sentez lenir. Örnekteki Al'ın varlığı X-ışınları ultra analizi ile kontrol edilir. W-tarama metodu ve $\text{MoK}\alpha$ metodu kullanan R_{21} difraksiyonometresi ile kendiliğinden X-ışınları ölçümü yapılır. Sonuçta inorganik kristal taban verileri;

CSD=300218,400095 ve 400096

olarak ortaya çıkar.

E-112 dönüşüm spektrometresi ve Oxford araçları helyum dönüşüm cryostat kullanılarak, zayıf magnetik alanda mikrodalga absorpsiyon metodu modilasyonu ile kritik sıcaklık T_c hesaplanmıştır.

4.1.3.Tartışma

Yüksek sıcaklık süperiletken bakır materyalleri deney sonucunda düzenleme değişikliklerine ve yapı düzenine oldukça hassas olarak ortaya çıkarlar. Bu materyaller ile kritik sıcaklıklarda çalışılırken CuO_2 düzlemlerinde hole yoğunluğu bağıntısı, toplam valans bağ metodu ve nadir toprak elementlerinin örgülerinde holün düzlemden ayrılması direkt doping metodu ve yapı parametrelerinden faydalanarak yapılır (Çizelge 4.1).

Çizelge 4.1. R 1:2:3 için atomlar arası uzaklık ve sıkışma parametreleri[5]

R	X(%)	UZAKLIK	(Z)(A°)	T _c (K)
Y[6a]	0	1.794(2)2.469(2)	0.217(2)	0
Y	0	1.851(3)2.297(3)	0.271(3)	95
Y[6b]	0	1.853(4)2.292(4)	0.271(4)	92
Y	10	1.821(4)2.334(4)	0.231(5)	77
Y	18	1.829(4)2.344(4)	0.228(5)	71
Y	22	1.827(4)2.348(4)	0.225(5)	49
Y[6c]	11	1.845(9)2.352(9)	0.245(9)	82
Y	22	1.817(9)2.388(9)	0.246(9)	<4
Eu[6d]	0	1.850(8)2.259(8)	0.293(7)	90
Eu[2]	38	1.866(9)2.301(9)	0.211(9)	13
Pr[6e]	27	1.847(5)2.226(4)	0.209(2)	0
Nd	0	1.841(9)2.218(9)	0.269(7)	90
Nd	0	1.885(8)2.249(9)	0.262(6)	85
Nd[2]	30	1.779(9)2.404(9)	0.230(9)	10
Nd, Y	50	1.799(9)2.426(9)	0.191(9)	7

CuO_2 düzlemleri arasında , reel-z'de değişen atomlar arasındaki bağıntılar bu deney sonucunda bulunmuştur. Bir ölçüde Cu-dz orbitallerinin hole ilgisi ve kritik sıcaklığı göstermektedir ki R:1:2:3 yüksek sıcaklık süperiletken

kristalindeki Cu-dz orbitali yüksek sıcaklık süperiletkenliğinde önemli bir parametredir.

Bu bağıntı bağımsız yapı parametrelerinin katkısının miktarını belirtmeye izin verir. Örnekte çalışılırken asıl olağandışılık alçak kritik sıcaklık ve alçak hol ilgisidir. R:1:2:3 yüksek sıcaklık süperiletkenlerinde atomlar arası Cu - Cu uzaklığı hole yoğunluğuna karşı hassastır ve maddelerin kritik sıcaklıkları arttıkça $0,10\text{\AA}$ 'a yükselir. İki lineer bağımlı limiti biliyoruz. Biri HTC, ikincisi LTC (düşük oksijen yoğunluğu ve/veya Al ya da diğer metal kirlenmesi, materyal kirlenmesi ve Pr:1:2:3'e benzer yalıtım). Aynı zamanda materyallerin orta seviyedeki hol ilgisine bağlı olarak lineer doğrular çizebiliriz. Fakat deneysel verilerde sadece Y:1:2:3 bilinmektedir. Diğer R.E elementleri bulunmaz.

Cu(1)-O(1) uzaklığının yaklaşık 1,85615 Å olduğu bilinmektedir ve iyonik yarıçap yüksek sıcaklıktan bağımsızdır. Fakat LTC Cu-Cu 'ya benzer lineer bağımlılara sahiptir (Bkz. Çizelge 4.1).

Yüksek sıcaklık süperiletkenlerinde spesifik lineer bağımlılığın içinde LCT analizi Pr 1:2:3' deki Pr'nin valans eşitliğini verir [5].

4.2. $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ Tetragonal Süperiletkeninde Saf $d x^2-y^2$ Sıralı Parametrelerin Simetrisi

Süperiletken durumda elektron çiftlerinin sıralı parametrelerinin (ya da dalga fonksiyonunun) simetrisi teorik yüksek sıcaklık modelinin tanımlanması için, başarılı bir gelişmedir. Birçok deneysel çalışma $d x^2-y^2$ simetrisi ile uyumlu anizotropik sıralı parametrelerle ilgili deliller sağlamıştır. Yapılan bu ilk deneylerden hiç biri anizotropik s- dalga çiftlerinin ilave dağılımını idare etmez. Bu deneylerde, ortorombik kristal yapının (sonuca benzer, iyice artan s+ d durumlarının karışımı) detaylı yorumları ve entropileri hatalıdır.

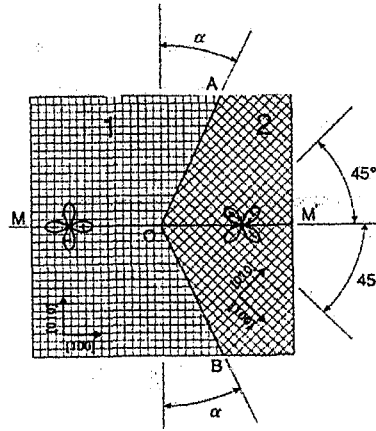
Materyalin bu sonuçlarda belirtilmiş olan saf $d x^2-y^2$ ikişerli simetrisini anlamak diğer yüksek sıcaklık süper iletkenlerinin karakterini ortaya çıkarır. Ortorombik bakır oksitteki saf $d x^2-y^2$ durumlarına benzer $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$ (YBCO)'nun karakteristik aralık fonksiyonu $\Delta(k)$ dönüşümü ;

$$s(kx^2 + ky^2) + d(kx^2 - ky^2) \quad (4-1)$$

fonksiyonuna benzer k fonksiyonunun kx ve ky bileşenleri ve s , d dalga vektörlerinin büyüklüklerini ikişerli olarak çarparak bulunur. Aralık fonksiyonun da düğüm çizgileri ($\Delta=0$);

$$ky = [(d+s)(d-s)]^{1/2} kx \quad (4-2)$$

olarak alınır ($d/s > 1$ olması ile sağlanır). Bağlı Brillouin bölgelerindeki $s+d$ karışımının kapsamı $kx = +ky$ köşegenlerinde düğüm çizgilerinin sapmasına neden olur. Çünkü Pb-YBCO açısı süperiletken kuantum girişim aleti SQUID (veya tekil Josepshon eklemi) girişim deneylerinde, YBCO'da a ve b yüzeyleri arasında değişim göstergesine güvenilir. Bunlar $d/s > 1$ boyunca $s+d$ saf karışım alanlarında saf d -dalgasını ayırt edemez. YBCO ve $Tl_2Ba_2CuO_{6+\delta}$ (Tl200) trikristal deneylerinde prensip Fermi yüzeylerinde düğüm çizgileri tespit etmektir. Bununla beraber bu zorunluluk trikristal deneylerinde sistematik serileri ve Signist-Rice formülünden , saf tünellemeden de ötede ayrıntılı olarak tanımlamaktadır (Şekil 4.1).



Şekil 4.1. İki kristalin, normal düzlemlerinde 45° 'lik açı ile dönmesiyle oluşan tetrakristal $SrTiO_3$ ün geometrik konfigürasyonu olarak şekillendirilmiş sistematik diyagramı. Sistematik granül sınırı $\Theta_1 = \Theta_2 = \pi/8$ olan max tünel akımında, toplam açı $\Theta = \Theta_1 + \Theta_2$ alınır [6]

Bu güçlüğü önemli gösteren, şüphesiz yüksek sıcaklık süperiletkenlerinde saf d $x^2 - y^2$ dalgasının var olmasıdır. Yüksek sıcaklık süperiletkenlerini içine

alan bakır-oksit süperiletkenlerinde s +d dalga çiftlerinin etkisinde yapılan teorik çalışmaları göz önüne alarak önemli sayıda deney yapılmıştır.

Saf d-dalgalı süperiletkeni yüksek sıcaklık süperiletkenlerinde d ve s çiftlerinin gerekli kanallarda bir arada olup olmadığının ani bir şekilde anlaşılmasına yardımcı olur. Çeşitli kompleks (d+s) dalga süperiletkenlerinin anlaşılmasında başlangıç noktası olduğu da saklanamaz. Burada Walker ve Luettemer tarafından bikristal geometride önerilen (100) SrTiO₃ (STO) biriktirilerek elde edilen tek düzlemlili tetragonal Tl2201 filmi kullanıldı. Çiftli simetride yapılan hassas faz testinin (bağlı geometride) yorumu sadece simetri dikkatlidir. MOM 'un bölme çizgisi boyunca iki bikristalli etkili ısıtma ile bikristal kama konfigürasyonu düzenlemesi başarıldı (Bkz Şekil 4.1). Bu, hatla ilgili olarak içteki yansımanın çok önemli simetrisidir.

Saf tünel akımı I_s , 1 ve 2 süper iletken tünel engelleri arasında I_s yaklaşık;

$$\langle \psi_1 | H_T | \psi_2 \rangle \quad (4-3)$$

olarak alınır ve süperiletken 1 ve 2 ile ilgili saf dalga fonksiyonudur. H_T ikinci diğer cinsine bağlı standart tünel hamiltonyenidir. H_T MOM hattı ile ilgili olarak yansıma ile değişmez kabul edilir. $d x^2 - y^2$ ve dxy saf durumları yansıma simetri operatörleri I_s 'deki M , OA sınırını arttırarak saf tünelin çaprazlamasının sonucudur. OB, OA boyunca;

$$(I_s) OB = m(I_s)OA = -(I_s)OA \quad (4-4)$$

verilen Josepshon akımının genel anlatımının kullanımı ile bazı sonuçlara varılabilir. Süper akımın OA ve OB arasında gidip gelmesinde işaret değişimi yöntemi herhangi kama tipi süperiletken halka O net π fazının sonucudur. Sürekli yarım kuantum ,sürekli dönüşümden doğal olarak elde edilir.

c eksenine yönlendirilmiş 200 nm kalınlığında en iyi şekilde kullanılan oksijen Tl220 filmi ($T_c = 83K$) iki adım yumuşatmalı radyo frekansı magnetron püskürtme izlemesi ile hazırlandı. İlk olarak hava ortamında kaplama tabakası geliştirildi. İkinci olarak argon için spektrometri yapısı düzenlendi. Tl2201 film

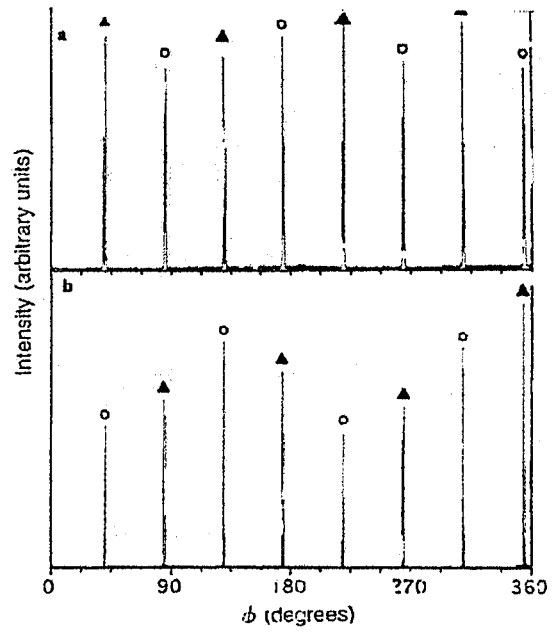
örneğinde x-ışını difraksiyonu (XRD) ölçümü yalnızca (0,0,1)'de yansıma piki (1,30'un üstünde) ve örnekte saf faz, kuvvetli kaplama gözlenir.

STO (200) yansıma, x-tarama sonuçları çift pik sallanır eğridir. Bütün piklerin tam genişliği 0,1 derecelik kesikle max-yarım yaklaşık 0,035 derecedir. c- eksenlerine bağımlı olarak önerilen genişlik STO'daki taneciklerde yaklaşık 0,01 derecedir. T12201 filmindeki (0010) yansımasındaki sallamalı eğri yarım dolu (yarım-max) 'daki tam genişliği 0,35 derecedir. Bu da c ekseninde yönlendirilmiş yüksek kaliteli film geliştirildiğini gösteren O taramalı XRD ölçümleri, T12201 filminde monitördeki yansımaya bağlı olarak düzlemde açının değerini hesaplar ve ST-O'daki yansımasını gösterir.

Bütün bu XRD verileri gösterir ki alt tabaka çiftleri ve film iki bölümde yapılır. Her biri c eksenini etrafında kendi ile ilgili kısımda dikkatlice 45 derece döner. O tarama sonuçları, MOM sınır çizgisindeki tüm taneciklerin sapmasını yaklaşık 1 derece olarak önerir.

Çiftleme simetri testi kesin sonuçları T12201 filmlerinin yapılarının temel olarak tetragonal olarak kullanılmasıdır. Bununla beraber yalnız XRD verileriyle tetragonal ortorombik yapı arasında tanımlana bilinir. XRD ortorombik işaretleri (110) tetragonal yansımasında (020) ve (200)'daki pikleri c eksenini boyunca yönlendirilmiş (001) yansımalarının karakteristik olduğu filmlerde görülür (Şekil 4.2).

T12001 kaplama tabakamızdaki tetragonallığı, Raman Spektrometresi ve XRD sonuçlarının önceden belirtilmiş kombineleri ile gösterilir. Daha yakın zamanda bu filmlerin tetragonal kristal yapıları ve çiftlerin bulunmayışı hayali parlak olan iletim elektron mikroskobu, seçimli alan elektron difraksiyonu ile sağlam bir temele oturtuldu. Taramalı SQUID mikroskobu kullanarak (SSM) çiftli simetrisinin test edilmesi ile bu deneyde örnek üzerinde tarama yapıldı [6].



Şekil 4.2. Tl-2201'de Θ taramalı XRD ölçüm sonuçları[6]

5. YÜKSEK SICAKLIK SÜPERİLETKENLERİNE ETKİLER

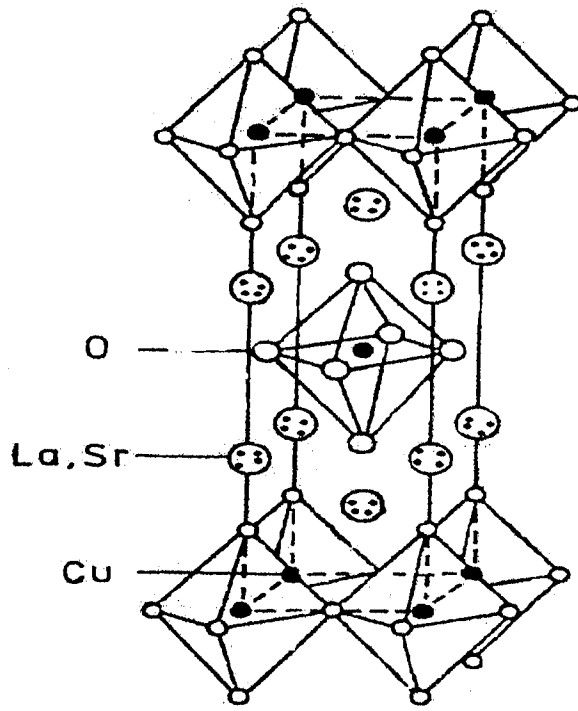
5.1. Oksijen Durumu ve Metal Valans Etkisi

Süperiletkenlerin ve süperiletken olmayan malzemelerin üzerinde yapılan kimyasal deney sonuçlarında, oksijen durumları araştırılmıştır. Metal valanslar gibi katı özelliklerin, materyalin çözümünde ne kadar iyi sağlanabildiği bütün çözüme dayalı çalışmalar için kritik bir sorudur. Bu sorunun cevaplandırılmasında, git-tikçe değişen özellikli bir dizi örnek üzerinde yapılan çalışmalar gibi çeşitli karakterize etme metotları önemlidir.

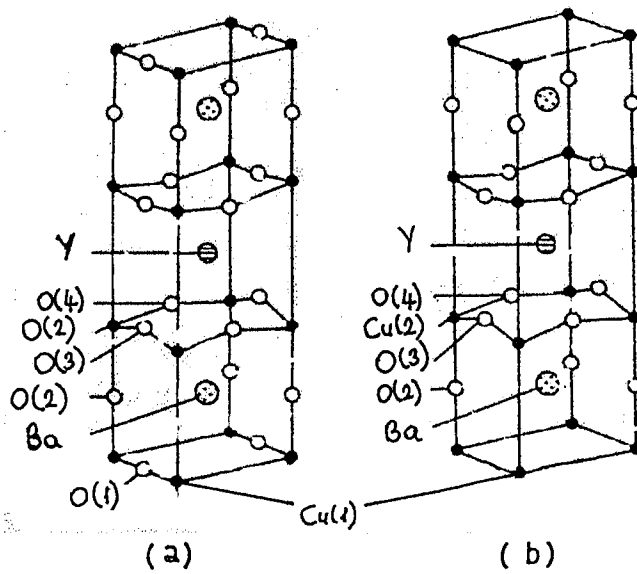
Özellikle zincir-valans hesapları ilginç referanslar sağlayabilir, Cu valans değerlerinin Cu-O mesafelerine doğrudan yansıtılmaları gibi. Bakırın oksidasyonu ile süperiletkenliğin arasındaki ilişkinin anlaşılmasında kimyasal analizlerin büyük önemi vardır. Günümüze kadar çok az sayıda araştırma, yüksek sıcaklık süperiletkenlerindeki optimum hol konsantrasyonuyla ilgili bilgi sağlamıştır. Bu bölümde bu konu ile ilgili birkaç ilginç araştırma özetlenecektir.

5.1.1. Nadir toprak bakır oksitleri

İlk yüksek sıcaklık süperiletken oksit $La_{2-x}(Ba,Sr)_xCuO_4$ (RE-214) yapısı perovskit tipi $(La,Ba,Sr)CuO_3$ ünitelerinin kaya tuzu tabakalarından ayrıldığı, K_2NiF_4 yapısı ile kristalleşir (Şekil 5.1). Stokiyometrik La_2CuO_4 , Cu valansının trivalent lantanyum kaynağı üzerinde divalent alkali kutupları kullanılarak artırılması ile her tip süperiletken olabilen bir antiferromagnetik insülatördür. Dolum dengelerini değerlendirdiğimizde, $\delta = 0$ haricinde her bir Ba(II) veya Sr(II) için bir tane Cu(III) olmalıdır. Aynı zamanda oksijen yeterliği olmayan örneklerde $[110]'$ nın tüm mevcut olan kimyasal metotlarla kararlılığı Cu valans değerinin belirsiz hesabını sağlar. Örnek gerçek hol konsantrasyonu Optimum valans değeri bakır için +2, 15 ve +2,20 arasında yer alan değerler ile belirtildiğinde, maximum T_c $x= 0,15 - 0,20$ ve $\delta = 0$ 'da elde edilir. Süperiletkenlik +2,32[111] Cu valans değerinin üzerinde kaybolur. $YBa_2Cu_3O_{7+\delta}$ nın kristal yapısı da Şekil 5.2'de görülmektedir.



Şekil 5.1. $(La, Sr)_x CuO_{4-d}$ bileşiğinin kristal yapısı [7]



Şekil 5.2. Ortorombik $YBa_2Cu_3O_7$ (a) ve tetragonal $YBa_2Cu_3O_6$ (b) 'nin kristal yapıları [7]

Sonuç olarak n- tipi $\text{Ln}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ süperiletkenlerinde Ce valansı +3,84 dolayında bulunur ve süperiletkenlik Cu valansı +1,84'ün altına düştüğünde belirir.

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ sisteminde, bakırın ortalama valansının kararlılığının RE-124 bileşiğindeki gibi ileriye doğru olması halinde bile, süperiletken CuO_2 tabakaları ve bisüperiletken Cu-O zincirleri arasındaki hollerin dağılımı kimyasal analiz bilgilerine dayanılarak değerlendirilemez. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 'in süperiletkenlik özellikleri ve kristal yapısı oksijen içeriğine çok duyarlıdır. Oksijen sentez durumlarına bağlı olarak ($0 < \delta < 1$) aralığında değişir. δ Sıfıra eşit olan materyallerde Cu - O zincirleri içindeki Cu(1) atomlarının kare durumu +III oksidasyon durumunu belirtir ve CuO_2 düzlemindeki Cu(2) atomları büyük olasılıkla divalenttir. Sadece iki komşu oksijen atomu bulunan tüm oksijen oranı azaltılmış Cu(1) atomları monovalent olarak kabul edilir. Oksijen içerikli T_c 'nin varyasyonları ardışık değildir. Fakat 60 K, $\delta = 0,3 - 0,4$ seviyesinde durağanlık gösterir. Bant valans hesapları iki boyutlu CuO_2 kağıtlarındaki bakır valansı aynı değeri izler. Pozitif güç her iki bakır örgü alanları ile paylaşılır, fakat Cu(1) atom zincirinin valansı +2,4'den +1,3'lere birbiri ardınca azaltılır. 0'dan 1'e çeşitlilik gösterir, düz Cu(2) atom valansı +2,221, +2,18 ve +2,13 değerlerinde üç ardışık değerde iken stokiyometrik $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ çok az olarak normalin üzerinde uygunlaştırıldığı farz edilir.

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 'in yapısı çift Cu-O zinciri içeren RE-123'den farklıdır. Bölüm sınırları $b/2$ 'den b eksenine yer değiştirdiği iki zincir, 123 yapısından oluşturulur. Çift Cu-O zincir yapısı, bünyesinde her hücre üç bakır atomuna bağlıdır, düzenli oksijen içerikli katı bir sistem olarak değerlendirilir. Yapısal verilere göre sıfıra yakın, fakat oksijen içeriğinin tam değerleri üzerine yapılan kimyasal çalışmalar çok azdır. Oksijen stokiyometrisi sentez sırasında uygulanan oksijen basıncına az bağlı görülür ve ($\delta = 0,05$) stokiyometrik numarasının çok az altındaki değerler, atmosfer oksijen basıncı altında hazırlanan ve çeşitli yollarla analiz edilen örnekler için hazırlanmıştır.

Stokiyometrik RE-124(+2,25) 'deki Cu valans ortalaması $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 'den (+2,23) düşük olduğu halde, kontrol edici CuO_2 kağıtlarının etkin valansları

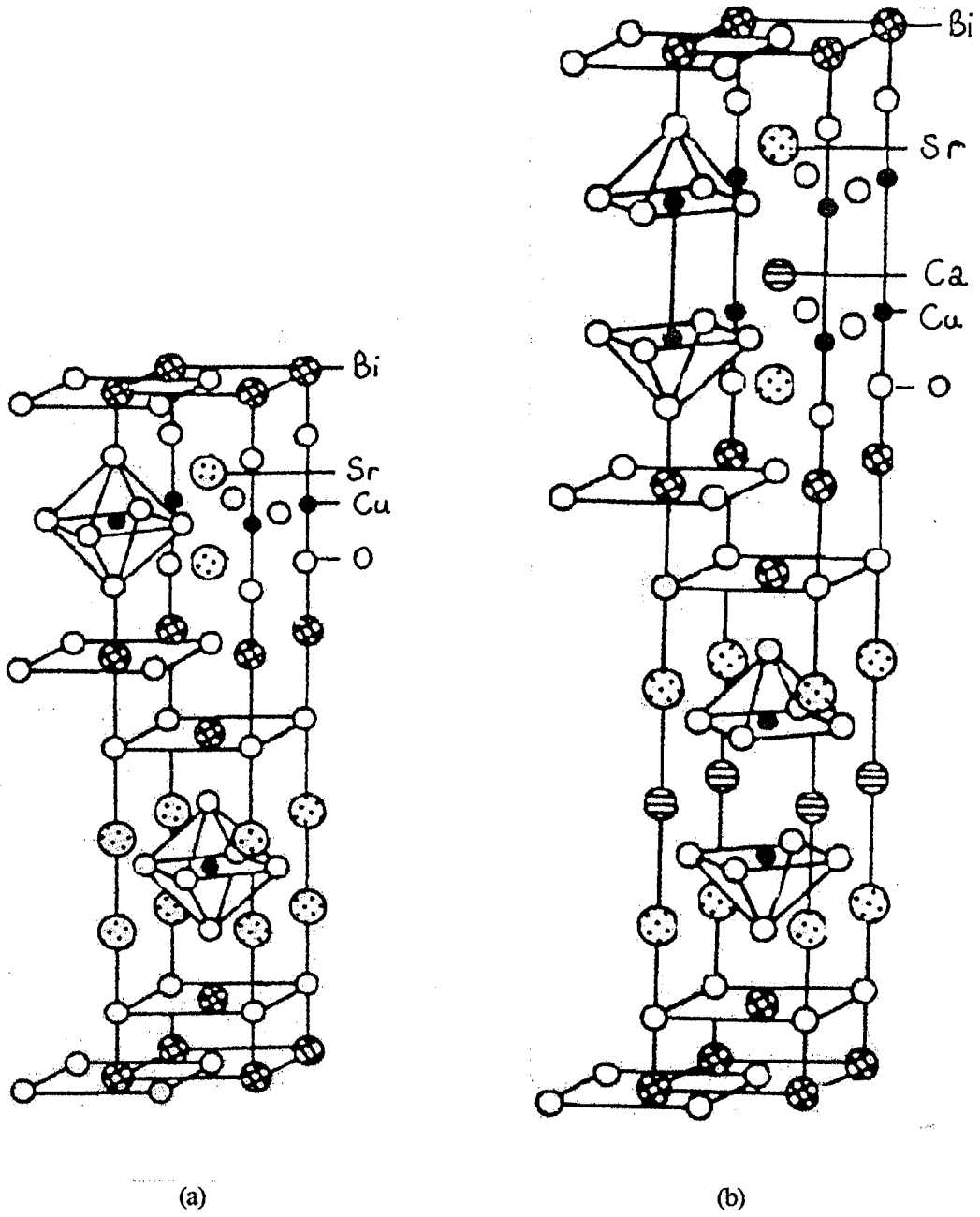
hakkında hiç bir şeye karar verilmez. Çünkü Cu(1) ve Cu(2) düzlemleri arasındaki güç dağıtımı bu iki periyotta farklı olabilir.

5.1.2. Bizmut bakır oksitler

$\text{Bi}_2 \text{Sr}_2 \text{Ca}_{n-1} \text{Cu O}_{2n+2+\delta}$ aralıklarının gerçek yapısı Şekil 5.3.'de gösterilen basitleştirilmiş temel modellerden daha karmaşıktır. Perovskit birimindeki Cu-O mesafesi tarafından ana olarak belirtilen örgü yapısı ile oksijen atomları ile koordine edilmiş trivalent bizmut ile optimum iyonik bağ uzantısı arasındaki yanlış eşleme; blok tabakalarındaki yaygın oksijen birleşmemesi ve atomik düzenlemelerin neden olduğu yapısal modilasyona yol açar. Bu yaygın oksijen CuO tabakalarındaki süperiletkenlik aralığını da üretir.

Aralık yoğunluğundaki yoğunluk en iyi olarak $\text{Bi}_2 \text{Sr}_2 \text{CaCu}_2 \text{O}_{8+\delta}$ (Bi-2212 $n=2$) fazında başarılıdır. Kato ve ark. farklı oksijen içerikli örnekler olan Bi-2212 azaltım metodunu kullanarak Mn(II)/Fe(II), Cu ve Bi valansları üzerinde çalışmışlardır. Her iki çalışmanın sonuçları göstermiştir ki bakır valans değeri +2,1 seviyesinde sabit kalırken bizmut valans değeri monoton olarak artmaktadır (+3,1-+3,2).

Süperiletken CuO_2 düzlemleri arasındaki perovskit birimleri içine yerleştirilen iyonların yalıtkanlık değerlerini ve kritik sıcaklıklarını ayarlamak imkansızdır. Bu tip etki Cu(I)/Cu(II) ve Fe(II)/Fe(III) ile çalışılan $\text{Bi}_2 \text{Sr}_2 \text{Ca}_{1-x} \text{Y}_x \text{Cu}_2 \text{O}_z$ sistemi ile gösterilir. Oksijen içeriğindeki devamlı artış tamamı ile okside olmuş madde yitriyumun kalsiyumun yerini alması ile gözlemlenir. Yapıya alınan ekstra oksijen trivalentin divalanslaşmasında sadece bir parça aksiyona geçer ve nihayetinde bakır ve bizmutlu valanslar güçsüzleştirilmiş olur. $x=0,2$ 'deki 86 K'lik en yüksek T_c değeri +2,11 bakır valansına eşdeğerdir. Hiç birinin güçsüzleştirilmediğini farz edersek, +2,18'in Cu valansı ile hava-analizi edilmiş Bi-2212 fazı ile güçsüzleştirilmiş haldedir. Dahası, $x=0,6$ saf yalıtkanında gözlenen 0,6'lık her bakır atomunun hol yoğunluğu bu sistemdeki süperiletkenliğin kayboluşu için alt bir limiti temsil eder. Başka taraftan bizmut, N emdirilmiş Bi-2212 deki kurşunla kısmen yer değiştirdiği zaman, oksijen içeriği giderek azalır. Prensip olarak kurşunun yapıya



Şekil 5.3. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ kristaline ait $n=1$ (a) ve $n=2$ (b) fazlarının kristal yapıları [7]

divalent iyonu olarak girdiği belirtilmelidir. Fe(II) azaltım metodunun deneysel hata limiti içerisinde Cu valansı (+2,10) ve kritik sıcaklığı (84K) sabit kalır. Kawana ve ark. Mn (II) / Fe (II) metodunu kullanarak çok yakın sonuçlar elde ettiler. Isıgücü ölçümleri Matsura ve ark. tarafından uygulanan yukarıdaki gözlemleri destekler.

Cu (I) / Cu (II) ve Fe (II) / Fe (III) titrasyonlarının kombinasyonu tarafından oluşan Bi-2223, n=3 örneğindeki bakır için gözlenen +2,08 'in ortalama valansı, hava oksidine uğramış Bi -2212 örneğindeki +2,18 değeri ile karşılaştırıldığında bir hayli düşük görülür. Bununla birlikte, Bi - 2212 yapısındaki Cu atomları sadece bir kristal grafik kısmı kapsar, fakat Bi-2223 durumunda güç 4 veya 5 kat koordine edilmiş bakır arasına dağıtılabilir. Bi (V), Cu (III) ve hatta Cu (II) kolaylıkla okside olduğu halde, Mössbauer çalışmaları I türlerinin varlığına işaret eder. Bununla birlikte kimyasal valans analiz bilgisi bu madde üzerinde yoktur.

5.1.3. Talyum bakır oksitler

$Tl_m Ba_2 Ca_{n-1} Cu_n O_{2n+m+\delta}$ bileşiğine ilişkin $m = 2$ seri bağlamının temel yapıları bizmut valansı ile şaşırtıcı benzerlik gösterir, ancak esnek yapılar talyum bakır oksitlerin yapısına göre daha zayıftır. Dolayısıyla, stokiyometrik düzeyin üzerine çıkan oksijen miktarının karşılanma olasılığı, bizmut valansında olduğu gibi karşılanmayabilir. Geçerli bir hipoteze göre, talyum bakır oksitlerdeki süperiletkenlik elektronların CuO_2 katmanından 6s orbitalli boş talyum yörüngelerine geçişini sağlayan çift katmanlı yapılar yardımıyla sağlanmaktadır. Talyum valanslarının veya temel metal elementlerinin ortaya çıkarılması uygun bakır yalıtımına olanak sağlar. Ayrı yapıların hesaplanmalarına ve XPS deneylerine ilişkin sonuçlar Tl 6s ve Cu 3d yörüngelerinin birbirine geçişini ve bunun Tl bazında +3.00 değeri altında gerçekleştirilebileceğini ısrarcı hipotezlere dayalı olarak göstermeye çalışır. Öte yandan birbiriyle bağlantılı yapılan hesaplamalar, Otta ve ark. Tl NMR ölçüm sonuçları ile ilgilidir. Böylece Vinzek ve ark. Tl'un +III oksidasyon konumunu sağlamışlardır. Nemli ortamda yapılan kimyasal ayrıştırmalar, Cu ve Tl dengesi orantılı olarak yapılır ve bu ayrıştırmaların bulguları, Tl çift katman

lı bakır oksitlerin Tl bileşenleri ile bütünleşmesi sonucu ortaya çıkar. Bakırların birbiri ile etkileşimi +2,26 dengesinden +2,09 dengesine inmek oradan da birbiri peşi sıra dizilmiş olan CuO katmanlarına çıkmak suretiyle kendini gösterir. Üstelik yalıtkanlık derecesinin arttırılması ile sağlandığı CuO₂ piramitsel katmanlar ve bakırın +2,19 noktasındaki değeri n = 2 - 4 değerleri ile elde edilir. Elbette Cu ve Tl elementlerinin katı durumlarında aralık değerleri bunların diğer bir hale dönüştürülmesinde değişebilecektir. Ancak elde edilen Cu elementine ilişkin net veriler T_c yüksek sıcaklık süperiletkenliği için yeterli durumdadır. Tl - 2201 elementinin yalıtkanlığının azaltılması; belli oksijen düzeyinin sağlanması ile en üst düzeye gelen T_c =85 K sonucu sağlanır. Tam olarak birleştirilebilen bir yapıya sahip olan Tl-2212 aynı zamanda geçiş sürecine imkan tanıyan bir modele sahiptir. Bu durum; yalıtım değerleri, sıcaklık düzeylerinin karşılaştırılması ve +,- oksidasyon durumlarının Tl'e göre +III, Ba'ya göre +II ve Ca, Cu 'ya göre -II 'e ayarlanması ile ortaya çıkabilir.

Manthiram ve ark.nın oksijen atımı modeli, yalıtımı azaltan bir düzeneğe sahipken (T_c=83 K, 94 K) Gopalakrishnan ve ark. oksijen miktarı yüksek bir yalıtım modelini uygulayarak dengeli bir hol konsantrasyonu elde etmişlerdir.(105K) Tl₁₀₉₂Ba₂CaCu₂O_{8,06} materyali ile çalışan Karppinen ve ark. termogüçle desteklenen oksijenle bütünleşmiş elementin yalıtımsız aralıklara sahip olabileceklerini göstermişlerdir. (104 K) Tl₂O₂ ile CuO₂ katmanları arasındaki yalıtkanlık geçişi çok katmanlı aralık yapısına sahip Tl modeline oranla CuO₂ tabakalarının bölümlere geçişinin sağlanması çözümlenen oranın arttırılması sayesinde gerçekleştirilir.

Tl-O adı verilen ayrı katmanlarda oluşan m=1 seri bağlamalı talyum bakır oksitlerin elde edilmesi için üçlü gruplardan oluşan Tl yapılarının ölçülmesi ve yapısal hesaplamaların gerçekleştirilmesi söz konusudur. Stokiyometrik bileşenlerin oluşması Cu bileşke değerinin elde edilmesine bağlıdır. En ideal Tl-1201 yapıların da Cu bileşkeleri +3.00 değerindedir ve bu değer aralıkları kısmen baryum kısmen de lantanyumun bir araya getirilmesi ile dengede tutulur. Yalıtkansız, saf Tl-1212 elementi oksijen katılımının sağlanması ile ideal duruma gelir. Suzuki ve ark. göre negatif yalıtım düzeyleri sadece aralıkların Y ile katkılanmasından değil aynı zamanda Tl parçalarının kısmen bu bölgeye taşınmasından ileri gelmektedir.

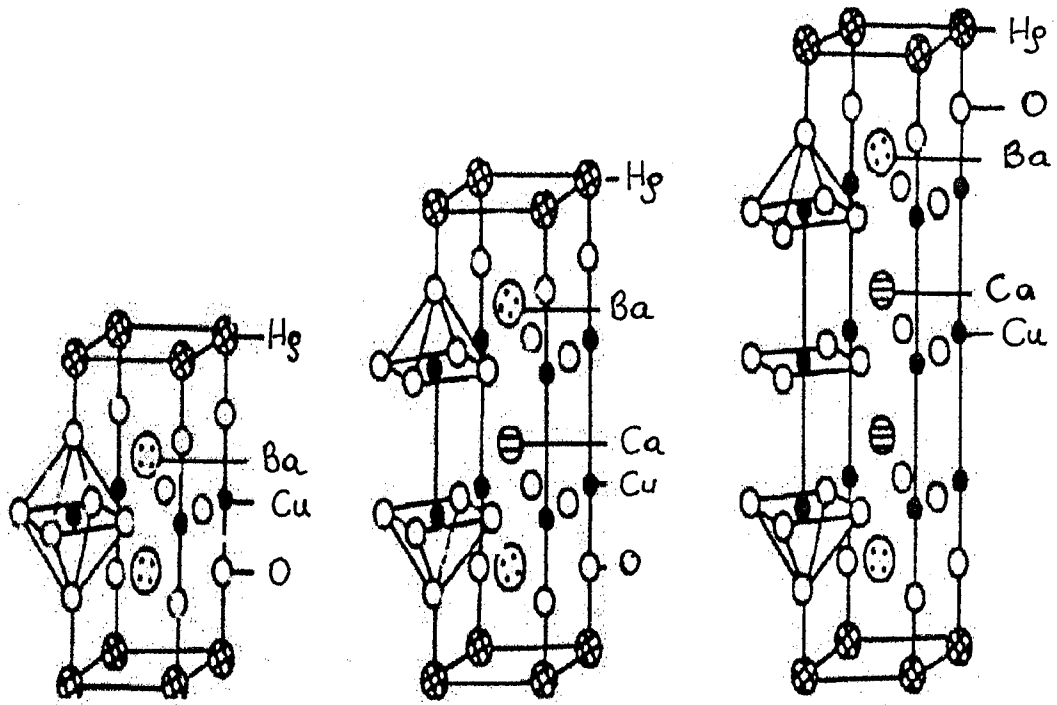
5.1.4 Civa bakır oksitler

$\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2}$ bileşikleri gibi aynı fazdadır, yalnız tek farkları trivalent talyum ve divalent civa arasında oksijen bağlantısını gerçekleştirilebilmesinden kaynaklanmaktadır (Şekil5.4). Tl / Hg bölgelerindeki oksijen durumunu talyumun sağlaması için % 50 düzeyinden biraz fazladır. Fakat her iki durumda da ikili veya altılı moleküller, hidrojen atomlarının sekizli molekül düzenekleri ile bağlantılı durumdadırlar. Aşınmalardan, yapılanmadan ve esneklik ten etkilenen Bi ve Tl molekül çiftlerinden ayrı bir yapıya sahip olan civa bakır oksitler yapısal çözümlemelere uygun durumdadırlar. Dolayısıyla kesin oksijen miktarı, yüksek değerdeki nötron farklılaşmaları ve 0,06-0,41 aralığındaki değerler ile ortaya çıkartılmaktadır. Halbuki kimyasal ayrıştırma modeli bir kaç farklı çalışma sonucunda ortaya konur. Değişen civa bakır oksit yapısındaki oksijen miktarı iometri ile tespit edilir. Bağlantılı yapı hesaplamaları 6s yörüngeli HgO düzeyinin Fermi düzeyi üzerine çıkması durumunda Hg-1212 içindeki E_F düzeyi altına ineceğine işaret etmişlerdir. Hg-1223 ve Hg-1234 bileşikleri kendi içlerin de katkıli holler meydana getirirler.

Stokiyometrik $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ kesinlikle yalıtılmalıdır ve böylece Hg-1201 yapısında dengeli sayıda oksijen atomu oluşur ve Cu valansı +2,12 ile +2,18 değeri arasında gelir. Cu ve Hg valanslarına ilişkin kimyasal ayrıştırma işlemlerine ait bir bilgiye henüz ulaşılammıştır. Cu - O - Hg element zinciri içinde Hg oldukça baskındır ve bu durum bakır ile Hg-O arasında bir valans meydana getirir. Sonuçta oksijen atomları uzar. Oksijenin yapısal değişikliğinden ayrı olarak ortaya çıktığı durumda oksijen atomları, önce bakır atomlarıyla bir araya gelir ve sonra dağılır ve böylece bakır oksitle bu iki atomun kısa süreli ayrışmaları T_c 'nin oluşumuna katkıda bulunur.

5.1.5. Kurşun bakır oksitler

$\text{Pb}_2(\text{Sr},\text{Ba})_2(\text{RE},\text{Ca})_3\text{CuO}_8$ 'in yapısı ; PbO-Cu-PbO çift tabakalı yapı olma özelliği açısından Bi ve Tl-2212 aralıklarından farklıdır. PbO tabakasında



Şekil 5.4. $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2}$ 'nin $n=1$ (a), $n=2$ (b) ve $n=3$ (c) fazlarının kristal yapıları [7]

yer alan bakır atomları en yakın oksijen atomuna doğru doğrusal bir hareket çizer ve $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ bileşik atomlarını meydana getirirler. Oksijenin olmadığı tabakalar CuO_2 birleşik plakalarında olduklarında element yarıiletkenidir. Fakat zamanla RE tabakası etkin hale gelir ve CuO_2 tabakası içindeki Ca hollerini iletken hale getirir. Bu noktada iki çeşit bakır atomu oksitlenme sonucu aynı yapıda +II değere ulaşır. Cu(III) ve Pb(IV) metallerin, Cu(I) kaynağına aynı şekilde reaksiyon gösterecekleri söylenemez. Fakat ikisinin de H_2O tarafından azaltılabileceği ve oksidasyon düzeyi +1,08 olan atomlar hesaplanabilir (Şekil 5.5.a).

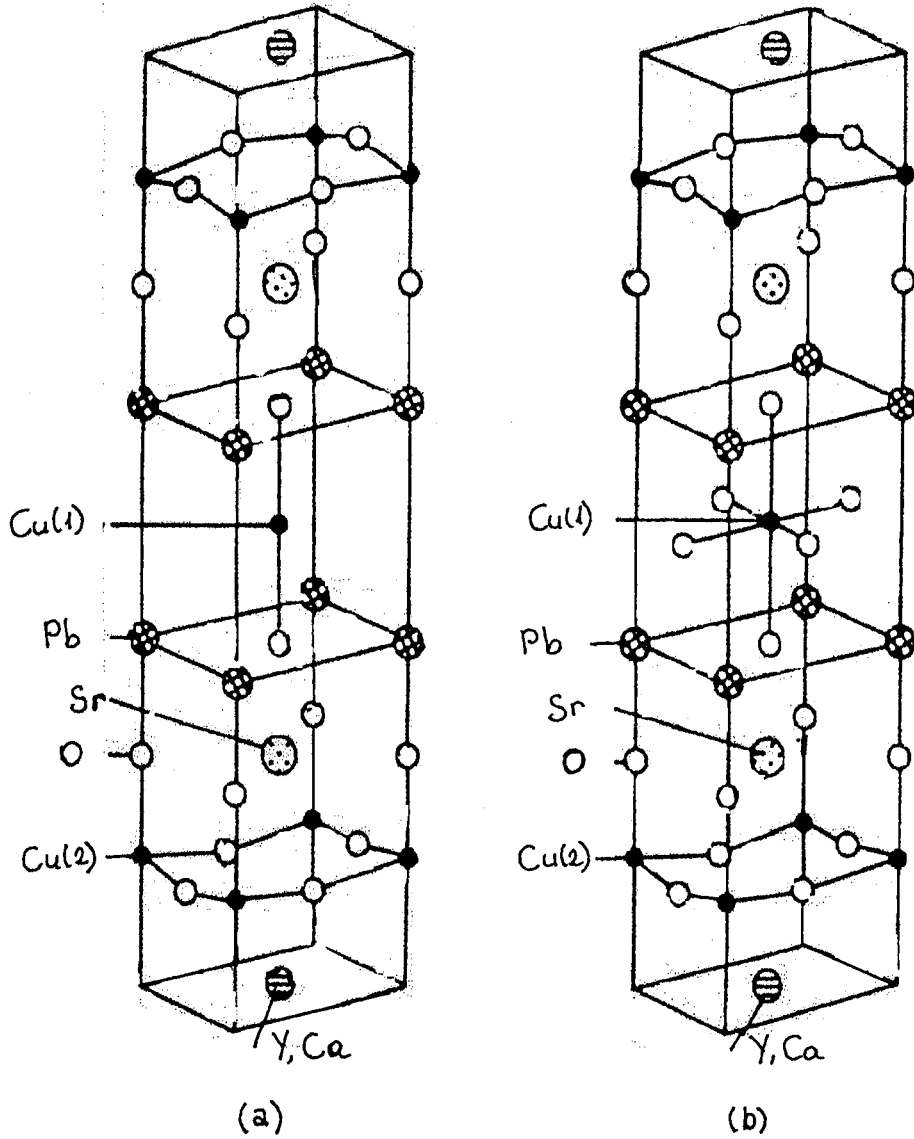
En iyi ihtimalle kalsiyumun yerine ortaya çıkan yitrium elementi sadece oksidasyon numarası Cu(2) olan ve oksidasyon düzeyi +2,20 ve +2,06 olan Cu (2) ve Pb atomlarını etkiler. Bu değerler arasında önemli bir etkileşim olduğu gerçeği Marezio ve ark. ile XANES sonuçları Yamaguchi ve ark tarafından ortaya konmuştur.

$\text{Pb}_2(\text{Sr},\text{Ba})_2(\text{RE},\text{Ca})\text{Cu}_3\text{O}_8$ örgüsü çok fazla oksijen içerir ve bu oksijenin Cu (1) tabakasındaki boş bölgeye gitmeleri ile $\text{Pb}_2(\text{Sr},\text{Ba})_2(\text{RE},\text{Ca})\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ tabakaları ile (Şekil.5.5.b) eş konuma gelmeleri olağandır. Yalıtılmış Cu +II değeri üzeri sıcaklıkta oksitlenmez ve yapısına eklenen artı oksijen miktarı sayesinde, valans içerisinde oluşan yalıtılmış hol hareketli bir konuma kavuşmuş olur. Bu sonuç, $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{9,72}$ bileşkesinin süperiletkenlik özelliği taşıması ile ilgilidir [7].

5.2. Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O Sistemine Ni Katkılama Etkisi

5.2.1. Giriş

Bi-Sr-Ca-Cu-O(BSCCO) sisteminde görülen, yüksek sıcaklık süperiletkenlik fazları $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ (2223) ve $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (2212) şeklindedir. Bunların T_c geçiş sıcaklıkları, sırası ile 110K ve 85K 'dir. (2212) ve (2223) fazları sırası ile ikili ve üçlü CuO_2 tabakalarına sahiptirler. CuO_2 tabakalarının sayısının fazla olması ile daha yüksek T_c değerlerine ulaşılacağına inanılır. Bu



Şekil 5.5. $\text{Pb}_2\text{Sr}_2(\text{Y,Ca})\text{Cu}_3\text{O}_8$ (a) ve

$\text{Pb}_2\text{Sr}_2(\text{Y,Ca})\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ (b) fazlarının kristal yapıları [7]

nedenle (2223) fazının 110K 'lik değerini arttırmak için değişik katkılama metotları kullanıldı. Bu işleme örnek olarak; Bi-tipi süperiletkenlere Ag ve Pb katkılanması verilebilir. Bu deneye ait raporlarda, Pb katkılanmanın, 110K fazına oldukça iyi arttırma etkisi gösterdiği belirtilir. R.N.Kum ve ark. BPSCCO sistemine Sn ve Ge katkılayarak sonuçta, süperiletkenlik hacim kesrinin azaldığını göstermişlerdir. Bu nedenle süperiletken bileşiklerin belirtilmesinde Cu alanlarının katılması önemli bir faktördür. Bu bölümde Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O tabakalı örneğine Ni katkılanmanın T_c üzerine etkisi belirtilmektedir.

5.2.2 Deney

Örnek, konvansiyonel katı-hal reaksiyonunun altında hazırlandı. Kullanılan başlangıç materyalleri; Bi_2O_3 (%99,99), PbO_3 (%99,999), $SrCO_3$ (%99,99), $CaCO_3$ (%99,9), CuO_2 (%99,9) ve NiO (%99,99) tozlarıdır. Bu tozlar;

$$[Bi]:[Pb]:[Sr]:[Ca]:[Cu]:[Ni]=1,7:0,3:2:2:3(1-x):3x(x=0,0,030)$$

molar oran ile bir saat karıştırılır. Mekanik karıştırmadan sonra cam havanda son karıştırmada 800 C'de 24 saat tutularak iki kere yanmış olur. Yanmış materyal 13 mm.çaplı kurşun bilyeler ile preslenir. Preslendikten sonra 840C'de 144 saat sinte retlenir ve 2 C/min hızı ile oda sıcaklığına kadar soğutulur. Son olarak dikdörtgen şeklinde çubuklar kesilir; direnç ve kritik akım ölçülür.

5.2.3 Sonuç ve tartışma

Bu deneyde elde edilen max 104K'lik sıfır direnç sıcaklığı, 110K'lik T_c ' ye sahip saf örnekten elde edilir. Sıfır direnç sıcaklığı, x'in 0,02 'e yükselmesi ve 94K'de x=0,02 olması ile orantılı şekilde azalır. Bununla birlikte 77K süperiletken iletimine çıkan x=0,03 örneği gözlenememiştir. Örneğin normal durum direnci Ni konsantrasyonunun artması ile artar. Dong Han Ha ve ark. T_c 'nin $Bi_2Sr_2CaCu_{2-x}Ni_xO_8+y$ tek kristalinde 83K(x= 0,00)'den 73 K'ne(x=0,04) düştüğünü bulmuşlardır. Bu tek kristaller, katı hal reaksiyon metodu ile

hazırlanan polikristal $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{8+y}$ ' den farklıdır. Dong Han Ha ve ark. nikel atomlarının demet oluşturmadığını, ama atom olarak CuO_2 tabakalarında Cu ile yer değiştirdiğini gösterdiler. Ni atomlarının Cu atomları ile yer değiştirdiği yapıda yapılan x-ışınli fotoelektron spektroskopi ölçümlerinde bu yer değiştirme kanıtlanmıştır.

Saf örnek ($x=0.00$) azınlık fazı olarak 2212'nin çoğunluk fazı olan 2223' gösterir. 2212'nin yoğunluğu x ile artar. $x=0,03$ örneği yaklaşık bir tek 2212 fazını gösterir. XRD kalıpları Ni katkısının 2223 fazında süperiletken hacim kısmının azaldığını gösterir. ac magnetik duyarlılık ölçümleri geniş bir çapta yüksek sıcaklık süperiletkenlerini karakterize etmek için kullanılmıştır. Bu materyaller güçlü bir şekilde Josepshon eklemine süperiletken tanelere modellik etmişlerdir.

Bu süperiletken tanelerin her biri parça içinde ve parçalar arasında yer değiştirirler. X ' gerçek parçası süperiletken koruyucu tabakayı temsil eder. Sıfır olmayan imajiner X parçasıda materyaldeki enerji kayıplarını temsil eder. Bu eğrilerin maksimumları materyalin histerisisinden kaynaklanır. Been modeline göre bu kayıp, süperiletken hacmin uygulamalı magnetik alan tarafından delinip geçmesi ile maxsimuma ulaşır. Yani koruyucu tabakanın kritik akıma eşit olduğu anda bu olay gerçekleşir. Ortalama parça boyutu, r_g $X'(T)$ ve $X''(T)$ eğrilerinin keskinliklerini belirtmekte önemli rol oynar. Eğriler genellikle çok geniş delme derinliklerinde keskin olurlar. Süperiletken iletimlerinin genişletilmesi parça ölçüsünün azaltılması ile gözlenir. Aynı zamanda parçalar arasındaki zayıf ilişkiden kaynaklanır.

a.c. magnetik hassasiyet ölçümleri 1 kHz frekansında 120 mmOe sabit genliğine taşınmışlardır. $\text{Bi}_{1,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Ni}_{3x}\text{Cu}_{3(1-x)}\text{O}_y$ ($x = 0.00, 0.05, 0.010, 0.020$ ve $0,030$ olduğu) sıcaklığa karşı a.c. magnetik hassasiyetin gerçek ve imajiner parçalarını gösterir. $x=0.00$ ve 0.05 örnekleri 110K'de parça içi diyamagnetik tabakaya karşılık gelen indüktif iletim eğrileri üzerindeki ilk düşmeyi gösterir. $x=0.010$ ve 0.020 örneklerinin indüktif iletimleri 109 K ve 105,5 K' de gözlenmiştir. Bu örneklerin karmaşık hassasiyet eğrilerinin gerçek parçası üzerinde ilk düşmeyi izleyen doygunluk ve parçalar arası bölgeye aitlik 80K kadar düşük derecede gözlenemez

Bu eğrilerin düşük parçalarını genişletmek diğer alçak T_c fazı ve süperiletken olmayan bileşiklerin varlığından kaynaklanabilir. X'' nün sıfır olmayan değeri materyalin parçaları arasında oluşan kayba eşdeğerdir. Parçalar içi $X''g$ sabit magnetik alan genişliği görünür değildir. Ni katkılamasından kaynaklanan pik sıcaklığı; katkılanan Ni miktarı arttıkça azalır. Doping seviyesinin artırılarak düşük piklerin daha düşük sıcaklığa kaydırılması, Ni dopingi ile artan, süperiletkeni delip geçen magnetik akıya işaret eder. Bu davranış parçalar arası bölgelerdeki, magnetik akının delişi katkılı BPSCCO (2223) sisteminin çok zayıf olduğuna işaret eder ve Ni katkısının parçalar arası akım yollarını yükselttiğini gösterir. Yüksek sıcaklık süperiletkenlerinin uygulamalarının bakış açısına göre, en önemli parametrelerden biri kritik akım yoğunluğudur. Yüksek sıcaklık yığın seramik materyalleri parça sınırları tarafından göreceli olarak daha düşük değerlerde sınırlanmış kritik akım yoğunluğuna sahiptir. Ni katkılı örneklerinin J_c değerlerinde bir düşüş vardır ve bu örneğin parçalar arası bölgede süperiletkenliğinin zayıflaması sonucunu doğurur. Ni katkısı aynı zamanda, katkısız BPSCCO' larda belirgin olan delme merkezlerinin, delme güçlerinin azalmasına neden olur.

5.2.4.Yorum

Özetle, $Bi_{1,7}Pb_{0,3}Sr_2Ca_2(Cu_{1-x},Ni_x)O_y$ sisteminin süperiletken bileşikleri üzerinde Ni katkılamanın etkisi; x-ışınları difraksiyonu, ac elektrik direnci, ac magnetik duyarlılık ve kritik akım ölçümleri tarafından araştırılmıştır. Bütün ölçümler (2223) fazında Ni katkısının süperiletken hacim bölümünü azalttığını gösterir. T_c sıfır direnç sıcaklığı Ni katkısının artması sonucu, 104 K'den 91 K'e düşer. Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O sisteminde Cu ile Ni elementlerinin yer değiştirmesinin süperiletkenliği üzerine negatif etkisi vardır [8].

6. TARTIŞMA VE SONUÇ

Günümüzde, insanlığın en büyük ihtiyacı tartışmasız enerjidir. Enerji ihtiyacının giderek artmasına rağmen enerji kaynakları hızla azalmaktadır. Bu nedenle mevcut olan enerjiyi en uygun şekilde kullanmak önemlidir. İletken içinde, elektrik akımı iletilirken, iletkenin kristal yapısından kaynaklanan dirençle karşılaşılır ve burada önemli bir enerji kaybı ortaya çıkar. Bu kaybı önlemek için sıfır dirence sahip süperiletkenler geliştirilmiştir. Ancak bu süperiletkenler çok düşük sıcaklıklarda çalışırlar ve günlük hayatta kullanılmaları mümkün değildir. Yakın zamanda yüksek sıcaklık süperiletkenleri geliştirilmeye başlanmıştır. Bu süperiletkenler, tip II süperiletkenlerdir, granül ve seramik yapıdadırlar bundan dolayı kırılğan olmak gibi uygun olmayan mekanik özellikleri vardır. Süperiletkenlik özellikleri tamamen kristal yapılarına bağlıdır. Bu kristal yapı oksijen eksikliği olan bakır oksit tabakalarından oluşmuş zincirli bir yapıdır. Bu kristal yapı birimine perovskit adı verilir. Bakır oksit tabakalardaki atomların yerine başka atom yerleştirilirse süperiletkenlik özellikleri kaybolur. Yapı içinde meydana gelen yer değiştirmelerin etkisi ise çok azdır. Özellikleri farklı olmasına rağmen tüm 1-2-3 malzemelerin T_c 'leri çok yakındır. Yapılan çalışmalarda daha yüksek T_c 'li malzemeler elde edilirse magnetik askılamadan, kayıpsız enerji nakline kadar tüm alanlarda insanlığın yararına sunulacaktır.

KAYNAKLAR

1. IŞIN, A., *Modern Fizik*, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir, 1991.
2. ABUKAY, D., *Modern Fizik*, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir, 1991.
3. CHU, C.W., *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, Vol.7, no 2 , January , 1997.
4. AKİMOTO, J., TOKİWA, K., İHARA, H., *Physica C*, Vol. 281, p. 237-243, 1997.
5. USOV, O. A., KARTENKO, N.F. and GOLOSHCHOPOV, S. I., *Physica C*, Nort Holland, Vol. 821-822, p. 235-240., 1994.
6. TSUEİ, C. C., KIRTLEY, J. R., REN, Z. F. and WANG, J. H., *Letters to Nature*, Vol. 387, 1997.
7. KARPİNEN, M., FUKUOKA, A. and YAMAUCHİ, H., *Superconductivity Sci. Technol.*, Vol. 9, p. 121-135, 1996.
8. TEPE, M. and ABUKAY, D., *Tr. J. of Physics*, Vol. 22, p. 57-63, 1998.