DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

# Y-123 TABANLI SÜPERİLETKEN SERAMİKLERİN YAPISAL ÖZELLİKLERİNE NANO-SnO<sub>2</sub> PARÇACIKLARININ ETKİSİ

**Ufuk YILMAZ** 

Ağustos, 2015 İZMİR

# Y-123 TABANLI SÜPERİLETKEN SERAMİKLERİN YAPISAL ÖZELLİKLERİNE NANO-SnO<sub>2</sub> PARÇACIKLARININ ETKİSİ

Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi Fizik Anabilim Dalı

**Ufuk YILMAZ** 

Ağustos, 2015 İZMİR

### YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

**UFUK YILMAZ,** tarafından **PROF. DR. KEMAL KOCABAŞ** yönetiminde hazırlanan **"Y-123 TABANLI SÜPERİLETKEN SERAMİKLERİN YAPISAL ÖZELLİKLERİNE NANO-SnO<sub>2</sub> PARÇACIKLARININ ETKİSİ"** başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Kemal KOCABAŞ

Yönetici

AYGUN Muhittin Ird. Dog

Jüri Üyesi

Yrd. Dog. Dr. Gorken Oylumluoglu

Jüri Üyesi

Prof.Dr. Ayşe OKUR Müdür Fen Bilimleri Enstitüsü

### TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans tez çalışmam süresince değerli bilgi birikimleri ve paylaşımları ile bana her türlü desteği sağlayan değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Kemal KOCABAŞ' a ve tez çalışmam süresince ölçümler için ve yorumlar için her zaman destek gösteren Uzm. Dr. Özlem BİLGİLİ' ye en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında bana destek sağlayan ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen değerli arkadaşlarım Şeyda YAVUZ ve Tuğba ÇÖRDÜK' e teşekkür ederim. Ayrıca yüksek lisans eğitimim süresince aynı evi paylaştığım kuzenim Olcay MERT' e teşekkürlerimi sunarım.

İzmir' de bulunduğum yüksek lisans eğitimi süresince ve daha önceki eğitimlerim boyunca bana her türlü maddi ve manevi desteği gösteren çok değerli babam Mehmet YILMAZ' a ve çok değerli annem Gülbeyaz YILMAZ' a sonsuz teşekkürlerimi borç bilirim.

Ufuk YILMAZ

### Y-123 TABANLI SÜPERİLETKEN SERAMİKLERİN YAPISAL ÖZELLİKLERİNE NANO-SnO<sub>2</sub> PARÇACIKLARININ ETKİSİ

### ÖΖ

Bu çalışmada YBCO seramiklere geleneksel katıhal reaksiyon yöntemi ile kalay dioksit nano-parçacıkların eklenmesi ve süperiletkenlik özeliklerine etkileri incelenmiştir. Örneklere katkı oranları (boyutu yüz nanometreden büyüktür) YBa2Cu3O7-y artı yüzde kalay dioksit şeklinde belirlenmiştir. Hazırlanan süperiletken örnekler sırasıyla Sn0, Sn1, Sn2, Sn3 ve Sn4 olarak adlandırılmıştır. Y-123 fazına ait karakteristik pikler, oksijen içerikleri ve örgü parametreleri x-ışını toz kırımın deseni (XRD) sonuçları kullanılarak elde edilmiştir. Örgü parametrelerinin belirlenmesi, oksijen içeriğinin hesaplanması ve karakteristik pikler için PDF-2 veri tabanından yararlanılmıştır. Örneklere ait yüzey morfolojisi, taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak alınmıştır. Kritik sıcaklık değeri artmıştır fakat daha büyük katkı oranında kritik sıcaklık değeri 4,5 K azalmıştır. Örneklerin yoğunluk ölçümleri ise Arşimet prensibine göre hesaplanmış ve teorik değeriyle karşılaştırılması yapılmıştır.

Anahtar kelimeler: SnO2 nano katkı, XRD, SEM

### EFFECT OF NANO SnO<sub>2</sub> PARTICLES STRUCTURAL PROPERTIES OF Y-123 BASED SUPERCONDUCTING CERAMICS

#### ABSTRACT

The effects of tin dioxide nano-particle doping on the superconducting properties of YBCO bulk samples, prepared by conventional solid state reaction method, have been investigated. Doping ratios of superconducting samples (about of tin dioxide nanoparticle size is bigger than one hundred nanometer.) shaped YBa2Cu3O7-yadd percent tin dioxide.Superconducting samples was labeled Sn0,Sn1,Sn2,Sn3 and Sn4 respectively.The characteristic peaks of Y123, oxygen contents and lattice parameters were characterized using X-ray powder diffraction (XRD). Furthermore, analysis of the lattice parameters, the calculation of the oxygen content and for Y123 characteristic peaks are used PDF-2 database. Surface morphology analyses of the samples were carried out using scanning electron microscope (SEM).We have found the critical temperature of 95K pure YBCO. Small tin dioxide contributions increased to Tc values, while we observed decreases 4.5 K around for larger doping levels. The density values of all the samples were calculated with the Archimedes method.

Keywords: SnO2 nano-doped, XRD, SEM

## İÇİNDEKİLER

|  | Sayfa |
|--|-------|
| YUKSEK LISANS TEZI SINAV SONUÇ FORMU           |       |
| TEŞEKKUR                                       | 111   |
| OZ   | iv    |
| ABSTRACT                                       | v     |
| ŞEKİLLER LİSTESİ                               | viii  |
| TABLOLAR LİSTESİ                               | X     |
| BÖLÜM BİR - GİRİŞ                              | 1     |
| 1.1 Yüksek Sıcaklık Süperiletkenliğin Keşfi    | 1     |
| 1.2 Tarihsel Gelişimi                          | 1     |
| 1.3 Kritik Sıcaklık                            |       |
| 1.4 Meissner Etkisi                            | 5     |
| 1.5 Süperiletkenlerin Manyetik Özellikleri     |       |
| 1.5.1 I. Tip Süperiletkenler                   | 9     |
| 1.5.2 II. Tip Süperiletkenler                  | 9     |
| 1.6 Nüfuz Derinliği                            |       |
| 1.7 Bean Modeli                                | 11    |
| BÖLÜM İKİ - SÜPER İLETKENLİK TEORİLERİ         |       |
| 2.1 London Teorisi                             | 12    |
| 2.2 Ginzburg-Landau Teorisi                    | 15    |
| 2.3 BCS Teorisi                                | 17    |
| BÖLÜM ÜÇ - YÜKSEK SICAKLIK SÜPERİLETKENLERİ    |       |
| 3.1 Yüksek Sıcaklık Süperiletkenlerinin Yapısı | 20    |
| 3.2 İtriyum Tabanlı (YBCO) Süperiletkenler     |       |

| 3.3 YBCO Üzerinde Yapılan Katkılamalar ve Yer Değiştirmelerin Etkileri | 24 |
|--|----|
| 3.4 YBCO Sistemi Üzerine Sn Katkısı ve Etkileri                        | 25 |
| BÖLÜM DÖRT - MATERYAL VE METOD   | 28 |
| 4.1 Katıhal Reaksiyon Yöntemi  | 28 |
| 4.2 YBa2Cu3O7-y +% ağ. SnO <sub>2</sub> Bileşiğinin Hazırlanması       | 28 |
| BÖLÜM BEŞ - DENEYSEL SONUÇLAR  | 31 |
| 5.1 AC Manyetik Alınganlık Sonuçları                                   | 31 |
| 5.2 XRD Ölçüm Sonuçları  | 35 |
| 5.3 SEM Sonuçları  | 37 |
| 5.4 Yoğunluk Ölçümleri   | 40 |
| BÖLÜM ALTI - SONUÇLAR VE TARTIŞMA                                      | 43 |
| KAYNAKLAR  | 46 |

## ŞEKİLLER LİSTESİ

| Sayfa   |
|---|
| Şekil 1.1 1911' de süperiletkenliğin keşfinden bu zamana kritik sıcaklığın gelişimi 3   |
| Şekil 1.2 Süperiletken durum ve normal durum sıcaklık-direnç grafiği5   |
| Şekil 1.3 Süperiletken üzerinde havada duran bir mıknatıs   |
| Şekil 1.4 Meissner etkisi: süperiletken içerisindeki manyetik alanın dışarlanması (a)   |
| Normal şartlarda (süperiletkenliğe geçiş sıcaklığının üzerinde) manyetik  |
| alan uygulandığında oluşan durum. (b) Süperiletkenliğe geçiş sıcaklığının   |
| altında manyetik alan uygulandığında oluşan durum   |
| Şekil 1.5 I. tip süperiletkende kritik alanın sıcaklık ile değişimi   |
| Şekil 1.6 II. tip süperiletkenlerde kritik manyetik alanın sıcaklık ile değişimi9   |
| Şekil 1.7 (a) I. tip süperiletken (b) II. tip süperiletken mıknatıslanma eğrileri 10  |
| Şekil 1.8 Hc1 ve Hc2 arasında bulunan vorteks kristalinin faz diyagramı 10  |
| Şekil 2.1 London teorisinde tanımlanan yoğunlukların sıcaklıkla değişimi (iki sıvı  |
| akışkan modeli)12   |
| Şekil 2.3 Süperiletkenlik özelliği kazandıran elektron çiftleri (Bilgili, 2007)19   |
| Şekil 3.1 Genel ABX3 formülü (Chemistrytextbookcrawl, b.t)  |
| Şekil 3.2 Y123 fazına ait direnç-kritik sıcaklık grafiği23  |
| Şekil 3.3 Y123 fazının kristal örgü yapısı23  |
| Şekil 3.4 YBCO' nun ortorombik (a) ve tetragonal (b) yapıdaki kristal örgüsü 24   |
| Şekil 3.5 Y-123 yapısının örgü parametreleri ve kristal yapısı (wnm, b.t)   |
| Şekil 4.1 Agat havan  |
| Şekil 4.2 Kül fırın   |
| Şekil 5.1 Sn0 (YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-y</sub> + % 0 SnO <sub>2</sub> ) örneğine ait manyetik süseptibilite-sıcaklık    |
| eğrisi  |
| Şekil 5.2 Sn1 (YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-y</sub> + % 0.5 SnO <sub>2</sub> ) örneğine ait manyetik süseptibilite-          |
| sıcaklık eğrisi   |
| Şekil 5.3 Sn2 (YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-y</sub> + $\%$ 1 SnO <sub>2</sub> ) örneğine ait manyetik süseptibilite-sıcaklık |
| eğrisi  |
| Şekil 5.4 Sn3 (YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-y</sub> + % 1.5 SnO2) örneğine ait manyetik süseptibilite-                       |
| sıcaklık eğrisi   |

| Şekil 5.5 Sn4 (YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-y</sub> + % 2 SnO2) örneğine ait manyetik süseptibilite-sıc | aklık |
|--|-------|
| eğrisi   | 34    |
| Şekil 5.6 Örneklere ait x-ışını toz kırımın deseni (XRD)   | 36    |
| Şekil 5.7 Sn0 örneğine ait SEM görüntüsü   | 37    |
| Şekil 5.8 Sn1 örneğine ait SEM görüntüsü   | 38    |
| Şekil 5.9 Sn2 örneğine ait SEM görüntüsü   | 38    |
| Şekil 5.10 Sn3 örneğine ait SEM görüntüsü  | 39    |
| Şekil 5.11 Sn4 örneğine ait SEM görüntüsü  | 39    |
| Şekil 5.12 Örneklerin katkılama oranına karşı yoğunluk grafiği   | 41    |
| Şekil 5.13 Örneklere ait katkılama oranına karşı gözeneklilik grafiği  | 42    |

### TABLOLAR LİSTESİ

| Sayfa  |
|--|
| Tablo 1.1 Süperiletkenlerin kritik sıcaklık ve kısaltmaları  |
| Tablo 3.1 Bazı yüksek sıcaklık süper iletken seramiklerin kritik sıcaklık ve CuO                             |
| tabaka sayıları2   |
| Tablo 4.1 Başlangıç karışımını oluşturan malzemelerin atom ağırlıkları ve saflıl                             |
| yüzdeleri29  |
| Tablo 4.2 Örnekler üzerine uygulanan ısıl işlemler   |
| Tablo 5.1 Sn0, Sn1, Sn2, Sn3 ve Sn4 örneklerine ait T <sup>c</sup> <sub>on</sub> ve T <sub>p</sub> değerleri |
| Tablo 5.3 Örneklere ait örgü parametreleri ( <i>a,b ve c eksenleri</i> ) ve oksijen içerikleri 36            |
| Tablo 5.4 Örneklere ait yoğunluk ölçümleri (Arşimet prensibine göre) 40                                      |
| Tablo 5.5 Örneklerin teorik yoğunluk ölçümleri   |

### BÖLÜM BİR GİRİŞ

#### 1.1 Yüksek Sıcaklık Süperiletkenliğin Keşfi

1986 yılında, George Bednorz ve Karl Alex Müller'in IBM Zürich Araştırma laboratuvarında yaptığı çalışmada, lantanyum, baryum ve bakır oksitlerini kullanarak kritik sıcaklığı T<sub>c</sub>  $\approx$ 30 K olan La-Ba-Cu-O (LBCO) bileşiği bulunmuştur. Böylece bu iki bilim insanının katkılarıyla yüksek sıcaklık süperiletkenlik (HTS) dönemi başlamıştır. Bu keşfe kadar süperiletkenlik için ulaşılan en yüksek kritik sıcaklık değeri 23,2 K ile Nb<sub>3</sub>Ge alaşımı olmuştur. La-Ba-Cu-O seramiğinin bulunması, o yıllarda ulaşılan en yüksek sıcaklık değeri olduğundan süperiletkenlik tarihinde yeni bir dönem açılmış ve çalışmalar T<sub>c</sub> değerini geliştirmek üzere yoğunlaşmıştır. 1986 yıllarının sonlarında ise baryum yerine stronyum katkısı ile T<sub>c</sub>' nin 42,5 K yükseldiği rapor edilmiştir. Bundan kısa zaman sonra, La oksit serilerinde T<sub>c</sub> değerinin, yalnızca 12 kbar'lık basınç altında 57 K sıcaklığında maksimum sıcaklık değerine ulaştığı görülmüştür.

### 1.2 Tarihsel Gelişimi

1987 yılında ise P. W. Chu ve M. K. Wu yönetiminde bir grup bilim insanı, lantanyum yerine itriyum kullanarak yeni bir süperiletken bileşik olan Y-Ba-Cu-O (YBCO) seramiğini elde etmiş ve  $T_c$  değerini  $\approx$ 93 K olarak bulmuşlardır.Bu bileşiğin yapısal formülü genelde YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> olarak gösterilir. Ayrıca bu keşif ile ilk defa süperiletken bir malzemenin, oldukça yaygın bir soğutucu olarak kullanılan sıvı azottan (77 K) daha yüksek sıcaklıkta, süperiletken durumda olduğu keşfedilmiş ve helyumla çalışan soğutucuların yerine, daha az maliyetli olan sıvı azot ile çalışan soğutucular kullanarak, süperiletkenliği çalışmak daha kolay ve mümkün hale gelmiştir. Hemen bir yıl sonra, 1988 yılının başlarında, Bi (Bi-Sr-Ca-Cu-O) ve TItabanlı (TI-Ba-Ca-Cu-O) yeni süperiletken seramikler keşfedilmiş ve  $T_c$  değerleri sırasıyla 110 K ve 125 K olarak bulunmuştur. Takip eden yıllarda çalışmalar devam etmiş ve 1993 yılında bilinen en yüksek sıcaklık değerine sahip Hg-tabanlı (Hg-BaCa-Cu-O) süperiletken bileşik ile ulaşılmıştır (yüksek basınç altında T<sub>c</sub> 164 K' e kadar ulaşabilir) (Mourachkine, 2002). Ayrıca T<sub>c</sub> değerleri, 127 K' de Ba-Ca-Cu-O, 40 K'de MgB<sub>2</sub>, alan indüklemeli 117 K' de C<sup>60</sup>, 89 K' de CaCuO<sub>2</sub> yeni süperiletken bileşikler de elde edilmiştir. Yüksek-T<sub>c</sub> süperiletkenlerinin kimyasal formüllerine göre kısaltmaları ve T<sub>c</sub> değerleri Tablo 1.1' de verilmiştir.

Bu süperiletkenler aşırı derecede anizotropiktirler. Yöne bağımlılığı ifade eden bu özelliğin en belirgin kanıtı, bakır oksit düzlemlerinde direnç çok küçük iken, bu düzleme dik doğrultuda ise direncin çok büyük olmasıdır. Yani birim hücrenin a, b tabakalarında direnç oldukça küçüktür (iletkenlik, bakır oksit düzlemine paralel doğrultuda yüksektir). Ancak c-ekseni doğrultusunda direnç yüksektir. (iletkenlik, bakır oksit düzlemine dik doğrultuda çok daha azdır).

| Bileşik  | Kritik Sıcaklık (T <sub>c</sub> ) | Kısaltma     |
|--|-----------------------------------|--------------|
| La <sub>2-x</sub> Sr <sub>x</sub> CuO <sub>4</sub>               | 30-40                             | LSCO         |
| La <sub>2-x</sub> Ba <sub>x</sub> CuO <sub>4</sub>               | 30-40                             | LBCO         |
| YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7</sub>                  | 93                                | YBCO (Y-123) |
| YBa <sub>2</sub> Cu <sub>4</sub> O <sub>8</sub>                  | 80                                | Y-124        |
| Y <sub>2</sub> Ba <sub>4</sub> Cu <sub>7</sub> O <sub>15</sub>   | 90-92                             | Y-247        |
| Bi <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> CuO <sub>6</sub>                 | 12                                | Bi-2201      |
| Bi <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> CaCu <sub>2</sub> O <sub>8</sub> | 90                                | Bi-2212      |
| $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$   | 110                               | Bi-2223      |
| $Tl_2Ba_2CuO_6$  | 90                                | TI-2201      |
| Tl <sub>2</sub> Ba <sub>2</sub> CaCuO <sub>6</sub>               | 110                               | TI-2211      |
| $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$   | 125                               | T1-2223      |
| HgBa <sub>2</sub> CuO <sub>y</sub>                               | 94                                | Hg-1201      |
| HgBa <sub>2</sub> CaCu <sub>2</sub> O <sub>y</sub>               | 124                               | Hg-1212      |
| HgBa <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>y</sub> | 134                               | Hg-1223      |
| HgBa <sub>2</sub> Ca <sub>3</sub> Cu <sub>4</sub> O <sub>y</sub> | 126                               | Hg-1234      |
| HgBa <sub>2</sub> Ca <sub>4</sub> Cu <sub>5</sub> O <sub>y</sub> | 112                               | Hg-1245      |

Tablo 1.1 Süperiletkenlerin kritik sıcaklık ve kısaltmaları(Bilgili, 2003)

Yüksek sıcaklık süperiletkenlerinin kritik sıcaklık-zaman grafiği incelendiğinde 1986 yılından sonra çalışmaların daha yoğun olduğu görülmektedir. Kritik sıcaklık penceresinden baktığımızda düşük bir ivme ile giden grafiğin, yüksek-T<sub>c</sub> süperiletken seramiklerin bulunması ile çok büyük bir ivme kazandığı açıkça belirlidir. 1980 yılından önce keşfedilen süperiletkenlerin bir seramik olmadığı, bunların alaşım veya metal olduğu bilinmektedir. 1986 yılında yüksek-T<sub>c</sub> süperiletkenlerin keşfi ile bu süperiletkenler I. tip süperiletkenler olarak adlandırılmıştır. Yüksek-T<sub>c</sub> süperiletkenler ise II. tip süperiletkenler olarak isimlendirilmiştir. T<sub>c</sub>' nin zamana göre değişim grafiği Şekil 1.1' de gösterilmiştir.



Şekil 1.1 1911' de süperiletkenliğin keşfinden bu zamana kritik sıcaklığın gelişimi (Bilgili, 2007)

#### 1.3 Kritik Sıcaklık

İletken bir madde de oluşan akım, madde içerisindeki serbestçe hareket eden iletim elektronları tarafından taşınır. İletim elektronları, maddenin kristal yapısı içinde elastik olmayan çarpışmalar yapar ve bunun sonucunda enerjilerinin bir kısmını ısı enerjisi olarak harcalar. Bu duruma maddenin elektriksel direnci denir. Bazı süperiletken malzemelerde ise elektriksel direnç süperiletken duruma geçiş sıcaklığında düşmeye başlar. Bu ilk düşme sıcaklığına  $T_c^{on}$  (başlangıç kritik sıcaklığı) denir. Malzemenin elektriksel direnci sıfır olana kadar sıcaklığın düşmesi devam eder ve direnç sıfır olduğunda ki sıcaklık  $T_c^{off}$  (bitiş sıcaklığı) olarak isimlendirilir. Bu iki sıcaklık arasında ki fark ise  $\Delta T = T_c^{on} - T_c^{off}$  olarak bulunur. Başlangıç ve bitiş sıcaklıklarının arasındaki bu  $\Delta T$  kadarlık sıcaklık farkı ne kadar küçük olursa malzemenin süperiletkenlik özellikleri daha iyidir. Kritik sıcaklık değerleri süperiletken seramikler için farklılık gösterir. Kritik sıcaklığın tarihsel gelişimi incelendiğin de yüz yıl boyunca yapılan çalışmalar sonucun da çok büyük ilerlemeler kaydedildiği görülmektedir.

Madde elektriksel direncini etkileyen iki önemli faktör vardır. Birincisi mutlak sıfır sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda kristal yapıdaki atomlar titreşim durumunda olur ve denge durumundan saparlar. Diğer etken ise yabancı atomlar ve yapıdaki diğer kusurlardır. Bu iki etken, iletim elektronlarının hareketini bozarak elektriksel direncin artmasına sebep olur. İletken metallerin sıcaklığı düşürüldüğünde, ısısal titreşimleri ve özdirençleri azalacaktır. Fakat mutlak sıfır değerinde dahi iletim elektronları sıfır-noktası titreşimleri ve örgü kusurları ile çarpışarak saçılacaklardır. Bundan dolayı özdirencin mutlak sıfıra değil, metalin yapısına bağlı olarak sıfırdan farklı bir değere sahip olması beklenir ve artık bir direnç oluşur. Bu dirence ise artık direnç denilmektedir.

Süperiletken metaller ve alaşımların ise sıcaklık değeri düşürüldüğünde, elektriksel özdirenci birden sıfır olur ve süperiletkenlik durumu gerçekleşir. Süperiletkenlik duruma geçiş sıcaklığına ise "*kritik sıcaklık*" denir ve  $T_c$  ile gösterilir. Şekil 1.2' de süperiletken olmayan ve süperiletken olan metallerin, sıcaklık ile direnç grafiği gösterilmiştir.



Şekil 1.2 Süperiletken durum ve normal durum sıcaklık-direnç grafiği

### 1.4 Meissner Etkisi

Süperiletkenliğin keşfinden sonraki 22 yıllık süre boyunca bilim insanları süperiletkenin sadece ideal bir iletken olduğuna yani sıfır dirence sahip bir metal olduğuna inanmışlardır. Dirençleri sıfır olduğundan süperiletken içinde elektrik alan sıfır olacaktır. Elektrik alan sıfır olduğuna göre manyetik alan değişmez, yani süperiletken içinde manyetik alan sabit olmalıdır. Başlangıçta süperiletken içinde manyetik alan sıfır olduğuna göre manyetik alan sıfır olduğuna göre manyetik alan sıfır olduğuna göre manyetik alan sıfır olduğuna göre manyetik alan sıfır olduğuna göre manyetik alan sıfır olduğuna göre manyetik alan yine sıfır olmalıdır (Müller ve ark., 1997).

Süperiletken metallerin oldukça düşük sıcaklıklarda nasıl bir davranış gösterdiğini araştırmak amacıyla, 1933 yılında Walter Meissner ve Robert Ochsenfeld tarafından yapılan bir çalışmada süperiletken halde bir metalin üzerine uygulanan manyetik alanı dışladığı görülmüştür. Bu durum mükemmel diyamanyetizma olarak bilinir ve günümüzde *"Meissner etkisi"* olarak isimlendirilmiştir. 1945 yılında ise V. Arkadiev bu süperiletkenlik özelliğini, bir süperiletkenin madde yüzeyinin üzerindeki küçük bir mıknatısı uzaklaştırarak göstermiş ve bu deney Meissner etkisini gösteren klasik bir deney haline gelmiştir (Şekil 1.3).



Şekil 1.3 Süperiletken üzerinde havada duran bir mıknatıs (Üzüm, b.t)

Bir maddenin manyetik durumu, manyetizasyon vektörü (M) denen bir nicelikle betimlenir. M manyetizasyonu birim hacimdeki manyetik moment olarak tanımlanır. Birim hacimdeki manyetik alınganlık ise;

$$\chi = \frac{M}{H} \tag{1.1}$$

şeklinde ifade edilir. Burada H uygulanan dış manyetik alan şiddetini göstermektedir. Manyetik alınganlık ise  $\mathcal{X}$ ile gösterilir (Youssif ve ark., 2000). Alınganlık değeri negatif olan maddeler diyamanyetik, pozitif olan maddeler ise paramanyetik olarak isimlendirilirler. Manyetik alınganlığın  $\mathcal{X} = -1$  olması, mükemmel diyamanyetizma anlamına gelmektedir. Manyetizasyon (M), uygulanan manyetik alana (H) ters yönde alanı etkisiz hale getirdiğinden dolayı kusursuz bir diyamıknatıs içinde **B** alanı olmayacağı anlamına gelmektedir.

$$\mathbf{B} = \mu_0 H (1 + \mathcal{X}) \tag{1.2}$$

$$\mathbf{B} = \mu_0(H + M) \tag{1.3}$$

$$M = -H \tag{1.4}$$

Süperiletken madde başlangıçta sıfır dış manyetik alan içerisinde kritik sıcaklık değerinin altına kadar soğutulsun ve daha sonra bir dış manyetik alan uygulansın. Alan süperiletken maddenin yüzeyine nüfuz ettikten sonra, Lenz yasasına göre, dış manyetik alanın tersi yönünde bir manyetik alan oluşturan ve indüklenen bir akıma sebep olur. Buna bağlı olarak, maddenin iç kısmında toplam manyetik alan sıfır olur. Bu durum Maxwell denklemleri yardımı ile kanıtlanabilir. Manyetik alandaki bir değişim maddede bir elektrik alan indükler.

$$\nabla \times E = -\frac{1}{c} \frac{\partial B}{\partial t} \tag{1.5}$$

Dirençleri sıfır olduğundan süperiletken içinde elektrik alanda sıfır olur. Elektrik alan sıfır olduğunda ise manyetik alan değişmez, yani süperiletken içinde manyetik alan sabit olmalıdır. Başlangıçta süperiletken içinde manyetik alan sıfır olduğuna göre manyetik alan süperiletken madde içinde yine sıfır olmalıdır (Müller ve ark., 1997). Şekil 1.4' te süperiletken durum ve normal durum gösterilmiştir.



Şekil 1.4 Meissner etkisi: süperiletken içerisindeki manyetik alanın dışarlanması (a) Normal şartlarda
(süperiletkenliğe geçiş sıcaklığının üzerinde) manyetik alan uygulandığında oluşan durum.
(b)Süperiletkenliğe geçiş sıcaklığının altında manyetik alan uygulandığında oluşan durum

### 1.5 Süperiletkenlerin Manyetik Özellikleri

Süperiletken maddeler bir manyetik alan içerisindeki davranışlarına göre I. ve II. tip süperiletkenler olmak üzere iki gruba ayrılır. I. tip süperiletkenler genellikle kalay (Sn), civa (Hg), alüminyum (Al), titanyum (Ti) gibi saf metallerden oluşurlar. II. tip süperiletkenler ise genellikle saf metaller, alaşımlar veya iki yada daha fazla metalin birleşmesinden oluşmaktadırlar. Her iki süperiletken grubunun da kritik sıcaklığın ( $T_c$ ) altında dirençleri kaybolmaktadır.

I. tip süperiletkenler,  $H_c$  olarak gösterilen kritik manyetik alan değerine kadar uygulanan manyetik alanı dışlayarak tamamen diyamanyetik olurlar. II. tip süperiletkenlerde ise  $H_{c1}$  ve  $H_{c2}$  olarak gösterilen iki kritik alan vardır. Eğer uygulanan alan,  $H_{c1}$  alanından küçük ise madde süperiletken haldedir. Uygulanan alan  $H_{c1}$  ve  $H_{c2}$  arasında ise madde karışık haldedir. Karışık halde olan madde süperiletkenlik durumunu sürdürebilir ve madde içine manyetik alan kısmen nüfuz edebilir. Madde karışık halde iken, madde üzerinde girdaplar (vorteks) oluşur. Uygulanan alanın şiddeti,  $H_{c2}$  değerine yaklaştıkça bu girdapların sayısı artar ve  $H_{c2}$ değerini aşarsa madde normal duruma geçer. I. ve II. tip süperiletkenlere ait kritik manyetik alan-sıcaklık grafikleri Şekil 1.5 ve Şekil 1.6 da gösterilmiştir.



Şekil 1.5 I. tip süperiletkende kritik alanın sıcaklık ile değişimi



Şekil 1.6 II. tip süperiletkenlerde kritik manyetik alanın sıcaklık ile değişimi

### 1.5.1 I. Tip Süperiletkenler

I. tip süperiletkenler uygulanan manyetik alanı  $H_c$  kritik değerine kadar dışarlar.  $H_c$  kritik manyetik alanının üzerine çıkıldığında ise süperiletken durumda olan madde normal duruma geçer. Bu süperiletkenler genellikle titanyum, kalay, alüminyum gibi saf metallerdir. Şekil 1.7a' da bu süperiletken malzemelerin mıknatıslanma eğrileri verilmiştir.

### 1.5.2 II. Tip Süperiletkenler

II. tip süperiletkenlerin davranışları I. tip süperiletkenlerin davranışlarından oldukça farklıdırlar. Abrikosov, Ginzburg-Landau teorisiyle ilişkilendirdiği yeni birtakım olayları tanımlayan bir makale yayınlamıştır (Abrikosov, 1957). Abrikosov 1957 yılında, bu süperiletken grubu için  $H_{c1}$ <H< $H_{c2}$  aralığında uygulanan manyetik akının, kuantize olmuş (vorteks) akı çizgileri şeklinde maddenin içine girmesi gerektiğini belirtmiştir. Bu vorteksler Abrikosov vorteks örgü olarak adlandırılan bir örgü tipini oluşturur (Şekil 1.8). Her bir vorteks bir manyetik akı kuantumu taşır (Tinkham, 1976).

$$\Phi_0 = \frac{h}{2e} = 2,067 \times 10^{-5} \, Wb \tag{1.6}$$

Burada *h* Planck sabitidir ve *e* elektronun yüküdür.  $H_{c2}$ ' den yüksek alanlarda, süperiletken normal duruma geri döner. Şekil 1.7b' de bu malzemelere ait mıknatıslanma eğrileri verilmiştir.



Şekil 1.7 (a) I. tip süperiletken (b) II. tip süperiletken mıknatıslanma eğrileri (Askerzade, 2005).



Şekil 1.8 Hc1 ve Hc2 arasında bulunan vorteks kristalinin faz diyagramı (Bilgili, 2013)

#### 1.6 Nüfuz Derinliği

Dışarıdan uygulanan manyetik alan madde içine girdiğinde, manyetik akı birden sıfır olmaz. Bu manyetik akı madde içerisinde eksponansiyel olarak azalmaktadır. Yani süperiletken madde üzerine manyetik alan uygulandığında, içerideki akıyı sıfırlamak için süperiletken yüzeyinde perdeleme akımları oluşur. Bu yüzey akımları, nüfuz derinliği olarak bilinen çok ince bir kalınlıktaki tabakada akar. Bundan dolayı perdeleme akımları yüzeyden içeri doğru azalarak sıfırlanır. Bu uzaklığa da "*nüfuz derinliği*" denir. Bu parametre  $\lambda$  ile ifade edilir.

Geçiş sıcaklığına yaklaşıldığında, çiftlenmiş elektron sayısı azalır ve böylece  $\lambda$  artacaktır. Yeni oksit süperiletkenler için bilinen nüfuz derinlikleri, LaBaCuO için 1200  $A^{o}$ , YBCO için 1400  $A^{o}$ civarındadır ve ikisinde de büyüklük derecesi ile ilişkili olan eşuyum uzunluğundan daha büyüktür.

### 1.7 Bean Modeli

Bean modeli II. tip süperiletkenlerde kritik akım yoğunluğunu hesaplamak için kullanılan bir modeldir. Bean modeli düşük kritik alan  $H_{c1}$ ' in sıfır olduğunu kabul eder ve süperiletkenin taşıyabileceği en yüksek akımın, kritik akım değerine eşit olduğunu öngörür. Uygulanan manyetik alan, süperiletken malzeme içerisine geçerken bir manyetik alan gradyenti oluşturur. Uygulanan alanın rotasyoneli, Maxwell denklemleri ile uyumlu olacak şekilde kritik akımı yoğunluğuna eşit olmalıdır. Ayrıca Bean modeli, malzemede oluşan kritik akım yoğunluğunun uygulanan dış manyetik alana, alanın uygulama yönüne ve malzemenin büyüklüğüne bağlı olabileceğini açıklar (Ekicibil, 2005).

Uygulanan dış manyetik alanın, süperiletken malzemenin merkezine kadar ulaşması durumunda karşılık gelen manyetik alan,

$$H_p = J_c a \tag{2.24}$$

bağlantısı ile verilir. Burada "*a*" süperiletken malzeme yüzeyinden merkeze olan uzaklıktır. Manyetik alan  $H_p$  değerinden büyük olduğunda yüzey akımı, süperiletken içerisinden geçen süperiletken akım yoğunluğuna özdeş olur. Tek boyutta hesaplandığında malzeme içindeki ortalama manyetik alan ise;

$$B = \frac{\mu \int_0^a H dx}{\int_0^a dx}$$
(2.25)

ifadesi ile verilir.

### BÖLÜM İKİ Süper iletkenlik teorileri

#### 2.1 London Teorisi

Süperiletkenliğin elektrodinamik özelliklerini ilk olarak açıklayan London teorisidir. London teorisi, süperiletkenliğin temel özellikleri olan mükemmel diyamanyetizma ve sıfır direnç olayını iki denklem ile açıklamaktadır.

London teorisine göre süperiletkendeki elektronlar, süper elektron grubunun yoğunluğu ( $n_s$ ) ve normal elektron grubunun ( $n_n$ ) karışımı olarak tanımlar ve süperiletkendeki toplam elektron yoğunluğunu  $n=n_s+n_n$  şeklinde ifade eder. Süperiletken bir maddenin sıcaklığı T=0' dan T=T<sub>c</sub>' ye kadar artırıldığında, süper elektronların yoğunluğu ( $n_s$ ), n' den sıfıra düşer ve bu model iki akışkan modeli olarak bilinir (Şekil 2.1). Yani hareketli süper elektronlar bir direnç ile karşılaşmazlar. Bu akımlar bu yüzden süperiletken madde içerisinde elektrik alanı oluşturmazlar. Eğer elektrik alan oluşturmuş olsalardı sonsuza kadar ivmelenirlerdi. Bundan dolayı durgun sistemde elektrik alanı olmaksızın normal elektronlar hareketsizlerdir (Askerzade, 2005).



Şekil 2.1 London teorisinde tanımlanan yoğunlukların sıcaklıkla değişimi (iki sıvı akışkan modeli)

Süperiletken bir örnekte iletim elektronları bir direnç ile karşılaşmazlar. Fakat dışarıdan sabit bir elektrik alan uygulandığında sabit bir şekilde ivmelenirler. Elektrik alanı içerisindeki süper elektronların hareket denklemi,

$$n_s m \frac{\vec{dV}_s}{dt} = n_s e \vec{E} \tag{2.1}$$

şeklinde yazılabilir. Burada *m* elektron kütlesi, *e* elektron yükü ve  $\vec{v}_s$  süper akışkanın hızıdır. Süper akımların yoğunluğu;

$$\vec{J}_s = n_s e \vec{v}_s \tag{2.2}$$

olmak üzere denklem düzenlendiğinde,

$$e\vec{E} = m\frac{d}{dt}\left(\frac{\vec{J}_s}{n_s e}\right) \tag{2.3}$$

$$\vec{E} = \frac{d}{dt} \left( \frac{m}{n_s e^2} \vec{J}_s \right) \tag{2.4}$$

elde edilir ve (2.4) denklemi London denklemi olarak bilinir. Buradan çıkarılacak olursa, kararlı haldeyken  $d\vec{J_s}/dt = 0$  olduğunda, süperiletken içerisinde elektrik alan yoktur diyebiliriz. Eğer Maxwell denklemlerini kullanarak işlemleri ilerletirsek,

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$$
(2.5)

$$\frac{n_s e^2 \vec{E}}{m} = \frac{d\vec{J}_s}{dt} \tag{2.6}$$

$$\nabla \times \frac{n_s e^2 \vec{E}}{m} = \nabla \times \frac{d\vec{J}_s}{dt}$$
(2.7)

$$-\frac{n_s e^2}{m} \frac{d\vec{B}}{dt} = \nabla \times \frac{d\vec{J}_s}{dt}$$
(2.8)

$$\frac{d}{dt} \left[ \nabla \times \vec{J}_s + \frac{n_s e^2}{m} \vec{B} \right] = 0$$
(2.9)

$$\nabla \times \vec{J}_s = -\frac{n_s e^2}{m} \vec{B}$$
(2.10)

denklemi elde edilir. Bu denklem 2. London denklemi olarak bilinir. Ayrıca bu denklem süper akım ile manyetik alan arasındaki ilişkiyi açıklar. Buradan sonuçla 2. London denklemi, manyetik alanın süperiletken içerisine nüfuz etmesiyle ilişkilidir. Dolayısıyla,  $\lambda$  nüfuz derinliğine sahip süperiletken bir örnek içersine manyetik alanın, yüzeyden itibaren eksponansiyel şekilde azalarak nüfuz ettiği gösterilmektedir (Tinkham, 1996).

$$\nabla \times \vec{B} = \mu_0 \vec{J} \tag{2.11}$$

$$\nabla \times \nabla \times \vec{B} = \mu_0 \vec{\nabla} \times \vec{J} \tag{2.12}$$

$$\nabla \left(\nabla . \vec{B}\right) - \vec{\nabla}^2 \vec{B} = -\mu_0 \frac{n_s e^2}{m} \vec{B}$$
(2.13)

$$\nabla^2 \vec{B} = \mu_0 \frac{n_s e^2}{m} \vec{B} \tag{2.14}$$

Meissner etkisi düşünülürse eğer sınır şartları  $B(0) = B_0$  ve  $B(\infty) = 0$  dır. Sınır şartları tek boyutta yukarıdaki denkleme uygulanırsa, denklemin çözümü

$$B(x) = B_0 e^{-x/\lambda} \tag{2.15}$$

bulunur. Süperiletkenin yüzeyinden uzaklaştıkça manyetik alan azalır (Şekil 2.2). Burada  $\lambda$  nüfuz derinliği olmak üzere, manyetik alanın süperiletken örnek içerisine nüfuz etmesini tanımlayan karakteristik uzunluktur. Bu uzunluk ise

$$\lambda = \sqrt{\left(\frac{m}{\mu_0 n_s e^2}\right)} \tag{2.16}$$

şeklinde tanımlanmıştır. Yukarıdan görüleceği gibi süper elektronların yoğunluğuna bağlıdır. Sıcaklık bağımlılığı,

$$\lambda(T) \approx \lambda(0) \left[ 1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^4 \right]^{-1/2}$$
(2.17)

şeklinde tanımlanmaktadır. Bu denklemi yorumlarsak eğer T sıcaklığının, T<sub>c</sub> kritik sıcaklığına yaklaşması halinde,  $\lambda$  değerinin sonsuz olacağı söylenebilir. Yani örnek süperiletken halde iken, T sıcaklığı, T<sub>c</sub> kritik sıcaklığına yaklaştıkça manyetik alan örnek içine daha fazla nüfuz eder. Sonuç olarak ise bu alan nüfuzu örneğin tamamını kaplayarak süperiletken durumdan, normal duruma geçmesini sağlar.



Şekil 2.2 Manyetik alanın nüfuz etme derinliği

#### 2.2 Ginzburg-Landau Teorisi

Süperiletkenliğin ilk kuantum teorisi Ginzburg-Landau teorisidir. London teorisi normal metal süperiletken (NS) yüzeyinin enerjisinin işaretini açıklayamamıştır. Yani London teorisine göre bu enerji her zaman negatiftir. Bu sorunun çözümünü ise Ginzburg- Landau teorisi açıklamıştır.

Bu kuantum teorisi, manyetik alanın yokluğunda süperiletkenliğin normal duruma göre daha düzenli bir durum olan süperiletkenlik durumuna geçişini ikinci dereceden bir faz değişimi olduğunu belirtir. İkinci derece faz, süreksiz olarak sistemin bozulması olayına denir. Yani bir süperiletken için düzen parametresinin  $T < T_c$ durumunda sıfırdan farklı olacağını,  $T > T_c$  durumunda ise sıfır olacağını söyler. Ginzburg-Landau teorisinde süperiletken elektron çiftlerinin kütle merkezlerinin etkin dalga fonksiyonunu tanımlamak için  $\psi(r_1,...,r_n)$  düzen parametresi kavramı bulunmaktadır. Fakat G-L teorisinde bütün elektronların özdeş davrandığı kabul edildiğinden dolayı tek koordinatlı dalga fonksiyonu  $\psi(r)$  ile tanımlanır. Böylece bütün elektron topluluğunu tek bir dalga fonksiyonu ile tarif etmek mümkün olur ve makroskopik özelliklerinin anlaşılmasını sağlar. Ginzburg-Landau teorisi, geçiş sıcaklığı ( $T_c$ ) yakınlarında çok küçük olan düzen parametresi ile serbest enerjinin seriye açılmasını önerir. Bu teori, kritik sıcaklığa çok yakın ( $T_c ~ T << T_c$ ), sıcaklıklarda geçerlidir (Askerzade, 2005).

G-L teorisinin birinci eşitliği  $\psi(r)$  düzen parametresine bağlı olarak;

$$\alpha\psi + \beta\psi|\psi|^2 \frac{1}{4m} \left(i\hbar\nabla + \frac{2e}{c}A\right)^2 \psi = 0$$
(2.18)

şeklindedir. Ayrıca bu eşitlik  $\psi$  düzen parametresi için yazılmış bir Schrödinger denklemi gibidir. Süperiletkenin yüzeyindeki bu sınır koşulu:

$$\left(i\hbar\nabla\psi + \frac{2e}{c}\vec{A}\psi\right)\vec{n} = 0 \tag{2.19}$$

Denklemdeki  $\vec{n}$  süperiletken yüzeyin normal vektörüdür. Aynı şekilde Gibbs serbest enerjisi  $\delta A'$  ya göre minimize edilirse, akım yoğunluğu için yeni bir ifade elde edilir.

$$J_{s}(\vec{r}) = -\left(\frac{iq\hbar}{2m}\right) \left(\psi^{*}\vec{\nabla}\psi - \psi\vec{\nabla}\psi^{*}\right) - \left(q^{2}/mc\psi^{*}\psi\vec{A}\right)$$
(2.20)

Bu eşitlikte ise A vektör potansiyeli için, Ginzburg-Landau teorisinin ikinci eşitliğidir. Bu denklem *m* kütleli, 2*e* yüklü ve  $\psi$  dalga fonksiyonuna sahip parçacıklar için akım yoğunluğunu gösteren kuantum mekaniksel bir ifadedir. Birinci G-L eşitliğinde;  $\vec{A} = 0$  ve  $\beta |\psi|^2 << \alpha$  olarak farz edilirse;

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} = \alpha\psi \tag{2.21}$$

denklemi elde edilir. Bu denklemin çözümü:

$$exp\left(i\mathcal{X}/\sqrt{\hbar^2/2ma}\right) \tag{2.22}$$

olarak bulunur ve parantez içerisindeki terimin paydası her örnek için sabittir. Bu ifade Ginzburg-Landau koherens (eşuyum) uzunluğu olarak bilinir ve boyutsuzdur. London nüfuz derinliğinin, eşuyum uzunluğuna oranı süperiletkenler için çok önemli bir parametre olan Ginzburg-Landau parametresini verir;

$$\kappa = \frac{\lambda}{\varepsilon} = \left(\frac{mc}{q\hbar}\frac{\beta}{2\pi}\right)^{1/2} \tag{2.23}$$

Bu parametre (2.23) örneğin tipini belirler. Eş uyum uzunluğu, nüfuz derinliğinden büyük ise ( $\varepsilon > \lambda$ ) I. tip süperiletken, eş uyum uzunluğu nüfuz derinliğinden küçük ise ( $\varepsilon < \lambda$ ) II. tip süperiletken olarak sınıflandırılırlar.

### 2.3 BCS Teorisi

1959 yılında, John Bardeen, Leon Cooper ve J. Robert Schrieffer tarafından süperiletkenliğin mikroskobik yapısını açıklayan, süperiletkenlik tarihinde ilk temel teorisi ortaya çıkmıştır. Bu teori kurucularının soyadlarının bir araya getirilmesiyle bir araya gelmiş ve BCS teorisi olarak kabul edilmiştir. Bu teori fononlar yardımıyla iki elektron arasında ortaya çıkan etkileşimin, bu elektronların arasında bir çekim kuvveti oluşturacağı temeline dayanır. Ayrıca BCS teorisi düşük sıcaklık süperiletkenleri için iyi sonuçlar vermektedir.

Coulomb yasası, elektronların sahip oldukları negatif yükler nedeniyle birbirlerini iteceğini söyler. Fakat L. Cooper, elektron çiftlerinin coulomb itmesinden daha güçlü bir kuvvet ile birbirlerini çekebileceği bir sistemden bahsetmiştir. Bu fikir ilk olarak ilginç görünüyordu. Ancak bu fikrin cevabı kristal örgü içerisindeki iyonlar ile elektronlar arasındaki etkileşimde gizlidir.

BCS teorisi, süperiletken malzemelerde Cooper çiftleri olarak bilinen zıt momentuma sahip olan elektron çiftleri oluşturmasını temel alır. Kristal örgü içerisinde komşu iyonların arasından geçen bir elektron, bir coulomb çekim kuvveti ile iyonlara doğru hareket edebilir. Bu çekim kuvveti ile elektronlar ve iyonlara zayıf bir şekilde hareket etmelerine neden olacak şekilde bir momemtum kazandırır. Bu bölgede pozitif yük yoğunluğunun arttığından dolayı, bu bölge momentum taşıyan bir dalga olarak örgü boyunca yayılacaktır. Bu hareketli pozitif yük yoğunluğu bölgesi yakınından geçen, ilk elektrona zıt spine ve momentuma sahip olan ikinci bir elektron Coulomb kuvvetinin etkisinde kalacağından dolayı fonon soğurulacaktır. Bundan dolayı elektronlar zayıf bir şekilde bağlanacak ve bir Cooper çifti oluşturacaktır (Şekil 2.3).

Cooper çiftlerinin oluşmasına neden olan iki elektron arasında ki çekici bir örgü ile elektronun etkileşmesidir. Bir Cooper çifti eşit fakat zıt momentum ve spinlere sahiptir ve Cooper çiftinin oluşması için kristal yapı aracı görevi görmektedir. Bundan dolayı süperiletkende bir süper akım olmaması durumunda Cooper çifti, toplam momentumu ve spini sıfır olan bir sistemden oluşur. Bu sebep ile Cooper çiftlerinin spini sıfır olduğundan dolayı bozonlar gibi davranır ve hepsi aynı kuantum durumunda bulunurlar. Bunun sonucu olarak dirençsizlik ortaya çıkar.

Cooper çifti kristal örgü içerisinde bir fonon ile çarpışırsa süperiletkenlik ortadan kalkabilir. Mutlak sıcaklık yakınlarında, Cooper çiftlerini kırmaya yetecek kadar fonon enerjisi bulunmaz. Ancak sıcaklık değeri kritik sıcaklığa doğru artırıldığında, fononların kristal örgü içerisindeki titreşimleri artar ve kritik sıcaklığa ulaşınca Cooper çiftleri kırılır ve malzeme süperiletkenlik özelliğini kaybeder.



Şekil 2.3 Süperiletkenlik özelliği kazandıran elektron çiftleri (Bilgili, 2007)

### BÖLÜM ÜÇ YÜKSEK SICAKLIK SÜPERİLETKENLERİ

#### 3.1 Yüksek Sıcaklık Süperiletkenlerinin Yapısı

Yüksek sıcaklık süperiletkenleri yani diğer bir ifade ile II. tip süperiletkenler "perovskit" olarak bilinen kristal yapıya sahiplerdir. Bu yapının kimyasal olarak gösterimi ise ABX<sub>3</sub> şeklindedir. Bu nedenle, bu yapılar 1:1:3 oranında üç element içermektedir. Yapı içerisindeki A ve B atomları pozitif yüklü metal katyonlar, X atomları ise negatif yüklü metalik olmayan anyonlardır. X elementi ise genellikle oksijen ile gösterilir (Şekil 3.1).



Şekil 3.1 Genel ABX3 formülü (Chemistrytextbookcrawl, b.t)

Bu perovskit yapı içerisinde süperiletkenlik, çok iyi bir iletim hattı olan CuO düzlemleri ve CuO<sub>2</sub> tabakaları ile oluşmaktadır. Kritik sıcaklık ile bu yapıların sayıları hakkında doğru bir ilişki bulunmaktadır. Yüksek sıcaklık süperiletkenler de süper akım CuO<sub>2</sub> tabakalarının içinden akar ve bu tabakalar Bi, Y, Ba, La gibi tek bir atom ile ayrılırlar. Bu katmanlar genellikle yük deposu olarak adlandırılırlar. Temel olarak bu katmandaki oksijen yapısının bozulmaması gerekir. Eğer bu yapı bozulursa CuO<sub>2</sub> tabakası bozulacağından dolayı süperiletkenlik ortadan kalkar. Diğer bir yandan ise CuO<sub>2</sub>' ye elektron sağlayan kaynaklar (birim hücreden geriye kalan diğer kısım) yük deposu olarak işlev görür. Süperiletkendeki herhangi bir kusurun (değiştirilen atom) esas faaliyeti başka şekilde doldurulmuş olan  $CuO_2$  tabakasındaki elektronların miktarını değiştirirler. Bundan dolayı birim hücre içerisindeki herhangi bir yerdeki kusur süperiletken malzemenin elektronik durumunda değişikliğe sebep olur. Ayrıca süperiletkenler de  $CuO_2$  tabakası birim hücrenin boyutunu belirlemektedir. Farklı süperiletken seramiklerin  $CuO_2$  tabaka sayısı ve kritik sıcaklık değerleri arasındaki ilişki Tablo 3.1' de verilmiştir.

| Bileşik  | Kritik Sıcaklık (K) | CuO <sub>2</sub> tabaka sayısı |
|--|---------------------|--------------------------------|
| La <sub>2-x</sub> Sr <sub>x</sub> CuO <sub>4</sub>               | 30-40               | 1                              |
| YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7</sub>                  | 93                  | 2                              |
| YBa <sub>2</sub> Cu <sub>4</sub> O <sub>8</sub>                  | 80                  | 1                              |
| $Y_2Ba_4Cu_7O_{15}$  | 90-92               | 2                              |
| $Y_3Ba_5Cu_8O_{18}$  | 100                 | 3                              |
| Bi <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> CuO <sub>6</sub>                 | 12                  | 1                              |
| Bi <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> CaCu <sub>2</sub> O <sub>8</sub> | 90                  | 2                              |
| $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$   | 110                 | 3                              |
| $Tl_2Ba_2CuO_6$  | 90                  | 1                              |
| Tl <sub>2</sub> Ba <sub>2</sub> CaCuO <sub>8</sub>               | 110                 | 2                              |
| $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$   | 125                 | 3                              |
| HgBa <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub>                               | 94                  | 1                              |
| HgBa <sub>2</sub> CaCu <sub>2</sub> O <sub>8</sub>               | 124                 | 2                              |
| HgBa <sub>2</sub> CaCu <sub>2</sub> O <sub>10</sub>              | 134                 | 3                              |

Tablo 3.1 Bazı yüksek sıcaklık süper iletken seramiklerin kritik sıcaklık ve CuO2 tabaka sayıları

#### 3.2 İtriyum Tabanlı (YBCO) Süperiletkenler

YBCO süperiletken ailesi II. tip süperiletkenler grubuna girer. Ayrıca YBCO süperiletken seramiği ilk olarak 77 K olan sıvı azot sıcaklığının üzerindeki ilk süperiletken malzemedir. YBCO süperiletken malzemeler diğer yüksek sıcaklık süperiletkenlere göre bazı avantajlara sahiptirler. Bunların bazıları, tek fazda YBCO hazırlamak daha kolay olması, toksin element veya kararsız bileşik içermemesi, diğer

yüksek sıcaklık süperiletkenlere göre daha az anizotropiye sahip olması ve daha güçlü manyetik alan içerisinde daha fazla akım yoğunluğu taşıyabilmesidir. YBCO ailesine ait farklı fazlarda olan genel formülleri Y123, Y124, Y247 ve son olarak ailenin yeni üyesi sayılan Y358 fazları bilinmektedir. Bunların arasından Y124 ve Y247 fazları normal koşulları altında oluşturulamazlar. Oluşturulması için yüksek oksijen basıncına veya normal basınç altında hava ortamındaki ek alkali metal bileşiklerine ihtiyaç duyulur.

YBCO ailesine ait kritik sıcaklık değerleri ise farklılık göstermektedir. İlk YBCO ailesinin üyesi olan YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> yani bilinen kısaltmasıyla Y123 fazı yaklaşık olarak 93 K kritik sıcaklığına sahiptir ve bu faz 77 K olan sıvı azot sıcaklığını geçen ilk süperiletken olma özelliği taşır (Wu ve ark., 1987). Genel formülü YBa<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub>O<sub>7</sub> olan ve Y124 olarak bilinen faza ait kritik sıcaklık değeri yaklaşık olarak 80 K olarak bulunmuştur (Marsh ve ark., 1988). Diğer bir faz olan Y247 yapısının genel formülü Y<sub>2</sub>Ba<sub>4</sub>Cu<sub>7</sub>O<sub>15</sub> olarak gösterilir ve kritik sıcaklık değeri ise 40 K olarak bulunmuştur (Bordet ve ark., 1988). Son yıllarda YBCO ailesinin yeni üyesi olan Y358 fazının genel formülü ise Y<sub>3</sub>Ba<sub>5</sub>Cu<sub>8</sub>O<sub>18</sub> olarak bilinmekte olup kritik sıcaklık değeri yaklaşık olarak bileşiklerin karıştırılarak kritik sıcaklık değerini daha iyi düzeylere çekebileceğimizi gösterir (Aliabadi ve ark., 2009).

YBCO' nun kristal yapısı incelendiğinde bazı yapısal kusurlar olduğu gözlemlenir. Çünkü YBCO' nun birim hücre hesaplamalarına göre altı, yedi oksijen yapısına sahip olmasına rağmen, ideal tipte hücre başına dokuz oksijene sahiptir. Oksijen stokiyometrisine bağlı olarak yapılan sonraki çalışmalarda YBCO yapısı tetragonal ve ortorombik olarak sınıflandırılmıştır. Yapı oksitlenme durumu olmadan YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6</sub> oksijen içeriğine sahip ve tetragonal yapıda elde edilmiştir. Bu tetragonal yapı ise süperiletken özelliği taşımamaktadır. Oksijen atmosferi altında, tavlama işleminden sonra oluşturulan YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$ </sub> yapısı ise ortorombik yapıda olup (0,1< $\delta$ <0,5), süperiletken hale dönüşmüştür. Şekil 3.2' de Y123 fazına ait dirençsıcaklık grafiği verilmiştir.



Şekil 3.2 Y123 fazına ait direnç-kritik sıcaklık grafiği

Son yıllarda yapılan bazı çalışmalarda YBCO ailesine ait farklı fazlarda olan bileşiklerin, kritik sıcaklık değeri ile kristal yapıda bulunan CuO<sub>2</sub> düzlemleri ve CuO zincirlerinin doğrudan ilişkisi olduğu gözlemlenmiştir. Y123 ( $T_c=93$  K) fazında iki adet CuO<sub>2</sub> düzlemi ve bir tane de CuO zinciri bulunmaktadır. Y124 ( $T_c=80$  K) fazı, bir tane çift CuO zincirine sahiptir. Y247 ( $T_c=40$  K) fazı, bir tane CuO<sub>2</sub> düzlemine, bir tane çift zincire sahiptir. Y358 ( $T_c=100$  K) fazı ise beş adet CuO<sub>2</sub> düzlemine, üç tane de CuO zincirine sahiptir (P. Udomsamuthirun ve ark., 2010). Şekil 3.3' te ortorombik fazda YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> yapısının kristal örgüsü verilmiş, Şekil 3.4' te ise YBCO' nun ortorombik ve tetragonal yapıları gösterilmiştir.



Şekil 3.3 Y123 fazının kristal örgü yapısı



Şekil 3.4 YBCO' nun ortorombik (a) ve tetragonal (b) yapıdaki kristal örgüsü

### 3.3 YBCO Üzerinde Yapılan Katkılamalar ve Yer Değiştirmelerin Etkileri

YBCO' ya yapılan katkılamaların ve yer değiştirmelerin nedenlerini iki konu altında incelersek, bunların ilki malzemenin özelliklerini değiştirmek olur. Çünkü bu sayede, malzemenin olası bir süperiletkenlik durumuna karşı malzemeyi inceleyerek süperiletkenlik hakkında daha fazla bilgi edinmek olur. Diğeri ise, yoğunluk, kırılganlık, tanecik yapısı gibi fiziksel özelliklerini geliştirmektir. Bu alanda YBCO üzerine bir çok katkılama yapılmıştır. Lu, Zn, Ca gibi katkıların çoğu kritik sıcaklık değerine olumlu yönde etki etmemiş hatta malzemenin süperiletkenlik durumundan çıkmasına neden olmuştur (Lee ve ark., 2009). Fakat bazı iyonların yada nano katkıların süperiletkenlik özelliklerini geliştirdiği görülmüştür. Örnek olarak YBCO sistemi üzerine florin katkısının, kritik sıcaklık değeri üzerinde az miktarda da olsa geliştirme sağlandığı gözlemlenmiştir (K. Srinivasan ve ark., 2011). Diğer bir yandan YBCO üzerine Sn katkısının olumlu yönde etkileri olduğunu gösteren çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalar çok büyük umutlar göstermeseler dahi, katkının süperiletkenlik özellikleri geliştirdiği uvgun ve daha farklı oranlarda katkılama ve yer değiştirme yapılması halinde, süperiletkenlik üzerinde daha çok gelişme sağlayacağını düşünmek ve incelemek gerekir.

YBCO malzemenin süperiletkenlik özelliklerinin gelişmesi için yapılan katkılama ve yer değiştirme çalışmaları haricinde, malzemeyi hazırlama yöntemlerinin de değiştirilmesi süperiletkenlik özelliklerinde değişmelere sebep olabilir. Örnek düşünülecek olursa, katıhal reaksiyon tekniği ile hazırlanan süperiletken malzemenin karıştırılma tekniği, kalsinasyon ve sinterleme sürelerindeki farklılıklar, kritik sıcaklık, kritik akım yoğunluğu ve fiziksel özelliklerinde değişmelere sebep olabilmektedir. Bunun en önemli nedeni YBCO malzeme içerisindeki iletim düzlemi olarak bilinen CuO<sub>2</sub> düzlemlerindeki oksijenlerin sistemin yapısını bozması ya da daha iyi duruma getirmesidir.

Katkılanan veya yer değiştirilen malzeme sadece kritik sıcaklık değerine etki etmediği diğer parametreleri de etkilediği yapılan çalışmalar sonucu kesinlik kazanmıştır. Yapılan çalışmalarda Lu katkısının, itriyumdan eksiltilerek sistem içerisine katkılanması ile ( $Y_{1-x}Lu_xBa_2Cu_3O_{7-y} x=0,5$ ) farklı sinterleme sıcaklıklarında kritik sıcaklık değerinin ve kritik akım yoğunluğunun farklı yönlerde değiştiğini görmek mümkündür. Lu yer değiştirmesi, malzemenin kritik sıcaklığına iyi yönde etki etmemiştir. Fakat kritik akım yoğunluğu ( $J_c$ ) değerini, sinterleme sıcaklığındaki değişim ile artırmıştır (Uysal ve ark., 2014).

YBCO sistemi üzerine yapılan bir diğer çalışmalardan biri ise boron katkılanması sonucunda, malzemenin kritik sıcaklık ve kritik akım yoğunluğu değerleri incelenmiştir. Sonuçlar incelendiğinde  $T_c'$  nin katkılama miktarı arttıkça azaldığı buna paralel olarak aynı şekilde  $J_c'$  nin de azaldığı gözlemlenmiştir (Margiani ve ark., 2010).

### 3.4 YBCO Sistemi Üzerine Sn Katkısı ve Etkileri

YBCO malzeme üzerine yapılan Sn katkılama çalışmaları genellikle yer değiştirme ya da ağırlıkça yapılmıştır. Yer değiştirme çalışmalarında itriyum, baryum ve bakırdan eksiltmeler yapılarak eklenmiştir. Bu çalışmaların bir çoğu sisteme olumlu yönde etki etmiş fakat bazıları ise olumsuz yönde etki etmiştir.

Yapılan bakır ile yer değiştirme çalışmalarında kritik sıcaklık değeri için pek olumlu sonuç alınmamıştır. Bunun sebebi genellikle bakır atomlarının CuO<sub>2</sub> düzlemi arasına yerleşmesi ve iletim bandının yapısını bozmasındandır. YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3-x</sub>Sn<sub>x</sub>O<sub>7-y</sub> sisteminde yapılan çalışmada (x=0,00 ile x=0,06 arasında), kritik sıcaklık değeri katkılama oranı arttıkça azalmıştır. Ayrıca çalışmada Sn katkılamanın YBCO sistemi örgü parametreleri (*a, b ve c eksenleri*) ile doğrudan bağlantılı olduğu açıkça gözlemlenmiştir (Feng ve ark., 1999).

YBCO film üzerinde yapılan bir başka Sn nano parçacık katkısının incelenmesi çalışmasında ise katkısız ve Sn katkılı YBCO filmlerin kritik akım yoğunlukları karşılaştırılmıştır. Çalışmada malzeme üzerine molar ağırlığınca yüzden on Sn katkılanmış ve sonuçları incelenmiştir. Kritik akım yoğunluğu incelemeleri farklı şiddette manyetik alan içerisinde yapılmış ve sonucunda Sn katkılı örneğin, saf örneğe göre kritik akım yoğunluğunun daha yüksek olduğu görülmüştür (Choi ve ark., 2012).

Sn katkılama işleminin kritik akım yoğunluğunu araştırmak amacıyla yapılan bir diğer çalışmada ise yine molar ağırlığınca yüzde iki ve yüzde beş oranında katkılama yapılmış ve bunun sonucunda katkılı örneklerin kritik akım yoğunluğunun, saf örneğe göre daha yüksek olduğu görülmüştür (Miyanaga ve ark., 2009).

YBCO sistemi üzerinde yapılan bu çalışmalar incelendiğinde, Sn katkısının sistemin süperiletken özelliklerini geliştirebileceği açıkça görülebilir. Katkılamanın nano-parçacık olması ise diğer Sn katkılamalarına göre yapının daha az bozulduğunu göstermektedir. Çünkü nano-katkı, YBCO sistemi içerisindeki iletim bandı olan CuO<sub>2</sub> düzlemine, diğer katkılara göre daha az etki eder ve daha düzenli hale getirir. Bundan dolayı sistemin önemli parametreleri olan kritik sıcak, kritik akım yoğunluğu gibi parametrelerini olumlu yönde geliştirir.

Katkılama çalışmalarının ve malzemenin hazırlanma yöntemlerinin YBCO sistemi üzerinde etkisi büyüktür. Çünkü oldukça hassas bir yapıya sahip olan bu sistem için oksijen değeri oldukça önemli rol oynar. Yapılan katkılama miktarı sistemin yapısını değiştirir ve tetragonal yapıya geçmesine sebep olabilir. Bunun sonucunda sistem süperiletken durumunu kaybeder. Katıhal reaksiyon yöntemi ile hazırlanan saf YBCO ve Sn katkılanan YBCO yapısının, hazırlanma sürecinde karıştırma, kalsinasyon sıcaklığı, kalsinasyon süresi, sinterleme sıcaklıkları ve süreleri, malzemenin süperiletkenlik durumunu değiştirebilir. Eğer karıştırma işlemi yeteri kadar olmaz ise malzemenin bileşenleri homojen olarak karışmazlar ve bunun sonucunda örnek süperiletken durumda olmaz. Sinterleme sıcaklıkları ise çok yüksek olduğunda sistemde erimeler meydana gelebilir. Ayrıca katkılanan Sn' nin saflığı önemli bir ölçü teşkil eder. Saflık yüzdesi düştükçe, sistem içerisinde ki safsızlıkların artacağından dolayı, örnekte safsızlıklar artar ve süperiletken durumdan çıkmasına neden olabilir.

YBCO sistemlerinde incelenen diğer bir nicelik olan örgü parametreleri incelenmiştir. Sn katkısı yapılan YBCO sistemlerde örgü parametreleri olan a ve b eksenlerinin c eksenine oranla daha hassas olduğu gözlemlenmiştir. A ve b eksenlerinin daha hassas olması demek ise yapının süperiletkenlik durumunun daha kolay olarak değişebileceği anlamına gelir. Aslında c ekseninin değişmesi YBCO sistemini süperiletken durumdan daha kolay çıkaracağı için a ve b eksenlerinde ki değişme YBCO yapısına olumlu yönde etki etmiştir (Feng ve ark., 1999). Y-123 yapısına ait kristal yapı ve örgü parametreleri Şekil 3.5' te gösterilmiştir.



Şekil 3.5 Y-123 yapısının örgü parametreleri ve kristal yapısı (wnm, b.t)

### BÖLÜM DÖRT MATERYAL VE METOD

#### 4.1 Katıhal Reaksiyon Yöntemi

Katihal reaksiyon yönteminde, ilk olarak belirlenen stokiyometrik oranlarda bir araya getirilen saf bileşikler agat havan kullanılarak örnek tamamen homojen bir şekilde karışana kadar uzun bir süre boyunca öğütülür. Elde edilen homojen karışım ortalama olarak belirlenen 600-950 °C' de firinlama işlemine sokulur. Bu firinlama işlemine kalsinasyon denir ve bu işlem, toz halde bulunan karışımın ilk termokimyasal işlemidir. Kalsinasyon işlemi süresince toz karışım içerisinde bulunan karbondioksit, oksit ve yabancı maddeler ayrılırlar. Kalsinasyon ve karıştırma islemleri birkaç defa tekrar edilebilir. Kalsinasyon islemi sonunda örnekler tekrar öğütülerek uygun basınç altında pellet haline getirilirler. Pellet haline gelen örnekler uygun sıcaklık aralığında (ortalama 600-950 °C arasında değişen) tekrar fırına koyulur ve belirli süre sinterizasyon (1sıtma) yapılır. Bu işleme ise sinterleme işlemi denir. Sinterleme işlemi örneğin erime sıcaklığının altındaki bir sıcaklıkta yapılır. Sinterleme süreleri ise hazırlanacak süperiletken malzemeye göre değişiklik gösterebilir. Ayrıca sinterleme işlemi yapılmasının sebebi süperiletken fazı elde etmek, kristal yapı içerisindeki kusurları ortadan kaldırmak ve bileşimdeki atomlar arasındaki bağların daha kuvvetli olmasını sağlamaktır.

Katıhal reaksiyon yönteminde kullanılan agat havan ve firin türü hazırlanacak süperiletken örneğe göre değişebilir. Agat havan ile öğütülen karışımı daha homojen hale getirebilmek için bilyeli öğütücü kullanılmaktadır. Fırin ise örneğin hassaslık durumuna göre veya oksitlenme durumuna göre değişiklik gösterebilir. Kül firin yerine oksitlenmeyi önlemek amacıyla gaz ortamında tüp firinlar kullanılmaktadır.

### 4.2 YBa2Cu3O7-y + % ağ. SnO<sub>2</sub> Bileşiğinin Hazırlanması

YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub>+ % SnO<sub>2</sub> (% 0,00, 0,05, 0,10, 0,15, 0,20) yapısı, geleneksel katıhal reaksiyon yöntemi ile hazırlanmıştır. Bileşiği oluşturan oksit ve karbonat bileşikleri,

Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaCO<sub>3</sub>, CuO ve SnO<sub>2</sub> (saflık oranları %99,99) tozları yapıdaki molar oranlarına göre hesaplanarak agat havanda karıştırılmıştır. Şekil 4.1' de agat havan malzeme gösterilmiş ve Tablo 4.1' de başlangıç karışımını hazırlamak için kullanılan kimyasal malzemelerin moleküler ağırlıkları ve saflık oranları verilmiştir.



Şekil 4.1 Agat havan

| Bileşik                       | Saflık derecesi (%) | Molekül ağırlığı (g/mol) |
|-------------------------------|---------------------|--------------------------|
| Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 99,99%              | 225,81                   |
| BaCO <sub>3</sub>             | 99,99%              | 197,35                   |
| CuO                           | 99,99%              | 79,54                    |
| SnO <sub>2</sub>              | 99,99%              | 150,71                   |

Tablo 4.1 Başlangıç karışımını oluşturan malzemelerin atom ağırlıkları ve saflık yüzdeleri

Ağırlıkça katkılanan SnO<sub>2</sub> nano parçacıkları ve örneği oluşturan diğer malzemeler hesaplanarak hassas terazide tartılmıştır. Agat havanda öğütme işleminden sonra örnekler saf ve katkı oranlarına göre sırasıyla SnO, Sn1, Sn2, Sn3 ve Sn4 olarak isimlendirilmiştir. Daha sonra örneklerin her biri alümina kaplar içerisine konularak 930 °C' de 5 saat boyunca kül fırın içerisinde kalsinasyona bırakılmıştır. Kalsinasyon işlemi sonrasında örnekler belirli süre agat havanda tekrar karıştırılmış ardından 930 °C' de 25 saat boyunca ikinci kez kalsinasyona bırakılmıştır. İkinci kalsinasyon işlemi de bittikten sonra kül fırından çıkarılan örnekler tekrar karıştırılmıştır. Şekil 4.2' de kül fırın gösterilmiştir.



Şekil 4.2 Kül fırın

Karıştırma işlemi bittikten sonra örneklerin her biri 900 MPa basınç altında pellet haline getirilmiştir. Pellet haline getirilen örnekler son işlem olan sinterleme işlemine sokulmuştur. Sinterleme işlemi 950 °C' de ve 10 saat süre boyunca gerçekleşmiştir. Ayrıca sinterleme ve kalsınasyon işlemlerinde, fırının belirlenen sıcaklıklara çıkması iki saatlik ayrı bir zaman diliminde gerçekleşmiştir. Bu zaman içerisinde örnekler fırın içerisinde kalmıştır. Tablo 4.2' de örneklere uygulanan ısıl işlemler verilmiştir.

| 1 uolo 4.2 Ollickici uzelilie uvgulululi isli işleliliel | Tablo 4.2 | Örnekler | üzerine | uygulanan | ısıl i | şlemler |
|--|-----------|----------|---------|-----------|--------|---------|
|--|-----------|----------|---------|-----------|--------|---------|

| Program         | Sıcaklık | Süre    |
|-----------------|----------|---------|
| I. Kalsinasyon  | 930 °C   | 5 saat  |
| II. Kalsinasyon | 930 °C   | 25 saat |
| Sinterizasyon   | 950 °C   | 10 saat |

### BÖLÜM BEŞ DENEYSEL SONUÇLAR

#### 5.1 AC Manyetik Alınganlık Sonuçları

Süperiletkenlerin tanecikler arası, tanecikler içi ve karakterizasyonu için yapılan yaygın bir ölçüm tekniğidir. AC alınganlık ölçümü sonuçlarında faz içi ( $\mathcal{X}'$ ) ve faz dışı ( $\mathcal{X}''$ ) olarak belirlenen iki bileşen vardır. Faz içi (gerçek) bileşeni, süperiletken örnek sıcaklığı T<sub>c</sub>' nin altına düşürüldüğünde belirgin bir şekilde düşüş gösterir ve yalnızca taneciklerin kendine özgü olan özelliklerine karşılık gelir. Faz dışı (sanal) bileşen ise sıcaklık T<sub>c</sub>' nin altına düşürüldüğünde genel olarak bir pik şeklinde gözlenir. Bundan dolayı gerçek bileşen süperiletkene etki eden akım miktarı ile, sanal bileşen ise ac kayıpları ile ilişkilidir.

AC manyetik alınganlık sonuçları, manyetik alınganlık cihazı kullanılarak, sabit frekans değerinde (1000 Hz) ve farklı şiddette ac alanlar (0,25, 0,5, 1, 2 Oe) uygulanarak alınmıştır.

 $\mathcal{X}'$ - T eğrisinde diyamanyetik geçiş sıcaklıkları ( $T_c^{on}$ ) sırasıyla 95 K, 96 K, 100 K, 91 K ve 93 K olarak gözlemlenmiştir. Burada saf örneğe ait kritik sıcaklık değeri 95 K olarak ölçülmüş ve SnO<sub>2</sub> nano-parçacıkların katkılama oranı arttıkça kritik sıcaklık değeri Sn2 örneğine kadar 100 K' e ulaşmıştır. Katkılama oranı daha da arttıkça kritik sıcaklık değeri düşmüştür. Buradan sonuçla, belirli orana kadar yapılan SnO<sub>2</sub> nano katkısının kritik sıcaklık değerini iyileştirdiği gözlenir.

Diğer bir yandan sanal bileşendeki tam akı nüfuzunu temsil eden kayıp pik sıcaklıkları  $T_p$  değerleri, uygulanan manyetik alan şiddeti arttıkça azalma göstermiştir. Bu pike ait şiddet değeri diyamanyetik geçiş sırasındaki yani süperiletken duruma geçiş sırasındaki tanecikler arasında olan bölgede oluşan enerji kaybı ile orantılıdır ve kayıp bileşeni olarak isimlendirilir. Tablo 5.1' de süperiletken örneklere ait  $T_c^{on}$  ve  $T_p$  değerleri verilmiştir.

| Örnak  | $T^{on}(K)$                   | $T_{p}(K)$ |          |          |           |
|--|-------------------------------|------------|----------|----------|-----------|
| $\mathbf{OTHEK}  \mathbf{I}_{c}  (\mathbf{A})$ | $\mathbf{I}_{c}$ ( <b>K</b> ) | 20 (A/m)   | 40 (A/m) | 80 (A/m) | 160 (A/m) |
| Sn0  | 95,811                        | 93,582     | 93,378   | 92,731   | 91,723    |
| Sn1  | 96,946                        | 95,679     | 95,399   | 94,714   | 94,17     |
| Sn2  | 100,678                       | 98,835     | 98,711   | 98,613   | 97,871    |
| Sn3  | 91,186                        | 86,877     | 85,213   | 83,285   | 84,389    |
| Sn4  | 93,358                        | 77,719     | 76,823   | 78,202   | 77,213    |

Tablo 5.1 Sn0, Sn1, Sn2, Sn3 ve Sn4 örneklerine ait  $T_c^{on}$  ve  $T_p$  değerleri

Örneklere ait  $\mathcal{X}', \mathcal{X}''(a.u) - T(K)$  grafikleri incelendiğinde, Sn0, Sn1 ve Sn2 örneklerine ait eğrilerde keskin bir düşüş gözlenmektedir. Bu gerçek grafiğe ait olan keskin bir düşüş gözlenen  $\mathcal{X}'$  eğrisi bize tanecikler arasında güçlü bir bağlanmanın olduğunu belirtir. Şekil 5.1-5.5' te gerçek,sanal-kritik sıcaklık grafikleri verilmiştir.



Şekil 5.1 Sn0 (YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> + % 0 SnO<sub>2</sub>) örneğine ait manyetik süseptibilite-sıcaklık eğrisi



Şekil 5.2 Sn1 (YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> + % 0.5 SnO<sub>2</sub>) örneğine ait manyetik süseptibilite-sıcaklık eğrisi



Şekil 5.3 Sn2 (YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> + % 1 SnO<sub>2</sub>) örneğine ait manyetik süseptibilite-sıcaklık eğrisi



Şekil 5.4 Sn3 (YBa2Cu3O7-y + % 1.5 SnO2) örneğine ait manyetik süseptibilite-sıcaklık eğrisi



Şekil 5.5 Sn4 (YBa2Cu3O7-y + % 2 SnO2) örneğine ait manyetik süseptibilite-sıcaklık eğrisi

### 5.2 XRD Ölçüm Sonuçları

YBCO süperiletken bileşiğine ait safsızlık, süperiletkenlik özelliklerini ve ortorombik yapıda olduğunu incelemek için x-ışını toz kırınım deseni (XRD) elde edilmiştir. Örneklere ait x-ışını toz kırınım desenleri,  $2\theta = 3 - 60^{\circ}$  arasında  $CuK_{\alpha}$  radyasyonu ile incelenmiştir. XRD sonuçları, X-Powder ve Search Match programları kullanılarak pikler belirlenmiştir. Şekil 5.6' da örneklere ait x-ışını toz kırınım deseni verilmiştir.

XRD desenleri incelendiğinde YBCO yapısına ait karakteristik pikler olan (103), (006), (213), (200) ve (116) pikleri gözlemlenmiştir. Bu piklerin sistem içerisinde baskın ve belirgin bir şekilde gözlenmesi yapının ortorombik olduğunu gösterir. Ortorombik yapıda olan YBCO bileşiği ise süperiletken özellik sergiler. XRD desenine göre Sn3 ve Sn4 örneklerinde  $2\theta = 30 - 31^{\circ}$  arasında kalayın varlığı görülmüştür. Sn1 ve Sn2 örneklerinde ise Sn' nin varlığına rastlanmamıştır. Ayrıca Sn2, Sn3 ve Sn4 örneklerinde  $2\theta = 38^{\circ}$  de CuO fazına ait pik görülmüştür.

X-ışını toz kırınım desenlerinden alınan sonuçlar ile örgü parametreleri belirlenmiştir. Örgü parametreleri yapının ortorombik olduğunu bir kez daha gösterir. Ayrıca daha öncelerden bir grup çalışmacı tarafından ICSD veritabanını kullanarak oksijen içeriğine (y) karşı c-ekseninin eğrisi oluşturulmuş ve buradan çıkarılan hesaplamalar ile oksijen içeriğini matematiksel olarak formül elde edilmiştir (Benzi ve ark., 2004). Bu formül;

$$y = 75,250 - 5,856c \tag{5.1}$$

ifadesi ile verilmektedir. Burada y değeri oksijen içeriğini, *c* ise *c-ekseni* değerini belirtir. Tablo 5.3' te örneklere ait örgü parametreleri ve oksijen içeriği verilmiştir.



Şekil 5.6 Örneklere ait x-ışını toz kırımın deseni (XRD)

| Örnaldar    | Örgü Parametro                 |        |              | eleri        | 11     |
|-------------|--------------------------------|--------|--------------|--------------|--------|
| Ornekier    | $I_c$ (K) $\underline{\qquad}$ | a (Å)  | <b>b</b> (Å) | <i>c</i> (Å) | — y    |
| 0,00 (wt.%) | 95,811                         | 3,8206 | 3,886        | 11,6805      | 6,849  |
| 0,05 (wt.%) | 96,946                         | 3,8243 | 3,8862       | 11,667       | 6,9281 |
| 0,10 (wt.%) | 100,678                        | 3,8231 | 3,8864       | 11,6807      | 6,8479 |
| 0,15 (wt.%) | 91,186                         | 3,8235 | 3,8907       | 11,6834      | 6,8321 |
| 0,20 (wt.%) | 93,358                         | 3,8235 | 3,8907       | 11,6834      | 6,8321 |
|             |                                |        |              |              |        |

Tablo 5.3 Örneklere ait örgü parametreleri (a,b ve c eksenleri) ve oksijen içerikleri

Örneklerin oksijen içeriğinin 6,80 ile 6,95 arasında çıkması, hazırlanan YBCO örneklerinin ortorombik olduğunu göstermektedir. Oksijen içeriği 6,50' den küçük olduğunda ise sistem tetragonal yapıda olur. Tetragonal yapıdaki sistemin süperiletkenlik özelliği yoktur. Y. Thimont ve arkadaşları yaptıkları çalışmada oksijen içeriği  $y = 6,69 \pm 0,05$  olan YBCO örneği için en yüksek T<sub>c</sub> değerini gözlemlemiştir (Thimiont ve ark., 2010).

### 5.3 SEM Sonuçları

Yüksek sıcaklık süperiletkenleri tanecikli yapıdan oluşmaktadır ve bu tanecikler birbirlerine zayıf bir şekilde bağlanmışlarıdır. Bu zayıf bağlanmanın sebepleri boşluklar, oksijen eksikliği, küçük tanecik sınırlarındaki düzgün olmayan yönelimlerdir (Salamati ve Kamali, 2004).

Örneklere ait taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri sırasıyla Şekil 5.7 -5.11' de verilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde Sn0, Sn1 ve Sn2 örneklerinin homojen ve katmanlı bir şekilde olduğu görülmektedir. Saf (katkısız) örneğe ait SEM görüntüsünde kısmi boşluklar görülmektedir. SnO<sub>2</sub> nano-parçacık katkı oranının artmasıyla birlikte örnek daha sıkı yani boşluksuz hale gelmiştir. Fakat Sn3 ve Sn4 örneklerine bakıldığında katkının artmasına ve yapının sıkılaşmasına rağmen yüzeyde erimeler gözlenmiştir. Tanecikler arası boşlukların Sn katkısıyla azaldığı açık bir şekilde görülmektedir. Ayrıca örnekler üzerinde gözlenen beyaz kar tanesi şeklindeki yapıların ise safsızlıktan kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 5.7 Sn0 örneğine ait SEM görüntüsü



Şekil 5.8 Sn1 örneğine ait SEM görüntüsü



Şekil 5.9 Sn2 örneğine ait SEM görüntüsü



Şekil 5.10 Sn3 örneğine ait SEM görüntüsü



Şekil 5.11 Sn4 örneğine ait SEM görüntüsü

### 5.4 Yoğunluk Ölçümleri

Farklı oranlarda katkılanan  $SnO_2$  nano-parçacıklarının yoğunluk ölçümleri Arşimet prensibine göre, saf su içerisinde ve hava ortamındaki ağırlıklarının farklarına göre hesaplandı. Bu yöntemde örneklerin yoğunluğunu hesaplamada kullanılan ifade;

$$\rho = \frac{W(h)[\rho(s) - \rho(h)]}{99,889[W(s) - W(h)]} + \rho(h)\rho(h) = 0,0012 \ g/cm^3$$
(5.2)

şeklindedir. Bu ifade de kullanılan  $\rho(s)$ ,  $\rho(h)$ , W(s), W(h) terimleri sırasıyla su yoğunluğu, hava yoğunluğu, su içerisinde ki ağırlığı ve hava ortamındaki ağırlığıdır. Yoğunluk ölçümleri sırasıyla saf ve katkılı örnekler için tablo 5.4' te verilmiştir.

| Örnekler      | Yoğunluk(g/cm <sup>3</sup> ) |
|---------------|------------------------------|
| A(x=%0  wt)   | 5,86633                      |
| B(x= %0,5 wt) | 5,82351                      |
| C(x= %1 wt)   | 5,69967                      |
| D(x= %1,5 wt) | 5,67880                      |
| E(x=%2  wt)   | 5,90693                      |

Tablo 5.4 Örneklere ait yoğunluk ölçümleri (Arşimet prensibine göre)

Örneklerin boyutsal olarak hesaplanması ise Arşimet prensibine göre ölçümlerden farklılık göstermektedir. Teorik hesaplar de yoğunlukların daha küçük oldukları gözlemlenmektedir. Katkılama oranı arttıkça Sn3 örneğine kadar örneklerin yoğunlukları artmaktadır. Sn4 örneğin de ise tekrar azalmaktadır. Sonuçları değerlendirdiğimizde kritik sıcaklık ile bağlantı kuracak olursak eğer Sn0, Sn1, Sn2 örneklerinde kritik sıcaklık değerleri yükselmiş aynı şekilde paralel olarak bu örneklerin yoğunlukları da artmıştır. Fakat Sn3 örneğinde yoğunluk artmasına rağmen kritik sıcaklıkta düşme olmuştur. Bunun nedeni ise SEM görüntülerinden anlaşılacağı şekilde örnekler de erime meydana gelmesidir. Örneklere ait teorik yoğunluk hesaplamaları Tablo 5.5' te verilmiştir. Ayrıca katkılama oranına karşı yoğunluk ölçüm grafiği Şekil 5.12' de gösterilmiştir.

| Sample      | ρ (g/cm <sup>3</sup> ) |
|-------------|------------------------|
| 0,00 (% wt) | 4,8322                 |
| 0,05 (%wt)  | 5,1943                 |
| 0,10 (%wt)  | 5,4143                 |
| 0,15 (%wt)  | 5,8397                 |
| 0,20 (% wt) | 5,4645                 |

Tablo 5.5Örneklerin yoğunluk ölçümleri



Şekil 5.12 Örneklerin katkılama oranına karşı yoğunluk grafiği

Yoğunluk ve gözeneklilik hesabı, teorik yoğunluğu 6,357 g/cm<sup>3</sup> olan YBCO sistemine göre hesaplanmıştır (Gönül ve ark., 2011). Katkılama oranına karşı gözeneklilik grafiği incelendiğinde Sn4 örneğine kadar gözenekliliğin azaldığı görülmektedir. Buna paralel olarak  $T_c$  değeri de Sn3 örneğine kadar artış göstermiştir. Fakat en düşük gözenekliliğin Sn4 örneğinde olmasına rağmen  $T_c$  değerinin en küçük değeri bu örnekte gözlemlenir. Bunun nedeninin örnekte oluşan yanmalar yüzünden oluştuğunu düşünmekteyiz. Yoğunluk ölçümlerinin yapılan çalışmalarda ortalama 5,60 ile 5,90 arasında olduğu gözlemlenmiştir (Gönül B. ve ark., 2011). Sn katkılı ve saf YBCO örneklerimizi incelediğimizde ise yoğunlukların

daha küçük olduğu görülmektedir. Örneklere ait katkılama oranına karşı gözeneklilik grafiği şekil 5.13' te verilmiştir.



Şekil 5.13 Örneklere ait katkılama oranına karşı gözeneklilik grafiği

### BÖLÜM ALTI SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> süperiletken bileşiğine yüzde olarak ağırlıkça SnO<sub>2</sub> nano-parçacığı katkılanmasının, bileşiğin yapısal ve manyetik özelliklerine etkileri incelenmiştir. YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub>+ % ağ. SnO<sub>2</sub> bileşiği geleneksel katıhal reaksiyon yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır. Bileşiğin yapısal ve manyetik özelliklerini incelemek amacıyla XRD, SEM, ac manyetik alınganlık ve yoğunluk ölçümleri yapılmıştır.

AC manyetik alınganlık ölçümlerinden yararlanılarak katkısız ve SnO<sub>2</sub> nanoparçacık katkılı örneklerin kritik sıcaklıkları T<sub>c</sub> (geçiş sıcaklığı) ve T<sub>p</sub> pik sıcaklıkları hesaplanmıştır. Kritik sıcaklık değerleri ile T<sub>p</sub> sıcaklık değerlerine bakıldığında SnO<sub>2</sub> nano katkısının Sn1 ve Sn2 örneklerinde artış olduğu ve katkının bu orana kadar yapıya olumlu yönde etki ettiği belirlenmiştir. Katkılama oranını artırdıkça kritik sıcaklık değerinde düşme gözlenmiştir. Katkısız örnek için kritik sıcaklık değeri 95 K bulunmuş ve bu değer ac manyetik ölçüm cihazının kalibre ayarından dolayı  $\mp$ 1 K lik bir farklılık gösterebilir. Sn2 (% 0,10) katkılı örneği için kritik sıcaklık değeri 100 K olarak ölçülmüştür. Bu katkı miktarı yapının kritik sıcaklık değeri için optimum değerdir.

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntülerinde ise SnO<sub>2</sub> nano-parçacık eklenmesi yapının, (en iyi sonuçlara sahip olan Sn1 ve Sn2 katkılı örneklerinde) sıkılaşmasına yani tanecikler arasındaki boşlukların azalmasına ve iyileşmesine sebep olmuştur. Diğer katkılı Sn3 ve Sn4 örneklerinde ise yapı üzerinde erimeler görülmüş bunun sebebinin katkı oranının artması olduğu düşünülmüştür.

Örneklerin XRD sonuçların da YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> bileşiğinin, katkısız ve katkılı örnekleri için X-Powder ve Search Match programları kullanılarak karakteristik ortorombik pikleri belirlenmiştir. Bu sonuçlar kullanılarak bileşiğin oksijen içeriği hesaplanmış ve grafiği çizilmiştir. Sn1 ve Sn2 katkılı örneklerinde Sn yapısına rastlanmazken, Sn3 ve Sn4 örneklerinde Sn yapısının varlığı tespit edilmiştir. CuO fazına ait pike ise Sn2, Sn3 ve Sn4 örneklerinde görülmüştür.

Süperiletken YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> bileşiğinin katkısız ve katkılı örneklerinin yoğunluk ölçümleri Arşimet prensibine göre yapılmıştır. Yani saf su içerisinde ve hava ortamındaki ağırlıklarının farklarına göre hesaplanmıştır. En yüksek yoğunluğa sahip olan Sn4 (% 0,20) katkılı örneğidir. Örneklerin yoğunluk hesaplarının yapılması ise örneklere ait gözenekliliğin incelenmesi ve bunun kritik sıcaklık, akım yoğunluğu değerleri ile karşılaştırılması açısından önemlidir. Ayrıca gözenekliliğin hesaplanması örneğim mekanik özellikleri ve sertliği hakkında yorum yapmamızı sağlar.

Nano katkının süperiletkenlik çalışmalarındaki rolü oldukça büyüktür. Çünkü nano malzemenin alan-hacim oranının yüksek olması, diğer nano olmayan oksit veya elementlere göre daha avantajlıdır. Örneğin mikroseviyede gözlenmeyen katalik özellik nano seviyede ortaya çıkmaktadır. Nano parçacıkların süperiletken içerisine katkılanması, süperiletken kristal yapı içerisindeki örgü parametrelerinin iyilesmesi olarak düşünülür. Diğer bir yandan süperiletken malzemenin içerisine katkılanan nano SnO<sub>2</sub> parçacıkları, süperiletken malzeme içerisinde katalizör olarak görev yapabilir. Bunun sonucunda süperiletken malzemenin oluşması için gerekli olan reaksiyon sıcaklığı düşer. Reaksiyon sıcaklığının düşmesi yapıda ki erimelerin önüne geçeceği için süperiletken malzemenin manyetik ve mekanik özellikleri üzerinde iyileştirme sağlayacaktır. Pozitif katalizör olarak süperiletken yapının içerisine katkılanan nano parçacıkların reaksiyonun hızına etkisi olur. Süperiletken YBCO yapısı ele alındığında reaksiyon hızının artması yapının yararına olacaktır. Çünkü YBCO süperiletken yapısının önemli bir parametresi olan oksijen içeriği, yapının süperiletken faz yani ortorombik yapıda olmasını sağlar. Oksijen içeriğinin düşük yada optimum değerden çok fazla olması ise yapıyı tetragonal yapı haline dönüştürür. Bunun sonucunda ise Y123 yapısı süperiletken durumdan yalıtkan duruma geçer. Nano parçacığın katalizör olarak görev yapması ve reaksiyon hızını artırması ile Y123 yapısının oksijen içeriği azalmaz ve bu sayede yapının kritik sıcaklık ve diğer manyetik özelliklerini geliştirebiliriz. Ayrıca yapılan bir çok

44

çalışma sonucu, nano Sn parçacıklarının Y123 süperiletken yapısı içine katkılanması kritik akım yoğunluğunu önemli ölçüde iyileştirmiştir. Nano parçacıkların, süperiletken yapı içerisinde daha homojen bir şekilde karışmasından dolayı son yıllar da katkılama ve yer değiştirme çalışmaları nano malzemeler ile yapılmaktadır.

Miyagana ve ark.yaptığı çalışmalar sonucunda Sn katkılanan YBCO sistem de Sn katkılı örneklerin saf örneklere oranla kritik akım yoğunluğunun daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Aynı şekilde Choi ve ark. YBCO sistem üzerine Sn katkılı deneysel çalışmalarında da bu sonuçlar gözlemlenmiştir. Katkılanan Sn ile kritik sıcaklıklarda önemli değişmeler olmasa da örgü parametrelerinde iyileştirmeler oluşturmuştur. Bu çalışma gruplarının yaptığı deneysel çalışmalarda katkı maddesinin nano olmadığından dolayı mazleme içerisinde homojenlik oranı düşük olabileceğinden, kritik sıcaklığa etki etmemiş olabilir. Bizim çalışmamızda ise Sn nano parçacıkları katkıladığımız için parça içerisine daha homojen karışmış olması ve kristal yapı içerisinde daha kolay girmesi düşünülebilir.

Bu çalışma, ölçümlerin sonuçları değerlendirildiğinde SnO<sub>2</sub> nano katkısının belirli orana kadar YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> bileşiğinin yapısını iyileştirdiği ve geliştirdiği, belirli orandan sonra ise bileşiğin yapısında bozulmaya yok açtığı görülmüştür. Y. Masuda ve arkadaşkarının Y123 sistemine Sn nano parçacığı katkılama çalışmasında, nano parçacıkların boyutu 15-20 nm civarındadır. Bu katkılama kritik sıcaklık değerinde çok küçük değişmeler göstermiştir. Çalışmamızda katkılanan nano SnO<sub>2</sub> katkısının boyutu 100 nm' den büyüktür. SnO<sub>2</sub> nano katkısının YBCO sistemler için önemli bir katkı maddesi olduğu ve farklı hazırlama yöntemleri, daha küçük nano boyutta yapılan katkılamalar ile daha iyi sonuçlar alınabileceğini göstermiştir.

### KAYNAKLAR

- Abd-Shukor, R. (2009). *High temperature superconductors: Materials, Mechanisms and Applications*. Malaysia: Academy of Sciences.
- Abrikosov, A. A. (1957). On the magnetic properties of superconductors of the second group. Soviet Physics Journal of Experimental and Theoretical Physics,51174.
- Aliabadi, A., Farshchi, Y. A.ve Akhavan, M. (2009). A new Y-based HTSC with Tc above 100 K. *Physica C: Superconductivity* 469, 22.
- Akyüz, G. B., Kocabaş, K., Yıldız, A., Özyüzer, L. ve Çiftçioğlu, M. (2011). The effects of Sb substitution on structural properties in YBa2Cu3O7 superconductors. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 24(8), 2189-2201.

Askerzade, İ. (2005). Süperiletkenlik fiziğine giriş. Ankara: Gazi Kitabevi.

- Barnard, B. D. (1967). *Elements of X-ray diffraction* (3. Baskı). London: Addison-Wesley Publishing Company Inc.
- Bean, C. P. (1962). Magnetization of hard superconductors. *Physical Review Letters*, 8, 250.
- Bednorz, J. G. ve Müller, K. A. (1986). Possible high T<sub>c</sub> superconductivity in the Ba–La–Cu–O system. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, 64, 189-193.
- Benzi, P., Bottizzo, E. ve Rizzi, N. (2004). Oxygen determination from cell dimensions in YBCO superconductors. *Journal of Crystal Growth*, 269(2), 625-629.

- Bilgili, O., Selamet, Y. ve Kocabaş, K. (2008). Effects of Li substitution in Bi-2223 superconductors. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* 21, 439-449.
- Bordet, P., Chaillout, C., Chenavas, J., Hodeau, J. L., Marezio, M., Karpinski, J. ve ark. (1988). Structure determination of the new high-temperature superconductor Y<sub>2</sub>Ba<sub>4</sub>Cu<sub>7</sub>O<sub>14+x</sub>. *Nature*, 33 (6183), 596-598.
- *Chemistrytestbookcrawl* (b.t). 9 Temmuz 2015, http://chemistrytextbookcrawl.blogspot.com.tr/2012/08/perovskite-structure.html
- Choi, S. M., Shin, G. M. ve Yoo, S. I. (2013). Flux pinning characteristics of Sndoped YBCO film by the MOD process. *Physica C: Superconductivity*, 485, 154-159.
- Ekicibil, A., Coşkun, A., Özçelik, B. ve Kiymaç, K. (2005). The effect of Gd concentration on the physical and magnetic properties of Bi<sub>1,7</sub>Pb<sub>0,3-x</sub>Gd<sub>x</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>3</sub>Cu<sub>4</sub>O<sub>12+y</sub> superconductors. *Journal of Low Temperature Physics*, *140*(1-2), 105-117.
- Feng, J., Yeung, K. K., Wong, K. W., Fu, E. C. ve Lam, C. C. (2000). Powder XRD investigation of crystal structure modification effects on superconductivity in the Sn-doped YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3-x</sub>Sn<sub>x</sub>O<sub>7-y</sub> systems. *Superconductor Science and Technology*, *13*(2), 215.
- Kocabaş, K., Bilgili, O. ve Yaşar, N. (2009). The effect of sintering temperature of the Bi<sub>1,7</sub>Pb<sub>0,2</sub>Sb<sub>0,1</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 22, 643-650.
- Kocabaş, K., Özkan, O., Bilgili, O., Kadıoglu, Y. ve Yılmaz, H. (2010). The effects of Mg substitution in Bi–2223 superconductors. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 23, 1485-1492.

- Lee, S. H. ve Choi, Y. (2009). Effect of oxide dopants on the superconducting properties of YBCO superconductor. *Physica B: Condensed Matter*, 404(5), 734-736.
- Masuda, Y., Teranishi, R., Matsuyama, M., Yamada, K., Kiss, T., Munetoh, S. ve ark. (2012). Flux pinning properties of YBCO films with nano-particles by TFA-MOD method. *Physics Procedia*, 27, 240-243.
- Margiani, N. G., Metskhvarishvili, I. R., Mzhavanadze, I. A., Papunashvili, N. A. ve Zhghamadze, V. V. (2011). Influence of Boron Doping on Transport Properties of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> HTS. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 24(1-2), 279-281.
- Müller, P., Ustinov, A. V. ve Schmidt, V. V. (1997). *The physics of superconductors, introduction to fundamentals and applications*. Germany: Springer.
- Mourachkine, A. (2002). *High temperature superconductivity in cuprates. The nonlinear mechanism and tunneling measurements.* USA: Kluwer Academic.
- Srinivasan, K., George Thomas, C. ve Padaikathan, P. (2011). Fluorine doping effect the new superconducting Y<sub>3</sub>Ba<sub>5</sub>Cu<sub>8</sub>O<sub>y</sub> compound. *Journal of Minerals and Mater Characterization and Engineering*, 10(14), 1277.
- Uysal, E., Ozturk, A., Kutuk, S. ve Çelebi, S. (2014). Effects of Lu doping on the magnetic behavior of YBCO superconductors prepared by MPMG method. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 27(9), 1997-2003.
- Salamati, H. ve Kameli, P. (2004). The effect of Bi-2212 phase on the weak link behavior of Bi-2223 superconductors. *Physica C: Superconductivity*,403(1), 60-66.

- Szalay, A., Bertalan, G., Vajda, I., Kósa, J. ve Enisz, M. (2005). YBCO bulks for preparation of permanent magnets. *Journal of the European Ceramic Society*, 25(12), 2931-2934.
- Suan, M. S. M., Hawari, N. L. B. ve Johan, M. R. (2011, December). Effects of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles on YBCO superconductor prepared using pyrophoric reaction. In *Applied Superconductivity and Electromagnetic Devices (ASEMD)*, 2011 International Conference on (pp. 58-60).
- Tinkham, M. (1976). *Introduction to superconductivity* (2. Bask1). New York: McGraw-Hill Inc.
- Wu, M. K., Ashburn, J. R., Torng, C., Hor, P. H., Meng, R. L., Gao, L. ve ark. (1987). Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure. *Physical Review Letters*, 58(9), 908.
- Wmi (b.t). 9 Temmuz 2015, http://www.wmi.badw.de/research/superconductors.html